



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO – UFERSA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS – PPGCEM

SIMONE CRISTINA FREITAS DE CARVALHO

RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DE CASTANHA DE CAJU
***Anarcadium occidentale L.* COMO ADSORVENTE DE CROMO (VI) EM SOLUÇÃO**
AQUOSA

MOSSORÓ – RN

2021

SIMONE CRISTINA FREITAS DE CARVALHO

**RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DE CASTANHA DE CAJU
Anarcadium occidentale L. COMO ADSORVENTE DE CROMO (VI) EM SOLUÇÃO
AQUOSA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPgCEM, da Universidade Federal Rural do Semiárido, UFERSA, Campus de Mossoró, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de pesquisa: Síntese de nano partículas, biopolímeros e materiais nano estruturados.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Henrique Lima Leite

MOSSORÓ – RN

2021

© 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.

C331r CARVALHO, SIMONE CRISTINA FREITAS DE.
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DE
CASTANHA DE CAJU *Anarcadium occidentale* L. COMO
ADSORVENTE DE CROMO (VI) EM SOLUÇÃO AQUOSA / SIMONE
CRISTINA FREITAS DE CARVALHO. - 2021.
109 f. : il.

Orientador: RICARDO HENRIQUE DE LIMA LEITE.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais, 2021.

1. Cromo hexavalente. 2. Casca de castanha de
caju. 3. Adsorção. I. LEITE, RICARDO HENRIQUE DE
LIMA, orient. II. Título.

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.

SIMONE CRISTINA FREITAS DE CARVALHO

RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DE CASTANHA DE CAJU
Anarcadium occidentale L. COMO ADSORVENTE DE CROMO (VI) EM SOLUÇÃO
AQUOSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPgCEM, da Universidade Federal Rural do Semiárido, UFERSA, Campus de Mossoró, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Aprovada em 31/08/2021.

BANCA EXAMINADORA

RICARDO HENRIQUE DE LIMA LEITE:52264343400

Assinado de forma digital por RICARDO HENRIQUE DE LIMA LEITE:52264343400
Dados: 2021.09.10 20:14:22 -03'00'

Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite – UFERSA

Orientador

Francisco Klebson Gomes dos Santos

Assinado de forma digital por Francisco Klebson Gomes dos Santos
Dados: 2021.09.13 08:18:17 -03'00'

Prof. Dr. Francisco Klebson G. dos Santos – UFERSA

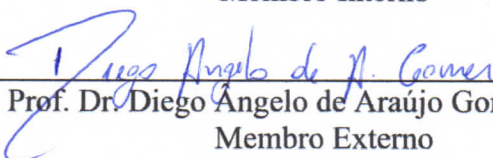
Membro Interno

FRANCISCO WILTON MIRANDA DA SILVA:01782341331

Assinado de forma digital por FRANCISCO WILTON MIRANDA DA SILVA:01782341331
Dados: 2021.09.13 21:10:17 -03'00'

Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva – UFERSA

Membro Interno



Prof. Dr. Diego Angelo de Araujo Gomes - IFRN
Membro Externo

As pessoas que estão sempre ao meu lado, que contribuíram direta ou indiretamente para que mais um projeto da minha vida fosse finalizado com sucesso.

AGRADECIMENTOS

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

A minha mãe, aos meus irmãos, ao meu namorado e aos meus amigos pelo companheirismo, amor e compreensão.

Ao meu orientador Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite, pelo conhecimento compartilhado, pela orientação, competência, dedicação e profissionalismo.

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

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

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

RESUMO

O aumento na contaminação dos ambientes aquáticos por metais tóxicos no meio ambiente tem como principais causas o descarte e o tratamento inadequado dos efluentes industriais. O cromo é um metal que se destaca devido suas diversas aplicações industriais, no entanto, por apresentar um alto grau de toxicidade, faz-se necessário tratar o efluente contaminado por cromo, antes do descarte. Várias tecnologias vêm sendo utilizadas na remoção de metais tóxicos de efluentes, dentre estas, a adsorção é considerada promissora, principalmente pela capacidade de remover poluentes em baixas concentrações e a possibilidade de utilizar materiais naturais como adsorventes. A casca da castanha de caju está entre os resíduos agrícolas mais versáteis, principalmente por ser um material renovável de base biológica. Dessa forma o trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de adsorção da casca de castanha de caju para uso no tratamento de efluentes contendo cromo (VI). Os bioadsorventes foram obtidos a partir da casca da castanha de caju *in natura* (CN) e da casca de castanha de caju beneficiada (CB). As técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX), ponto de carga zero (PCZ), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e determinação dos grupos funcionais pelo método Boehm foram utilizadas para caracterizar os adsorventes. Os experimentos de adsorção em banho finito avaliaram a influência do pH, a cinética e a termodinâmica de adsorção. A capacidade máxima de adsorção de Cr (VI), obtida pelo modelo de Langmuir, foi de 236,67 mg/g para o adsorvente CB, e de 221,97 mg/g para o adsorvente CN, para uma concentração de adsorvente de 4 g.L⁻¹, a um pH 1,0, temperatura de 38°C e tempo de contato de 3 h. Os modelos cinéticos de adsorção foram ajustados aos dados experimentais, sendo o modelo de Elovich o que melhor descreveu a cinética de adsorção de ambos os adsorventes, caracterizando uma quimissorção. Os modelos de isotermas foram ajustados aos dados de equilíbrio de adsorção, sendo avaliados quanto ao melhor ajuste pelo critério de informação de Akaike. Os resultados foram mais bem descritos pelos modelos de isotermas de Langmuir e Sips nas diferentes temperaturas. O estudo termodinâmico indicou um processo de adsorção espontâneo e endotérmico. Verificou-se também que o processo de adsorção de Cr (VI) nos adsorventes foi favorecido pelo aumento da temperatura. Os resultados mostraram que a casca de castanha de caju tem grande potencial para ser utilizada como adsorvente para a remoção de cromo (VI).

Palavras-Chave: Cromo hexavalente. Casca de castanha de caju. Adsorção.

ABSTRACT

The increase in contamination of aquatic environments by toxic metals has as its main causes the disposal and inadequate treatment of industrial effluents. Chromium is a metal that stands out due to its various industrial applications, however, as it presents a high degree of toxicity, it is necessary to treat the effluent contaminated by chromium, before disposal. Several technologies have been used in the removal of toxic metals from effluents, among them; adsorption is considered promising, mainly due to the ability to remove pollutants in low concentrations and the possibility of using natural materials as adsorbents. The cashew nut shell is among the most versatile agricultural waste, mainly because it is a bio-based renewable material. Thus, the work aimed to evaluate the potential for adsorption of cashew nuts for use in the treatment of effluents containing chromium (VI). The bio adsorbents were obtained from the raw cashew nut shell (CN) and the processed cashew nut shell (CB). The techniques of scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), zero charge point (ZCP), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and determination of functional groups by the Boehm method were used to characterize the adsorbents. The finite bath adsorption experiments evaluated the influence of pH, adsorption kinetics and thermodynamics. The maximum adsorption capacity of Cr (VI), obtained by the Langmuir model, was 236.67 mg/g for the CB adsorbent, and 221.97 mg/g for the CN adsorbent, for an adsorbent concentration of 4 g.L⁻¹, at a pH of 1.0, a temperature of 38°C and a contact time of 3 h. The adsorption kinetics models were fitted to the experimental data, the Elovich model being the one that best described the adsorption kinetics of both adsorbents, characterizing chemisorption. The isotherm models were fitted to the adsorption equilibrium data, being evaluated for the best fit by the Akaike information criterion. The results were better described by the Langmuir and Sips isotherm models at different temperatures. The thermodynamic study indicated a spontaneous and endothermic adsorption process. It was also found that the process of adsorption of Cr (VI) in the adsorbents was favored by the increase in temperature. The results showed that the cashew nut shell has great potential to be used as adsorbent for the removal of chromium (VI).

Keywords: Hexavalent chromium. Cashew nut shell. Adsorption.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIC	CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO DE AKAIKE
AIC _C	CRITÉRIO DE INFORMAÇÃO DE AKAIKE CORRIGIDO
CB	CASTANHA DE CAJU BENEFICIADA
CN	CASCA DE CASTANHA DE CAJU <i>IN NATURA</i>
CONAMA	CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
DRX	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
FAO	ORGANIZAÇÃO PARA A ALIMENTAÇÃO E AGRICULTURA
FTIR	ESPECTROMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER
IBGE	INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA
LCC	LÍQUIDO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU
MEV	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA
NBR	NORMA TÉCNICA BRASILEIRA
PCZ	PONTO DE CARGA ZERO
R _L	FATOR DE SEPARAÇÃO OU FATOR DE EQUILÍBRIO
UFERSA	UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
USIBRAS	USINA BRASILEIRA DE ÓLEOS E CASTANHA

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
Figura 01 - Representação das etapas de difusão externa e interna em um adsorvente poroso	35
Figura 02 - Classificação das curvas de isotermas de adsorção	39
Figura 03 - Representação do mecanismo de adsorção descrito pelo modelo de Langmuir...	41
CAPÍTULO II – ARTIGO - RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DA CASTANHA DE CAJU (<i>Anarcadium occidentale L.</i>) COMO ADSORVENTES DE CROMO HEXAVALENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA	66
Figura 01 – Casca de castanha de caju <i>in natura</i> (I) e adsorvente CN (II); Casca de castanha de caju beneficiada (III); Adsorvente CB (IV).....	69
Figura 02 – Difrátogramas de raios-X para adsorventes CB (a) e CN (b)	77
Figura 03 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para os adsorventes CN com ampliação de 28 (a), 100 (b), 500 (c), 1000 (d), 3000 (e) e 10000 (f) vezes	78
Figura 04 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para os adsorventes CB com ampliação de 28 (a), 100 (b), 500 (c), 1000 (d), 3000 (e) e 10000 (f) vezes	79
Figura 05 – Espectros de infra vermelho nos intervalos de 400 a 4000 cm⁻¹, para os adsorventes CB e CN antes e após adsorção	80
Figura 06 – Curva da determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pHPCZ) para os adsorventes CN e CB.....	84
Figura 07 – Influência do pH e ponto de carga zero para os adsorventes CN (I) e CB (II)	86
Figura 08 – Estudo cinético de adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes CN (I) e CB (II) ajustadas ao modelo de Elovich (C₀ = 50 mg/L, temperatura = 28°C, agitação = 180 rpm, tempo = 180 min)	88
Figura 09 – Isotermas de adsorção para o cromo hexavalente no adsorvente CN, ajustadas aos modelos de Langmuir e Sips para as temperaturas 28, 38, 48 e 58°C (C₀ = 100 a 10000 mg/L, agitação = 180 rpm, tempo = 180 min)	90
Figura 10 – Isotermas de adsorção para o cromo hexavalente no adsorvente CB, ajustadas aos modelos de Langmuir e Sips para as temperaturas 28, 38, 48 e 58°C (C₀ = 100 a 10000 mg/L, agitação = 180 rpm, tempo = 180 min)	91
Figura 11 – Comparação da capacidade máxima de adsorção dos adsorventes CN e CB com adsorventes de estudos da literatura	92

Figura 12 – Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura na adsorção do Cr (VI) nos adsorventes CB e CN	94
---	----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
Tabela 01 – Concentração de Cr (VI) identificada em efluentes industriais das principais fontes de contaminação	51
Tabela 02 – Estudos de remoção de cromo (VI) em diferentes tipos de adsorvente relatados na literatura.....	52
CAPÍTULO II – ARTIGO - RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DA CASTANHA DE CAJU (<i>Anarcadium occidentale L.</i>) COMO ADSORVENTES DE CROMO HEXAVALENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA	66
Tabela 01 - Caracterização dos grupos superficiais dos adsorventes CB e CN pelo método Boehm com intervalo de confiança de 95%	82
Tabela 02 - Parâmetros cinéticos obtidos da adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes CN e CB (C0 = 50 mg/L, T = 28°C, agitação = 180 rpm, pH = 1,0, Tempo = 180 min).....	86
Tabela 03 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do Cr (VI) nos adsorventes CB e CN...	93

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS	17
1 INTRODUÇÃO	18
2 OBJETIVO GERAL	21
2.1 Objetivos específicos	21
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Cultura do caju.....	22
3.1.1 <i>Anarcadium occidentale L.</i>	22
3.1.2 <i>Beneficiamento de castanhas de caju</i>	23
3.1.3 <i>Resíduos sólidos gerados no beneficiamento de castanhas de caju</i>	24
3.2 Poluição aquática por metais tóxicos.....	25
3.2.1 <i>Metais tóxicos</i>	26
3.2.2 <i>Cromo</i>	26
3.3 Principais técnicas utilizadas no tratamento de efluentes contendo cromo.....	28
3.3.1 <i>Precipitação química</i>	29
3.3.2 <i>Coagulação e floculação</i>	29
3.3.3 <i>Método Eletroquímico</i>	30
3.3.4 <i>Separação por membrana</i>	31
3.3.5 <i>Troca iônica</i>	31
3.3.6 <i>Biorremediação</i>	32
3.4 Adsorção	33
3.5 Adsorventes.....	34
3.6 Cinética de adsorção	35
3.6.1 <i>Modelo de pseudo-primeira ordem</i>	36
3.6.2 <i>Modelo de pseudo-segunda ordem</i>	36
3.6.3 <i>Modelo de difusão intrapartícula</i>	37
3.6.4 <i>Modelo de Elovich</i>	38
3.6.5 <i>Modelo de Avrami</i>	38
3.7 Isotermas de adsorção.....	39
3.7.1 <i>Modelo de Langmuir</i>	41
3.7.2 <i>Modelo de Freundlich</i>	42
3.7.3 <i>Modelo de Sips</i>	43
3.7.4 <i>Modelo de Redlich-Peterson</i>	44

3.7.5 Modelo de Temkin.....	44
3.7.6 Modelo de Toth	45
3.7.7 Modelo de Dubinin-Radushkevich	45
3.8 Termodinâmica de adsorção	46
4 ESTADO DA ARTE	49
REFERÊNCIAS	55
CAPÍTULO II – ARTIGO.....	65
RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DA CASTANHA DE CAJU (<i>Anarcadium occidentale L.</i>) COMO ADSORVENTES DE CROMO HEXAVALENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	66
1 INTRODUÇÃO	66
2 MATERIAIS E MÉTODOS	68
2.1 Obtenção do bioadsorvente	68
2.2 Caracterização dos adsorventes.....	70
2.2.1 Difração de raios X.....	70
2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura	70
2.2.3 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	70
2.2.4 Determinação dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm	71
2.2.5 Ponto de carga zero (PCZ)	72
2.3 Análise dos íons cromo (VI)	72
2.4 Ensaaios de adsorção	72
2.4.1 Estudo da influência do pH no processo de adsorção.....	72
2.4.2 Estudo cinético da adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes CN e CB.....	73
2.4.3 Estudo das isotermas de adsorção.....	74
2.4.4 Critério de seleção dos modelos	74
2.4.5 Estudo termodinâmico	75
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
3.1 Caracterização dos adsorventes.....	76
3.1.1 Difração de raios X.....	76
3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura	77
3.1.3 FTIR	79
3.1.4 Quantificação dos grupos ácidos e básicos pelo Método Boehm.....	82
3.1.5 Ponto de Carga zero (pH _{PCZ}).....	83
3.2 Ensaaios de adsorção	84

3.2.1 Estudo da influência do pH no processo de adsorção.....	84
3.2.2 Estudo cinético da adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes CN e CB.....	86
3.2.3 Estudo das isotermas de adsorção.....	88
3.2.4 Estudo termodinâmico	92
4 CONCLUSÕES	94
REFERÊNCIAS	95
CAPÍTULO III – CONSIDERAÇÕES FINAIS	101
1. CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
APENDICE A - FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS MATERIAIS ADSORVENTES CN E CB	103
APENDICE B - CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO PELO MÉTODO DIFENILCARBAZIDA	104
APENDICE C - CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO PELO MÉTODO DIRETO	105
APENDICE D – TABELA DOS PARÂMETROS ISOTÉRMICOS OBTIDOS NO ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	106

CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1 INTRODUÇÃO

A contaminação do meio ambiente por substâncias nocivas é um grave problema mundial. Com o crescimento da indústria, a contaminação dos ambientes aquáticos provocada pelo descarte inadequado de efluentes contendo metais tóxicos figura entre os problemas ambientais mais preocupantes, principalmente devido à toxicidade, abundância e natureza não-biodegradável deste tipo de contaminante. O acúmulo desses metais, mesmo em pequenas quantidades, nos ecossistemas aquáticos, provoca sérios danos à saúde dos seres vivos (RAMBABU et al., 2020).

As diversas aplicações industriais do cromo o incluem como um dos metais tóxicos mais comuns. Em sistemas aquosos, o cromo ocorre em diversos estados de oxidação. O Cr (III) (cromo trivalente) e o Cr (IV) (cromo hexavalente) apresentam grande relevância devido suas propriedades toxicológicas e ambientais, sendo o cromo hexavalente mais tóxico por sua mobilidade e alta solubilidade em água, além de ser potencialmente mutagênico, teratogênico e carcinogênico, já o cromo trivalente é insolúvel e imóvel em condições ambientais, apresentando uma maior relevância biológica (TAHAR; OUESLATI; ABUALREISH, 2018).

As indústrias de galvanoplastia, metalurgia, eletrodeposição, produção de baterias, corantes têxteis, agroquímicos, petroquímicos, fertilizantes, processamento de couro e produção de ácido crômico são algumas das principais fontes de contaminação no ar, solo e recursos hídricos pelo cromo (NI et al., 2016).

A adsorção, precipitação, coagulação e floculação, método eletroquímico, separação por membrana, troca iônica e biorremediação são alguns dos métodos utilizados na remoção de metais tóxicos. No entanto, a maioria desses métodos apresentam limitações que os tornam inviáveis e desvantajosos para uso em escala industrial, como: alto custo, grande volume de lodo gerado, baixa remoção do poluente e condições operacionais instáveis (TSYBULSKAYA et al., 2019).

Dentre os métodos citados, a adsorção tem destaque, por ser considerado um método simples, eficaz e de baixo custo, que vem sendo muito difundido atualmente, principalmente pela sua capacidade de remover poluentes em baixas concentrações (<100 mg/L) com alta eficiência, sem implicações secundárias na poluição. Além de ser uma técnica reversível, com possibilidade de regeneração do adsorvente e dos metais adsorvidos (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019; ZHU et al., 2019).

Uma vasta quantidade de adsorventes naturais vem sendo utilizada em processos de adsorção. Os adsorventes naturais apresentam características econômicas e ecológicas

interessantes, devido sua composição química natural, disponibilidade em abundância, baixo custo, alta eficiência de remoção de metais tóxicos em soluções diluídas, possibilidade de regeneração do bioadsorvente e de recuperação dos metais (KAYA et al., 2014).

Exemplos de resíduos agrícolas que vêm sendo utilizados como materiais alternativos no processo de descontaminação de efluentes são: casca de amendoim (MA et al., 2020; OWALUDE; TELLA, 2016), casca de cacau (NKUIGUE FOTSING et al., 2020), farelo de trigo (OGATA et al., 2020), casca de maçã (ENNIYA; RGHIOUI; JOURANI, 2018), casca de melancia (BHATTACHARJEE; DUTTA; SAXENA, 2020), resíduos de coco (RAMBABU et al., 2020), dentre outros.

Os resíduos agrícolas também são considerados uma preocupação mundial, principalmente por sua geração ocorrer em escala industrial e pela falta de mecanismos sustentáveis para o descarte. A valorização destes resíduos através da sua utilização em processos alternativos tem se mostrado como uma solução interessante para esse problema (AMER et al., 2021; CHUNGCHAROEN; SRISANG, 2020; MOREIRA et al., 2018).

A casca da castanha de caju está entre os resíduos agrícolas mais versáteis, por ser um material renovável de base biológica com grande potencial para uso como matéria-prima na produção de combustíveis e produtos químicos de valor agregado (MGAYA et al., 2019).

A casca de castanha de caju é um resíduo gerado nas indústrias de processamento da castanha de caju, principal foco da cadeia produtiva da cajucultura. A castanha de caju apresenta cerca de 35-45% de amêndoa e 55-65% de casca (MUBOFU; MGAYA, 2018), gerando uma quantidade significativa de resíduos sólidos, e, portanto, seu descarte inadequado causa sérios problemas ambientais.

Por esse motivo, essa biomassa vem sendo estudada para que seja utilizada de forma mais eficiente. Alguns pesquisadores estudaram a casca de castanha de caju como adsorvente natural para a remoção de compostos poluentes, como: íons metálicos de Cd (II), Pb (II), Cr (III), Cu (II), Zn (II) e azul de metileno (COELHO et al., 2014; NUTHITIKUL; PHROMRAK; SAENGNGOEN, 2020; SPAGNOLI; GIANNAKOUDAKIS; BASHKOVA, 2017), com potencial de substituir adsorventes comerciais, como o carvão ativado, que apresenta alto custo.

A casca de castanha de caju também pode ser aproveitada para a extração do líquido da casca de castanha de caju (LCC), utilizado como inibidor de corrosão (FURTADO et al., 2019), lubrificantes (BHAUMIK et al., 2019; REDDY et al., 2018), biocombustíveis (SCALDAFERRI; PASA, 2019) dentre outros.

Nesse contexto, este trabalho visa avaliar a casca de castanha de caju *in natura* e beneficiada como bioadsorvente para remoção de cromo hexavalente em efluentes industriais.

Além disso, busca comparar a eficiência dos materiais adsorventes (casca *in natura* e beneficiada) em relação a capacidade de adsorção e compreender o mecanismo de adsorção do cromo hexavalente nestes materiais, através da cinética e termodinâmica de adsorção.

2 OBJETIVO GERAL

O trabalho visa avaliar o uso da casca da castanha de caju (*Anarcadium occidentale* L.) *in natura* e beneficiada como adsorvente para remoção de cromo hexavalente em meio aquoso.

2.1 Objetivos específicos

- Caracterizar os adsorventes usando as técnicas de granulometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x (DRX), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ponto de carga zero (PCZ) e determinação dos grupos funcionais pelo método Boehm;
- Obter as curvas cinéticas de adsorção para os adsorventes CN e CB e avaliar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais;
- Aplicar os modelos de isotermas para explicar o equilíbrio de adsorção do cromo (VI) nos adsorventes obtidos;
- Estudar a termodinâmica de adsorção do cromo (VI) nos adsorventes.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Cultura do caju

Os cajueiros são árvores da família *Anacardiceae*, classificadas em espécies de acordo com suas diversas características. A espécie *Anacardium giganteum* corresponde aos cajueiros de grande porte, que podem atingir cerca de 40 m de altura, possuem pseudofruto carnudo, porém são árvores pouco desenvolvidas; a *Anacardium othonianum* refere-se aos cajueiros de médio porte, com altura máxima de 4 m de altura; a espécie *Anacardium humile* constitui árvores com altura máxima de 80 cm; e o *Anacardium occidentale L.* é a espécie mais comum e importante, a única cultivada em escala comercial (OLIVEIRA et al., 2020).

3.1.1 *Anarcadium occidentale L.*

O cajueiro *Anacardium occidentale L.* é uma árvore tropical originada no Brasil, principalmente nas regiões norte e nordeste, difundida no mundo, em regiões do continente asiático, africano e latino-americano (MUBOFU; MGAYA, 2018). A *Anacardium occidentale L.* é uma planta com ciclo de vida longo, halófila e compatível com clima tropical úmido e seco. O desenvolvimento dessa planta necessita de temperatura média em torno de 27°C, solos arenosos e bem drenados (OLIVEIRA et al., 2020).

O principal produto do cajueiro é composto por frutos, amêndoa envolvida por uma casca dura (castanha), e os pseudofrutos (pedúnculo ou caju). O fruto do cajueiro é a castanha de caju, que apresenta três partes: a amêndoa, a casca e a película. A casca representa cerca 60% do peso da castanha, é composta por epicarpo coriáceo, mesocarpo esponjoso preenchido por um líquido marrom, cáustico e inflamável, conhecido como LCC (líquido da casca da castanha de caju). A película é rica em tanino e representa cerca de 3% do peso do fruto. A amêndoa é parte comestível do fruto, representando cerca de 28-30% do seu peso (MOTHE et al., 2017).

O caju, pseudofruto do cajueiro, tem sabor agradável e alto valor nutricional, apresentando diversas aplicações importantes. O consumo do caju é muito difundido em produtos preparados a partir da polpa, devido ser muito perecível. O alto teor de vitamina C e suas propriedades antibacterianas e antioxidantes conferem ao caju grande importância comercial na indústria alimentícia, medicinal e cosmética (DIMOSO et al., 2020).

Os subprodutos da cultura do caju apresentam alto potencial econômico, sendo a castanha de caju o produto principal da cadeia produtiva, principalmente devido a sua composição

nutricional. A castanha de caju é considerada fonte de proteínas de alta qualidade, gorduras, carboidratos e minerais ricos em cálcio, magnésio, ferro e fósforo, além do alto teor de óleos de qualidade alta, como ácido oleico, linoleico, palmítico e esteárico (OLIVEIRA et al., 2020).

A cajucultura é uma atividade econômica que está sempre em expansão em regiões tropicais (NUITHITIKUL; PHROMRAK; SAENGNGOEN, 2020). A área cultivada no mundo, em 2019, foi de aproximadamente 7 milhões de hectares, produzindo cerca de 4 milhões de toneladas de castanha. Neste mesmo ano, o Brasil ficou na décima posição como principal país produtor de castanha de caju, produzindo 138,75 mil toneladas de castanha de caju com casca, com área plantada superior a 426 mil hectares, perdendo para a Costa do Marfim, Índia, Burundi, Vietnã, Filipinas, República Unida da Tanzânia, Benin, Mali e Guiné Bissau (FAO, 2019).

Segundo dados do IBGE (2020) a produção de castanha de caju no Brasil esteve concentrada na região nordeste, sendo responsável por mais de 99% da produção nacional, com maior produção nos estados do Ceará, Piauí e Rio Grande do Norte; esses três estados representaram 90% da produção brasileira de castanha de caju em 2020. O Ceará é o principal produtor, com uma produção de 85,17 mil toneladas, responsável por 61,38% da produção nacional. O Piauí ficou em segundo lugar, com uma produção de 23,15 mil toneladas, seguido pelo Rio Grande do Norte, que produziu 17,45 mil toneladas (IBGE, 2020).

3.1.2 Beneficiamento de castanhas de caju

O processamento das castanhas consiste nas etapas de colheita e descastanhamento, limpeza e seleção das castanhas, secagem, classificação, armazenamento, cozimento, decorticação, estufagem, umidificação e reestufagem da amêndoa, despêliculagem, seleção e classificação final, fritura da amêndoa, embalagem e armazenamento (PAIVA et al., 2006).

Os processos realizados no beneficiamento das castanhas são utilizados para facilitar o corte da casca. As castanhas são classificadas por tamanho, umidificadas por imersão em água durante 72h, e por último, passam pelo processo de cozimento, que pode ser por processo termomecânico, ao qual são cozidas a uma temperatura em torno de 200 °C no próprio LCC, ocasionando o enfraquecimento da casca facilitando a sua remoção (MATTISON et al., 2018), ou cozidas em vapor úmido em autoclaves ou caldeiras durante 20 a 30 minutos.

O processo de decorticação consiste na retirada da amêndoa do interior da casca, sendo diferenciado apenas pela tecnologia utilizada no corte, podendo ser realizado por três processos principais: o manual, o semimecanizado e o mecanizado. O processo manual consiste na quebra

da casca utilizando um pedaço de madeira, com as castanhas em uma bancada aplica-se força suficiente para quebrar a casca, tomando cuidado para não danificar a amêndoa. No processo semimecanizado se utiliza uma máquina manual com alavanca, pedal e lâminas curvas, nesse processo é feito um corte no sentido longitudinal, e posteriormente um operário retira a amêndoa da casca com o auxílio de um estilete. O processo mecanizado consiste no arremesso da castanha em alta rotação contra um disco. No Brasil, as indústrias de processamento de castanhas utilizam principalmente os processos semimecanizado e o mecanizado (PAIVA et al., 2006).

3.1.3 Resíduos sólidos gerados no beneficiamento de castanhas de caju

No processamento das castanhas de caju são gerados diversos resíduos, como: casca, o líquido da casca da castanha de caju (LCC) e polpa do caju. De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas, através da NBR 10004/04 e o Conselho Nacional do Meio Ambiente, através da Resolução CONAMA nº 313/02, os resíduos gerados no processamento da castanha de caju se enquadram na classe I, resíduos perigosos que contém substâncias tóxicas, inflamáveis, corrosivas e reativas. A resolução CONAMA nº 313/02 estabelece o controle sobre as características, geração, armazenamento e o destino final dos resíduos sólidos gerados na indústria, através do Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais.

Considerando a composição do fruto do cajueiro, que apresenta cerca de 60% de casca (MUBOFU; MGAYA, 2018), pode-se inferir que a produção anual de cascas no ano de 2019, de acordo com os dados da FAO, foi de aproximadamente 2,38 milhões de toneladas no mundo, no Brasil esta produção alcança cerca de 83 mil toneladas. Uma grande parte desse resíduo é utilizada como combustível para caldeiras, no entanto essa prática gera gases tóxicos durante a combustão, sendo exigida instalação de filtros para minimizar a poluição ambiental. A emissão de gases é fiscalizada pelo CONAMA, através das Resoluções CONAMA nº 008/90 e 382/06, que estabelece os padrões de emissão de poluentes atmosféricos.

Os subprodutos gerados do beneficiamento das castanhas de caju estão entre os materiais naturais renováveis mais versáteis, com capacidade de serem processados e formar produtos ecologicamente corretos e sustentáveis. Diversos estudos relatam a utilização da casca de castanha de caju em diversas aplicações, agregando valor econômico. A casca pode ser aproveitada para extração do líquido da casca de castanha de caju (LCC), utilizado como inibidor de corrosão (FURTADO et al., 2019), biocombustível (SCALDAFERRI; PASA, 2019), aplicações farmacêuticas (SANTOS et al., 2020) e em processos de tratamento de

efluentes industriais contendo corantes e metais tóxicos (BROU; SERPOKRYLOV; SMOLYANICHENKO, 2020; NUTHITIKUL; PHROMRAK; SAENGNGOEN, 2020; SPAGNOLI; GIANNAKOUDAKIS; BASHKOVA, 2017).

3.2 Poluição aquática por metais tóxicos

Atualmente a poluição aquática tem sido uma das grandes preocupações da humanidade. A contaminação dos ecossistemas aquáticos pode ocorrer de forma natural, através das chuvas que transportam os metais que são encontrados naturalmente em rochas ou no solo; ou de forma artificial, através de atividades agrícolas, esgotos, descarte de efluentes industriais, dentre outras.

A principal fonte de contaminação dos ambientes aquáticos ocorre por lançamento de efluentes através de vazamentos, derramamentos acidentais e descarte inadequado dos resíduos associadas aos processos industriais (ISLAM; ANGOVE; MORTON, 2019). Devido à alta solubilidade dos metais tóxicos encontrados em muitos efluentes industriais, estes se tornam potenciais poluentes e prejudicam os seres vivos através da contaminação da água e do solo.

As indústrias de mineração, galvanoplastia, produtos farmacêuticos, borracha, pesticidas, curtumes e aço inoxidável são algumas das principais fontes de contaminação dos ambientes aquáticos (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019).

Além da contaminação por metais tóxicos, causada pelas atividades industriais, a agricultura também está entre uma das mais preocupantes fontes de poluição por metais nos ecossistemas aquáticos, contribuindo bastante para esse problema ambiental. O uso de fertilizantes, fungicidas e pesticidas na agricultura, provoca poluição do solo, através do transporte causado pelas chuvas, infiltrando no solo, chegando aos mananciais subterrâneos e lençóis freáticos. Metais como As, Cr, Cd, Pb, Zn, Ni, Fe, Mo e Mn estão presentes em quantidade significativa nos fertilizantes (MISHRA et al., 2019).

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).

3.2.1 Metais tóxicos

Os metais tóxicos 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. Os metais tóxicos são compostos químicos que geralmente apresentam número atômico acima de 20 e densidade acima de 5 g.cm⁻³. Apesar de sua toxicidade, alguns organismos vivos, necessitam desses metais para realizar suas atividades metabólicas (MISHRA et al., 2019).

Dependendo do estado de oxidação dos metais tóxicos, o metal pode apresentar maior ou menor toxicidade. O arsênio, cádmio, cromo, chumbo e mercúrio, são destacados como os metais com alta toxicidade e extremamente prejudiciais à saúde, mesmo em baixas concentrações. A exposição a esses metais provocam mudanças na molécula de DNA e nas proteínas nucleares, causando doenças graves, como: doenças cardiovasculares, gastrointestinais, renais, tumores, osteoporose, dentre outras (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019).

3.2.2 Cromo

O cromo (Cr) é um metal encontrado na crosta terrestre em forma de minério natural, duro e de cor acinzentada, também é encontrado em pequenas quantidades em diversos componentes ambientais, como: água, solo e ar (JOBBY et al., 2018). O cromo é classificado como um metal de transição, e está localizado na tabela periódica como primeiro elemento do grupo VI.

A toxicidade, reatividade e estabilidade das espécies de cromo dependem de seu estado de oxidação, sendo encontrado na superfície terrestre em sete estados de oxidação diferentes (0 a VI). O cromo trivalente, Cr(III), e o cromo hexavalente, Cr (VI), são os mais comuns, por apresentarem maior estabilidade (ISLAM; ANGOVE; MORTON, 2019).

O cromo trivalente apresenta baixa solubilidade, e pouca mobilidade em ambientes com basicidade moderada a pouco ácidos. No entanto, o cromo trivalente pode ser facilmente oxidado em ambientes básicos (pH 9-10), e portanto convertido para a forma hexavalente, que é extremamente tóxica (JIN et al., 2016; NI et al., 2016).

O cromo trivalente é um nutriente essencial para o funcionamento dos organismos vivos, em baixas quantidades. No entanto, é um metal prejudicial às plantas, quando presente no solo, o Cr (III) se liga aos complexos de hidróxidos, aumentando sua mobilidade e disponibilidade, afetando a germinação de sementes, provocando o mau desenvolvimento das raízes, clorose e necrose, causando a morte das plantas (LUKINA et al., 2016; REHMAN et al., 2020).

A contaminação por Cr (VI) no solo e nos sistemas aquáticos é um problema significativo em todo o mundo, sendo os sistemas bioquímicos extremamente afetados pelos compostos de Cr (VI) (JIN et al., 2016). O cromo (VI) está classificado entre os principais poluentes tóxicos, prejudiciais aos seres vivos, principalmente à vida aquática, o que afeta diretamente a saúde humana (ISLAM et al., 2020; ISLAM; ANGOVE; MORTON, 2019).

O cromo (VI) é um contaminante presente em várias indústrias, como: mineração, preservação de madeira, curtimento de couro, pigmentos de tinta, impressão e tingimento têxtil, refratários, aeroespacial e galvanização (JOBBY et al., 2018). Sua liberação no meio ambiente se dá principalmente pelo descarte inadequado provocado pelas indústrias.

Os compostos de cromo hexavalente são considerados extremamente tóxicos devido a sua alta solubilidade e mobilidade, além de serem capazes de difundirem-se facilmente nos tecidos da membrana biológica, causando sérios problemas aos seres vivos. A não-biodegradabilidade desse metal provoca o acúmulo nos seres vivos, transferindo o poluente para diversos níveis da cadeia alimentar (YADU et al., 2020).

O alto potencial de oxidação do cromo forma diversos íons estáveis, dependendo do pH do meio. Em pH ácido os ânions bicromato (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) são facilmente formados, para valores de pH de 6,5 a 12,0 predominam os íons cromato (CrO_4^{2-}) (ISLAM; ANGOVE; MORTON, 2019).

O cromo hexavalente é extremamente perigoso aos seres vivos, sua toxicidade afeta vários órgãos, sendo absorvido principalmente pela pele e os pulmões, causando alergias, asma, câncer, ulcera nasal. Quando é ingerido causa problemas gastrointestinais, ao sistema reprodutor masculino, sistema cardiovascular, sistema nervoso, sistema respiratório, além de causar aborto, doenças hepáticas, insuficiência renal. A exposição frequente causa danos ao DNA, devido à bioacumulação no organismo é também teratogênico e mutagênico (REHMAN et al., 2020).

O Cr (VI) também está associado ao mau desenvolvimento das plantas, devido à fotossíntese ser afetada pela presença desse metal no meio ambiente. Dessa forma, os processos fisiológicos, morfológicos, bioquímicos, que induzem a reação do oxigênio com as células vegetais são gravemente afetados (JOBBY et al., 2018).

A contaminação causada pelos compostos de cromo é um problema global que afeta a fauna e a flora, e consequentemente a saúde dos seres vivos, sendo necessária a sua remoção para limites máximos permitidos. A resolução nº 430/2011 do CONAMA determina que o lançamento de efluentes deve ter limite máximo de concentração de Cr (VI) de $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (CONAMA, 2011). Na água potável o limite máximo permitido de concentração de Cr (VI) é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, recomendado pela Portaria de Consolidação nº 5/2017 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017).

A resolução CONAMA nº 420/2009 determina a concentração de cromo no solo ou na água subterrânea com base nos valores de investigação, Valores Orientadores de Referência de Qualidade e de Prevenção, sendo o valor de investigação a concentração máxima de cromo no solo ou na água subterrânea na qual não existem riscos potenciais à saúde humana, com valores máximos para o cromo no solo de 150 mg.kg^{-1} de peso seco para cenário agrícola, 300 mg.kg^{-1} para cenário residencial e 400 mg.kg^{-1} para cenário industrial. O valor de investigação do cromo na água subterrânea é de 50 µg.L^{-1} . O valor de prevenção é a concentração limite capaz de sustentar as funcionalidade do solo, esse valor para o cromo é 75 mg.kg^{-1} (CONAMA, 2009).

Os valores orientados de referência de qualidade (VRQ) são de responsabilidade de cada Estado, esses valores são obtidos a partir de um estudo estatístico com base no percentil 75, sendo o valor máximo de $30,94 \text{ mg.kg}^{-1}$ de cromo estabelecido para o estado do Rio Grande do Norte (PRESTON et al., 2014).

3.3 Principais técnicas utilizadas no tratamento de efluentes contendo cromo

Existem diversos métodos de descontaminação de efluentes, sendo os mais comuns para remoção de metais tóxicos a adsorção, precipitação química, coagulação e floculação, métodos eletroquímicos (eletrocoagulação, eletro-flotação, eletro-oxidação), separação por membrana, troca iônica e biorremediação. Cada método apresenta limitações, como: alto custo, dificuldade de remoção de poluentes em baixas concentrações, grande quantidade de lodo gerado no processo, métodos de operação instáveis, inviáveis para uso em escala industrial (ALAM et al., 2020).

Dentre esses métodos, a adsorção é considerada um método promissor e excelente para a descontaminação de efluentes, se destacando entre os métodos convencionais de tratamento por ser eficaz, econômico, simples, com capacidade de regeneração do adsorvente, boa relação custo-benefício para uso em larga escala, além de ser capaz de remover contaminantes em

baixas concentrações, conseguindo alcançar os limites impostos pela legislação (PAKADE; TAVENGWA; MADIKIZELA, 2019).

3.3.1 Precipitação química

A precipitação química é um método simples, com baixo custo de operação e eficiente em uma ampla faixa de temperatura. Este método é muito utilizado na descontaminação de efluentes contendo metais na indústria. Nele são usados produtos químicos como agentes precipitantes. Geralmente, a precipitação dos metais poluentes é provocada através da mudança no pH, ocasionando a modificação das espécies, formando compostos menos solúveis, como: hidróxidos, carbonatos e sulfatos (CAROLIN et al., 2017).

Após o processo de precipitação química é necessário utilizar outros métodos adequados para separação do precipitado, como filtração, sedimentação, centrifugação ou flotação. A escolha do método de separação vai depender da solubilidade dos precipitados, do tamanho, da densidade e da carga superficial das partículas (CHEN et al., 2018).

A precipitação química é uma técnica ineficiente para baixas concentrações de íons. O pH, os agentes precipitantes, velocidade de precipitação, volume de lodo, tempo e velocidade da mistura, concentração dos íons de metais tóxicos e os agentes complexantes são fatores que afetam o processo de precipitação (ALAM et al., 2020). Além disso, a grande quantidade de resíduos gerados na indústria requer uma grande quantidade de agente precipitante, gerando grande quantidade de lodo tóxico, com precipitados de metais insolúveis, considerados resíduos perigosos, difíceis de eliminar e tratar.

Outra desvantagem desse método é a necessidade de sistemas de filtração, com membranas que podem apresentar alto custo. Além disso, a precipitação química não é viável para remoção de Cr (VI), pois os cromatos não precipitam com facilidade usando os agentes precipitantes comuns, elevando o custo do processo, devido à necessidade de outros produtos químicos adicionais, equipamentos e mão de obra (PAKADE; TAVENGWA; MADIKIZELA, 2019).

3.3.2 Coagulação e floculação

A coagulação e floculação consistem na formação de partículas maiores que possam ser separadas por outros processos, como sedimentação, filtração e flotação. Esse método é

utilizado principalmente para remoção de suspensões coloidais, partículas em suspensão, metais tóxicos e materiais orgânicos naturais (ALAM et al., 2020).

O processo de coagulação é realizado com a adição de um coagulante químico, causando a desestabilização das partículas coloidais pela alteração do estado físico das partículas presentes no resíduo que se deseja tratar, facilitando assim sua remoção. Após a coagulação, as partículas menores que foram formadas no processo de coagulação, são induzidas a formar agregados maiores, formando grandes flocos, capazes de sedimentar e serem facilmente removidos (TEH et al., 2016; VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019).

A coagulação e floculação é um método de fácil operação, baixo consumo de energia e simplicidade de projeto. No entanto, a utilização de coagulantes inorgânicos provoca riscos à saúde devido à toxicidade desses reagentes, além disso, é produzida uma grande quantidade de lodo tóxico e é ineficiente na remoção de metais tóxicos emergentes, que são contaminantes potencialmente tóxicos ainda sem legislação específica para regulamentar os limites máximos permitidos (TEH et al., 2016).

3.3.3 Método Eletroquímico

O método eletroquímico é um método antigo, muito utilizado no tratamento de resíduos industriais contendo íons de metais tóxicos. A remoção de metais tóxicos ocorre pela passagem de uma corrente elétrica na solução que contém o metal tóxico, através de uma célula eletroquímica, composta por um cátodo e um anodo (ALAM et al., 2020).

O tratamento eletroquímico compreende os processos de eletrocoagulação, eletrodeposição, eletro-desinfecção, eletro-oxidação, eletro-redução, eletro-osmose e eletro-flotação.

- Eletrocoagulação: consiste na desestabilização das partículas coloidais através da passagem da corrente elétrica, onde ocorre oxidação do material no anodo e redução do material no cátodo. Esse método não necessita de nenhum reagente químico como coagulante, no entanto gera poluição secundária (AYUB et al., 2020).

- Eletro-oxidação/redução: consiste na formação de espécies oxidantes, que interagem com os metais poluentes. No processo de remoção de cromo, ocorre redução e precipitação do poluente, gerando grande quantidade de lodo tóxico, tornando inviável esse método, além de ser ineficiente no tratamento de efluentes com baixas concentrações (ALAM et al., 2020).

- Eletro-flotação: consiste na formação de bolhas de hidrogênio ou oxigênio que são geradas no cátodo e no ânodo, essas bolhas capturam os poluentes, formando flocos que flutuam para a superfície da água residual (DIMOGLO et al., 2019).

Os métodos eletroquímicos apresentam como principais vantagens à recuperação do metal para a forma mais pura possível; é um método rápido, bem controlado, com menor quantidade de lodo gerado e fornece remoção máxima dos íons metálicos (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019). No entanto, esses métodos são caros devido ao alto consumo de energia elétrica e à solubilidade dos materiais anódicos, além de ser inviável no tratamento de efluentes com baixas concentrações de metais tóxicos (ZHU et al., 2019).

3.3.4 Separação por membrana

A separação por membrana utiliza membranas de ultrafiltração semipermeáveis, geralmente produzidas por filmes finos de polímero homogêneo, com poros de alta permeabilidade, que permitem a passagem da água residual e retém espécies com baixo peso molecular (ZHU et al., 2019). Uma pressão é aplicada durante o processo para que não ocorra a passagem da solução mais diluída para a mais concentrada.

Os principais processos de separação por membrana que são utilizados industrialmente são: osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração, microfiltração e eletrodialise. A osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração são processos de separação por membranas semelhantes, diferindo apenas 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, através 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. Entretanto, é um processo complexo com alto custo, devido à preparação das membranas e ao uso de membranas fáceis de incrustar (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019).

3.3.5 Troca iônica

A troca iônica consiste numa 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 (ALAM et al., 2020). É um método eficaz amplamente utilizado para remoção de metais tóxicos de águas residuais. No entanto, a regeneração das resinas de troca iônica necessita da utilização de produtos químicos, produzindo poluição secundária grave. 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; KUMAR; PANDA, 2019).

3.3.6 Biorremediação

A biorremediação consiste num método de tratamento de efluentes que utiliza organismos biológicos, como micróbios e bactérias, para transformar os contaminantes das águas residuais em uma forma menos nociva para o meio ambiente. Os microrganismos utilizam os contaminantes como fonte de energia para sua reprodução e crescimento, transformando os poluentes em espécies menos tóxicas (ALAM et al., 2020).

O processo de biorremediação, além dos microrganismos, também utiliza diversas enzimas (peroxidases, oxidoredutases, lacases, hidrolase) e as plantas. O uso de plantas para remoção de contaminantes chama-se fitorremediação (SHARMA; DANGI; SHUKLA, 2018).

A biorremediação pode ocorrer de duas formas, *in-situ* e *ex-situ*. A biorremediação *in-situ* ocorre no local onde há os poluentes, através do procedimento aeróbico, fornecendo oxigênio ao local contaminado, pela adição de peróxido de hidrogênio, aumentando o crescimento dos microrganismos. No entanto, a taxa de degradação e sobrevivência dos microrganismos é lenta, limitando o uso desse processo em escala industrial. A biorremediação *ex-situ* ocorre através da retirada do material contaminado do seu ambiente natural sendo misturados em um biorreator com microrganismos em condições ideais para seu crescimento (SHARMA; DANGI; SHUKLA, 2018).

A biorremediação é uma tecnologia nova e ecologicamente correta, no entanto sua eficácia e tempo de descontaminação dependem dos parâmetros ambientais, como: concentração de nutrientes, teor de umidade, pH e temperatura. Esses fatores alteram o crescimento dos microrganismos e uma combinação inadequada pode levar à necessidade de um tempo muito grande para a descontaminação das águas residuais (ALAM et al., 2020).

3.4 Adsorção

A adsorção consiste num processo de transferência de massa, que envolve a interface sólido-líquido, sólido-gás e líquido-líquido, utilizando uma substância onde o metal poluente é retido, chamada adsorvente, e o material poluente é chamado de adsorvato (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019). É um fenômeno superficial complexo, no qual os poluentes interagem com os sítios ativos da superfície do material adsorvente, ocorrendo à retenção dos íons metálicos ou ligantes orgânicos no adsorvente, por meio de adsorção física ou química (ISLAM; ANGOVE; MORTON, 2019).

A interação entre o adsorvente e o adsorvato, a força superficial e a posição dos grupos funcionais na superfície do adsorvente determinam como ocorre o processo de adsorção, podendo esta ser de natureza física ou química (DI NATALE et al., 2015).

O processo de adsorção física, comumente chamado de fisissorção, ocorre quando o adsorvato é retido na superfície do material adsorvente através de interações eletrostáticas fracas, que podem ser explicadas pelas forças de London, forças dipolo-dipolo ou interações de Van der Waals (GASPARD, 1982). A fisissorção consiste na formação de multicamadas de adsorvato na superfície do adsorvente, é um processo reversível que ocorre em baixa temperatura e apresenta baixa entalpia (AJIBOYE; OYEWO; ONWUDIWE, 2021; SIMS; HARMER; QUINTON, 2019).

A quimissorção é um processo de adsorção que envolve uma forte ligação entre o adsorvente e o adsorvato, através do compartilhamento ou transferência de elétrons, formando uma monocamada (GASPARD, 1982). É um processo que ocorre em todas as temperaturas, tem alta entalpia, é irreversível, com interações de magnitude duas vezes maior que na fisissorção (AJIBOYE; OYEWO; ONWUDIWE, 2021; PAKADE; TAVENGWA; MADIKIZELA, 2019).

O processo de adsorção é influenciado por diversos fatores, como: pH da solução, 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 adsorção é considerada uma técnica promissora, principalmente devido à possibilidade de se utilizar diversos tipos de materiais naturais como adsorventes. Além disso, é um método

eficaz e econômico, com capacidade de remover poluentes com concentrações abaixo de 100 mg.L⁻¹ com alta eficiência. É um processo simples, com baixo custo de operação, reversível, com possibilidade de recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente, gera um efluente tratado de alta qualidade e não apresenta poluentes secundários (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019; ZHU et al., 2019).

3.5 Adsorventes

Os adsorventes obtidos de materiais sólidos são comumente classificados em cinco grupos: os adsorventes naturais, incluídos nessa categoria a madeira, serragem, bauxita; os adsorventes naturais ativados por processos químicos, como: carvão ativado, sílica gel, alumina; os adsorventes fabricados, como zeólitas, resinas poliméricas; os adsorventes obtidos de resíduos agrícolas ou subprodutos industriais, bagaço da cana-de-açúcar, casca de amendoim, farelo de soja; e os bioadsorventes, que incluem a quitosana, fungos, entre outros (CRINI et al., 2019).

A seleção do adsorvente é um parâmetro extremamente importante para uso na remoção de poluentes tóxicos da água. A eficiência e a capacidade de remoção dos adsorventes dependem do tipo e concentração do poluente presente nos efluentes. Além disso, devem ser econômicos, com baixo custo de obtenção, facilidade de regeneração, alta seletividade, grande área superficial, ser poroso e inerte quimicamente (SINGH et al., 2018).

O carvão ativado, as resinas de troca iônica, as aluminas ativadas, a sílica gel e as peneiras moleculares estão entre os adsorventes comerciais mais utilizados nos processos de descontaminação de efluentes, sendo que o carvão ativado está em destaque, principalmente devido à sua alta eficácia, possui estrutura porosa, grande área superficial, apresentando capacidade de reter diversos tipos de poluentes de forma rápida e não produz poluentes secundários (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015; CRINI et al., 2019).

No entanto, o carvão ativado é um adsorvente muito caro, tornando seu uso em escala industrial desvantajoso. A qualidade do carvão ativado depende da matéria prima, do processo de carbonização e da ativação utilizada na sua produção. Além disso, apresenta saturação rápida e sua regeneração é um processo caro e complicado (CRINI et al., 2019).

Dessa forma, a utilização de derivados de materiais agrícolas como bioadsorventes está sendo estudada por muitos pesquisadores para tratamento de águas residuais. Os bioadsorventes obtidos a partir da casca de coco, casca de banana, borra de café, casca de eucalipto (CORREIA et al., 2018), casca de noz (KUMAR; JENA, 2017), casca de abacaxi (SHAKYA; AGARWAL,

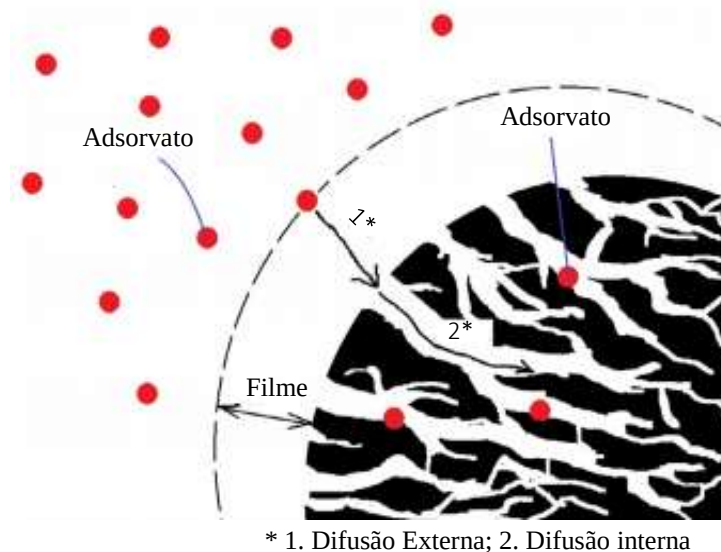
2019), casca de amendoim (MA et al., 2020), palha de arroz (LIN et al., 2018), casca de castanha de caju (NUITHITIKUL; PHROMRAK; SAENGNGOEN, 2020), foram estudados para a remoção de diversos poluentes tóxicos, como: Cr, Cd, Cu, Pb, Ni, corantes, dentre outros. O uso desses materiais tem se tornado muito promissor, pois são materiais de baixo custo, presentes em abundância na natureza, além da possibilidade de reutilizar resíduos sólidos da indústria.

3.6 Cinética de adsorção

As interações que ocorrem entre adsorvente-adsorvato estabelecem o mecanismo de adsorção. A cinética de adsorção prevê a taxa com que o adsorvato é adsorvido no material adsorvente, determinando o desempenho de adsorção em um sistema contínuo até o equilíbrio ser atingido, ou seja, enquanto a concentração de adsorvato na solução não se mantém constante (KARIMI; TAVAKKOLI, 2019).

A taxa de adsorção é definida por três estágios principais, conforme observado na Figura 01. Na difusão externa as moléculas do adsorvato difundem-se pelo filme líquido presente na superfície dos adsorventes; na difusão interna, o líquido se difunde para dentro dos poros, facilitando a adsorção nas paredes dos poros; e por último, ocorre a reação das moléculas de adsorvato nos sítios ativos do adsorvente, efetivando a adsorção (KARIMI; TAVAKKOLI, 2019; WANG; GUO, 2020a).

Figura 01 - Representação das etapas de difusão externa e interna em um adsorvente poroso.



O tempo necessário para atingir o equilíbrio, a velocidade de adsorção, o desempenho do material adsorvente e os mecanismos envolvidos no processo de adsorção são parâmetros importantes e fornecem informações valiosas para o tratamento dos efluentes aquosos (WANG; GUO, 2020a). As características do material adsorvente, a temperatura e a concentração do adsorvato também são parâmetros importantes na cinética de adsorção, pois influenciam diretamente na velocidade que o poluente é retirado da solução.

Os processos de adsorção são descritos por diversos modelos cinéticos propostos na literatura, como: modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami.

3.6.1 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 (ALI et al., 2016). A taxa da interação adsorvente-adsorvato pode ser investigada pela Equação 01:

$$\frac{dq}{dt} = k_L (q_e - q_t) \quad (01)$$

Onde, k_L é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem, e q_e e q_t são as capacidades de adsorção (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo (t), respectivamente.

3.6.2 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 assume 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 equação do modelo de pseudo-segunda ordem foi descrita por Blanchard et. al em 1984, conforme a Equação 02:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (02)$$

Onde, q_t e q_e (mg.g^{-1}) são a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo t (min) e no equilíbrio, respectivamente, k_2 ($\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) é a constante de velocidade do modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem.

3.6.3 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula indica que a adsorção ocorre através da difusão das moléculas de adsorvato para o interior dos poros do adsorvente, sendo determinada pela transferência de massa (ALI et al., 2016; LARGITTE; PASQUIER, 2016).

Os mecanismos de transferência de massa ocorrem em diferentes estágios, sendo o primeiro a transferência de massa de partículas do adsorvato assim que entra em contato com o adsorvente na solução, este é um processo muito rápido e portanto não é considerado; no segundo estágio ocorre a difusão na camada limite, ou seja, a difusão através do filme líquido presente na superfície do adsorvente; após o adsorvato atingir a superfície do adsorvente ocorre a difusão através dos poros; e por último, a fixação do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente (KAJJUMBA et al., 2019).

A equação do modelo de difusão intrapartícula foi definida por Weber e Morris (1963), e indica que a taxa de difusão no interior da partícula limita o processo de adsorção. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (K_{dif}) pode ser definido pela Equação 03:

$$q_t \approx K_{id} t^{1/2} + C \quad (03)$$

Onde K_{id} ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-0,5}$) é a constante da taxa de difusão intrapartícula e está relacionada à difusividade e C é uma constante que indica a adsorção na superfície.

O gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ indica se o processo ocorre em mais de um estágio. Quando a interceptação do gráfico passa pela origem sugere que a difusão intrapartícula limita o processo de adsorção, quando não passa pela origem são obtidas múltiplas retas, sugerindo que o processo de adsorção é controlado por diferentes mecanismos (NUITHITIKUL; PHROMRAK; SAENNGOEN, 2020).

3.6.4 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich foi proposto por Roginsky e Zeldovich (1934) para descrever a adsorção química de gases em sólidos. Este modelo considera que a energia de adsorção aumenta linearmente com a interação dos íons. Além disso, a velocidade de adsorção diminui com o aumento da cobertura da superfície do adsorvente (KEGL et al., 2020; WANG; GUO, 2020b).

O modelo de Elovich é adequado para definir o processo de adsorção mesmo longe do equilíbrio, sendo descrito pela Equação 04:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (04)$$

Onde, q_t (mg.g^{-1}) é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no instante t , α ($\text{mg.g}^{-1}\text{min}^{-1}$) é a taxa inicial de adsorção, correspondente à velocidade de quimissorção inicial, β (g.mg^{-1}) é uma constante relacionada com a cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida no processo, indicando o número de sítios adequados para a adsorção, e t (min) é o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato (TAN; HAMEED, 2017).

3.6.5 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 05 descreve este modelo como:

$$\frac{dq}{dt} = K_{av} \cdot n \cdot t^{-1} (q_e - q) \quad (05)$$

na qual K_{av} é a constante de Avrami (mol.g^{-1}) e é relacionada às mudanças no mecanismo de adsorção, n (adimensional) é a ordem de reação fracionária de Avrami.

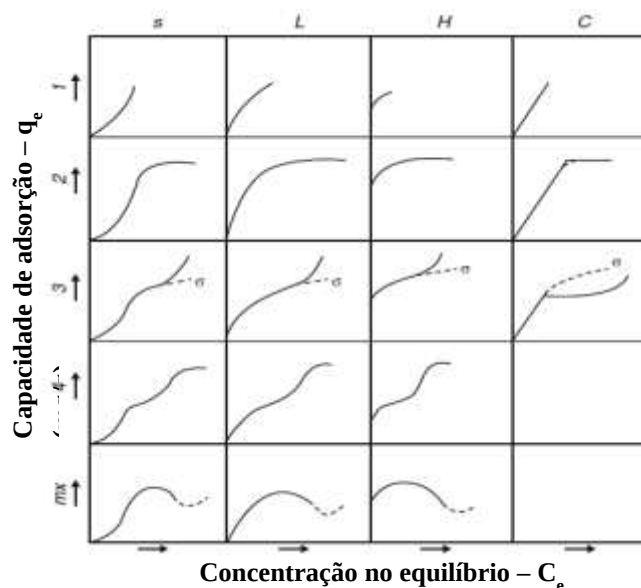
3.7 Isotermas de adsorção

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. As isotermas de adsorção são determinadas pelo contato do adsorvato com o adsorvente, até que se atinja o equilíbrio entre o adsorvente e a concentração de adsorvato presente na solução (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

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. Os modelos de isotermas de adsorção 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, 2020a).

As interações que ocorrem no mecanismo de adsorção podem ser explicadas através dos formatos das isotermas de adsorção. Estas são divididas em quatro classes, que são indicadas pela inclinação inicial da curva; e em subgrupos, que são baseados na parte superior das curvas e nas mudanças em sua inclinação, conforme observado na Figura 02 (PICCIN; PINTO; DOTTO, 2017).

Figura 02 - Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptada de Giles et al. (1958).

As principais classes são:

- As curvas “S”: também chamadas de isothermas de orientação vertical, indicam que a capacidade de adsorção é limitada, sugerindo que a chance de as moléculas encontrarem um sítio ativo disponível aumenta com o aumento da concentração do adsorvato;
- As curvas “L”: conhecidas como isothermas normais ou de Langmuir, essas curvas indicam que forças relativamente fracas, como as forças de van der Waals, estão envolvidas no processo de adsorção. O início da isoterma sugere uma maior capacidade de adsorção com o aumento da concentração do adsorvato. A adsorção aumenta até que os sítios ativos sejam totalmente ocupados, limitando o processo de adsorção. Essas curvas também indicam que o adsorvente e o adsorvato possuem estrutura polar, propiciando a adsorção de forma plana na superfície do material adsorvente;
- As curvas “H” ou isothermas de alta afinidade: esse tipo de curva aparece quando o processo de adsorção é de natureza química e ocorre por forças eletrostáticas. Além disso, as curvas “H” indicam que o processo é irreversível, com a diminuição da concentração do soluto, não há alteração na capacidade de adsorção;
- As Curvas “C” ou isoterma de partição constante: esse tipo de curva indica que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração do adsorvato até atingir a capacidade máxima, isso é verificado pela mudança da curva para uma região horizontal, que ocorre após se atingir o nível máximo de adsorção. Na adsorção representada por esse tipo de isoterma a afinidade do adsorvato pelo adsorvente é maior que a afinidade do soluto pelo solvente, além da quantidade de sítios ativos serem suficientes para adsorção total do adsorvato.

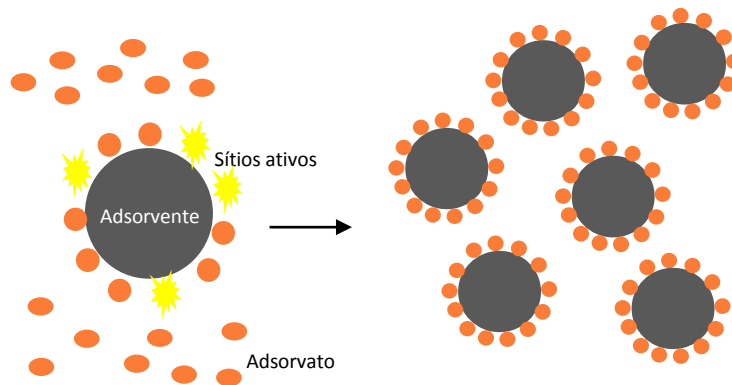
A subclasse 1, sugere que a região vertical da curva do tipo S pode ter sido ocasionada pela precipitação do adsorvato na superfície do adsorvente. Já para as classes L, H e C, indica que os sítios ativos não foram completamente ocupados. A subclasse 2 mostra que a afinidade do adsorvato presente na fase líquida com o adsorvato presente na fase sólida é baixa, não há, pois, interação entre as moléculas do adsorvato, ocorrendo adsorção em monocamadas. Na subclasse 3, as moléculas do soluto na fase líquida interagem com as moléculas do soluto adsorvidas na fase sólida, ocasionando adsorção em multicamadas. A subclasse 4 indica que a adsorção pode ocorrer em uma nova superfície que é formada e o segundo platô observado indica que essa nova região foi saturada. E a subclasse mx indica que o aumento da concentração promove o aumento mais rápido da atração soluto-soluto que a atração adsorvente-soluto (PICCIN; PINTO; DOTTO, 2017).

Os diversos modelos de isotermas de adsorção apresentados na literatura se baseiam em estados de equilíbrio dinâmico, onde as taxas de adsorção e dessorção são iguais, e na termodinâmica de adsorção.

3.7.1 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir foi desenvolvido inicialmente para representar a adsorção gás-sólido, no entanto, funciona bem para sistemas sólido-líquido, onde a superfície do material sólido é homogênea (WANG; GUO, 2020b). Esse modelo indica que na superfície do material adsorvente há um número definido de sítios ativos dispostos de forma homogênea, ocasionando adsorção em monocamada, devido a não ocorrer interação entre as moléculas adsorvidas no sólido com as moléculas presentes na fase líquida, conforme está representado na Figura 03, além da energia de adsorção se manter constante (HEGYESI; VAD; PUKÁNSZKY, 2017).

Figura 03 - Representação do mecanismo de adsorção descrito pelo modelo de Langmuir.



Fonte: Autoria própria.

As expressões da forma linear e não linear da isoterma de Langmuir são representadas pelas Equações 06 e 07, respectivamente:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (06)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (07)$$

onde q_e é a quantidade de adsorvato na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1}), q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L.mg^{-1}), e C_e é a quantidade de adsorvato na fase líquida em equilíbrio (mg.L^{-1}).

As constantes do modelo de Langmuir apresentam significados físicos importantes, nos quais é possível identificar algumas propriedades dos materiais adsorventes e sua capacidade máxima de adsorção (GUO; WANG, 2019).

Os processos de adsorção são geralmente representados pelo modelo de isoterma de Langmuir, devido aos materiais adsorventes se mostrarem homogêneos no ponto de vista macroscópico e a solução quando está sendo agitada também se tornar homogênea. No entanto, do ponto de vista microscópico é possível se verificar as formas e superfícies irregulares dos materiais adsorventes, podendo levar à utilização incoerente do modelo de Langmuir (GUO; WANG, 2019).

Através das isotermas de Langmuir é possível avaliar se o processo de adsorção é favorável ou desfavorável a partir do fator de separação ou fator de equilíbrio (R_L) determinado pela Equação 08. A forma das isotermas também pode ser indicada por esse parâmetro. 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, 2020b).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (08)$$

3.7.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich descreve o equilíbrio de adsorção para adsorventes com superfície de adsorção heterogênea, onde os sítios ativos apresentam energias de ativação diferentes. Esse modelo considera uma adsorção física em multicamadas, na qual ocorre interação entre as moléculas de adsorvato da fase líquida e as moléculas adsorvidas na fase sólida. Os mecanismos de adsorção não lineares e a adsorção química com cobertura de aproximadamente 50% são representados por este modelo (HEGYESI; VAD; PUKÁNSZKY, 2017; WANG; GUO, 2020b).

As formas linear e não linear do modelo de Freundlich são dadas pelas Equações 09 e 10, respectivamente:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (09)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

no qual K_F ($L^{1/n} \text{ mg}^{1-1/n} \text{ g}^{-1}$) e n (adimensional) são constantes que dependem da temperatura.

A constante de Freundlich (K_F) está relacionada à capacidade de adsorção, e a constante n determina o tipo de isoterma, como ocorre a distribuição de energia e como estão dispostos os sítios ativos na superfície de adsorção. O valor de $1/n$ indica a intensidade da adsorção, sendo favorável quando $0 < 1/n < 1$, desfavorável quando $1/n > 1$ e irreversível quando $1/n = 1$ (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

3.7.3 Modelo de Sips

O modelo de Sips é um modelo isotérmico de três parâmetros, amplamente aplicado para descrever a adsorção em monocamada. Esse modelo foi obtido da combinação dos modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich. Para baixas concentrações de adsorvato assume o modelo da isoterma de Freundlich e para altas concentrações assume o modelo de Langmuir (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). Desse modo, é possível descrever a adsorção em sistemas homogêneos e heterogêneos a partir desse modelo.

O modelo de Sips considera a adsorção em sistemas heterogêneos, na qual não há interação entre as moléculas de adsorvato, além de contornar as limitações do modelo de Freundlich quando há um aumento na concentração do adsorvato (SAADI et al., 2015).

As formas não linear e linear da isoterma de Sips são dadas pelas Equações 11 e 12, respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_s C_e^{n_s}}{1 + K_s C_e^{n_s}} \quad (11)$$

$$n_s \ln(C_e) = -\ln\left(\frac{K_s}{q_e}\right) + \ln(K_s) \quad (12)$$

onde, K_s ($\text{mg}^{-n_s} \text{ L}^{n_s}$) é a constante de equilíbrio de adsorção do modelo de Sips, e refere-se à constante de Langmuir; $q_{\max}$ (mg.g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção; n é o expoente de Sips (adimensional); q_e é a quantidade do soluto adsorvido pelo adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}).

3.7.4 Modelo de Redlich-Peterson

O modelo de isoterma de Redlich-Peterson também é uma combinação dos modelos isotérmicos de Freundlich e Langmuir e, portanto, pode ser aplicado para adsorção em sistemas homogêneos e heterogêneos. O modelo de Redlich-Peterson considera que a adsorção não segue um mecanismo em monocamada ideal (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

As formas não linear e linear deste modelo isotérmico são representadas pelas Equações 13 e 14, respectivamente:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta} \quad (13)$$

$$\ln \left(K_{RP} \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = \beta \ln(C_e) + \ln(\alpha_{RP}) \quad (14)$$

no qual, K_{RP} ($L \cdot mg^{-1}$) e α_{RP} ($L \cdot mg^{-1}$) são as constantes de Redlich-Peterson, β é o expoente de Redlich-Peterson (adimensional), com seus valores na faixa de $0 < \beta < 1$. Quando β tende a 1, o modelo de Redlich-Peterson assume o modelo de Langmuir, indicado para sistemas com baixas concentrações de adsorvato; e quando β tende a zero, assume o modelo da isoterma de Freundlich que é indicado para sistemas com concentrações elevadas (WANG; GUO, 2020b).

3.7.5 Modelo de Temkin

A isoterma de Temkin considera que o mecanismo de adsorção é de natureza química e a superfície do adsorvente é energeticamente heterogênea. A adsorção ocorre através de múltiplas camadas energéticas, devido à energia de adsorção do adsorvato nos sítios ativos da superfície do adsorvente ser diferentes. Além disso, assume que a interação entre o adsorvato e o adsorvente é dependente, a diminuição linear da energia de adsorção provoca um aumento da superfície do adsorvente, ocasionando diminuição da energia de adsorção das moléculas presentes na mesma camada (KEGL et al., 2020).

As expressões não linear e linear do modelo de Temkin são apresentadas pelas Equações 15 e 16:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln A_T C_e) \quad (15)$$

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e \quad (16)$$

sendo o termo $B_T = RT/b$ relacionado com o calor de adsorção, A_T é a constante da isoterma de Temkin, b (J.mol⁻¹) é a constante de energia da isoterma de Temkin, R (8,314 J.mol⁻¹ K⁻¹) é a constante universal dos gases e T (K) é a temperatura absoluta.

3.7.6 Modelo de Toth

O modelo de isoterma de Toth descreve a adsorção em sistemas de adsorção heterogêneos para altas e baixas concentrações de adsorvato. É um modelo empírico, obtido a partir de uma modificação da equação do modelo de isoterma de Langmuir. O modelo de Toth considera que a energia de adsorção da maioria dos sítios ativos encontra-se abaixo da energia de adsorção média ou máxima, assumindo uma distribuição quase Gaussiana (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

As formas não linear e linear deste modelo isotérmico são expressas pelas Equações 17 e 18, respectivamente:

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}} \quad (17)$$

$$\ln \left(\frac{q_e}{K_T} \right) = \ln(C_e) - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e) \quad (18)$$

em que, a_T é a constante da isoterma de Toth (mg.L⁻¹), t é o parâmetro que indica a heterogeneidade do mecanismo de adsorção, sendo considerado heterogêneo quando $t \neq 1$, e quando $t = 1$, a equação se torna igual à da isoterma de Langmuir.

3.7.7 Modelo de Dubinin-Radushkevich

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich funciona bem para baixas concentrações de adsorvato e sistemas de adsorção a alta pressão, descrevendo processos de adsorção em superfícies heterogêneas. Para sistemas a baixas pressões, esse modelo não fornece informações precisas do mecanismo de adsorção (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; KEGL et al., 2020).

O modelo de Dubinin-Radushkevich também é utilizado para definir se o processo de adsorção é de natureza física ou química, a partir do parâmetro de energia média de sorção (E),

quando $E > 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ indica que a quimissorção está envolvida no processo e, quando $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$, a fisissorção está envolvida (HU; ZHANG, 2019).

Quando o modelo de Dubinin-Radushkevich é utilizado para descrever a adsorção de soluto na interface sólido/solução o parâmetro de energia média de sorção não é obtido com precisão devido ignorar a influência do solvente, o pH da solução, a carga superficial e a dissociação de grupos funcionais presentes na superfície dos materiais adsorventes, dessa forma não é possível distinguir se o processo de adsorção em um sistema sólido/solução é de natureza física ou química (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; HU; ZHANG, 2019).

A porosidade dos materiais adsorventes e a energia livre de adsorção podem ser estimadas pelo modelo de Dubinin-Radushkevich. As Equações 19 e 20 apresentam as formas não linear e linear do modelo.

$$q_e = q_D e^{-B_D \varepsilon^2} \quad (19)$$

$$\ln q_e = \ln q_D - B_D \varepsilon^2 \quad (20)$$

no qual, q_e é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol.g^{-1}), q_D é a capacidade de adsorção (mol.L^{-1}), B_D é o coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2.\text{J}^{-2}$) e ε é o Potencial de Polanyi, determinado pela Equação 21.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (21)$$

onde, R é a constante universal dos gases ($\text{kJ.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e C_e é concentração de equilíbrio na fase líquida (mol.L^{-1}).

A energia média de adsorção, E , é calculado pela Equação 22:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (22)$$

3.8 Termodinâmica de adsorção

A energia envolvida define a espontaneidade e a natureza do processo de adsorção. Informações importantes são fornecidas pela análise dos parâmetros termodinâmicos, que são:

energia livre de Gibbs padrão (ΔG°), entalpia padrão (ΔH°) e entropia padrão (ΔS°) (PICCIN; PINTO; DOTTO, 2017).

A espontaneidade do processo de adsorção é determinada pela variação da energia livre de Gibbs a uma determinada temperatura. Quando ΔG° é negativo, ocorre liberação de energia favorecendo a formação de produtos e a reação é considerada espontânea. A variação de entalpia indica quando há absorção ou liberação de calor no processo de adsorção. Os valores negativos de ΔH° indicam que no processo de adsorção houve liberação de calor, indicando que no processo de adsorção ocorreu uma reação exotérmica, e quando ΔH° é um valor positivo, a reação é endotérmica (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; PARLAYICI; PEHLIVAN, 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; SAHMOUNE, 2019).

As interações entre o adsorvato e o adsorvente podem ser descritas pela magnitude dos valores da variação de entalpia. Quando os valores de ΔH° são menores que 20 kJ.mol^{-1} , o processo de adsorção é de natureza física, envolvendo forças de interação de Van der Waals, e, quando $20 < \Delta H^\circ < 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$, interações eletrostáticas estão envolvidas no mecanismo de adsorção. A quimissorção está envolvida no mecanismo de adsorção quando os valores de ΔH° está na faixa de 80 a 450 kJ.mol^{-1} (PICCIN; PINTO; DOTTO, 2017).

A variação da energia de Gibbs padrão pode ser determinada pela Equação 23:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (23)$$

na qual, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta em Kelvin (K) e K (L.g^{-1}) é a constante de equilíbrio.

A constante K é obtida pela relação entre a quantidade de soluto adsorvido por unidade do adsorvente (q) e a concentração em equilíbrio na solução (C), conforme Equação 24.

$$K = \left(\frac{\partial q}{\partial C} \right) \quad (24)$$

A partir do valor da constante de equilíbrio de adsorção obtida para diferentes temperaturas é possível construir o gráfico de $\ln K$ versus T^{-1} , obtendo-se através da linearização, os valores de ΔH° e ΔS° , identificados pela inclinação e intercepção da reta, respectivamente, a partir daí pode-se determinar o valor de ΔG° , conforme a Equação 25.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (25)$$

Os valores de ΔG° , obtidos a partir da Equação 25 indicam como é controlado o processo de adsorção. Quando os valores negativos de ΔG° são obtidos a partir do valor de $\Delta H^\circ > T\Delta S^\circ$, o processo é controlado pela entalpia e quando $T\Delta S^\circ$ contribui mais que ΔH° , a adsorção é controlada pela entropia (PICCIN; PINTO; DOTTO, 2017).

A equação de Van't Hoff (26) é obtida da combinação das Equações 23 e 25:

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (26)$$

4 ESTADO DA ARTE

O uso de materiais funcionais obtidos a partir de recursos renováveis tem se mostrado uma alternativa promissora para uso em processos de descontaminação de efluentes. A adsorção encontra-se em destaque, conforme foi discutido anteriormente. Dessa forma, muitos pesquisadores estão avaliando diversos materiais naturais para a remoção de poluentes tóxicos. Os estudos têm mostrado alta eficiência na remoção de metais tóxicos, além da possibilidade de regeneração do material adsorvente.

O estudo realizado por Nuithitikul, Phromrak e Saengngoen (2020), aponta as cascas de castanha de caju tratada com H_2SO_4 como adsorvente promissor para tratamento de efluentes contendo íons Pb (II), devido seu preparo ser simples e de baixo custo. Foram realizados tratamentos químicos utilizando soluções de H_2SO_4 , HNO_3 e NaOH $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ para aumentar a capacidade de adsorção. Obteve maior capacidade de adsorção o adsorvente tratado com H_2SO_4 , seguido do adsorvente tratado com HNO_3 . Os mecanismos envolvidos na cinética de adsorção do Pb (II) na casca de castanha de caju tratada com H_2SO_4 foram melhor explicados pelos modelos de pseudo-primeira ordem e difusão intrapartícula. O modelo de Langmuir foi o que descreveu melhor as isotermas de adsorção, obtendo uma capacidade máxima de adsorção de $8,734 \text{ mg.g}^{-1}$.

As cascas de castanha de caju também foram avaliadas para a remoção de corante azul de metileno em efluentes por Spagnoli, Giannakoudakis e Bashkova (2017). No estudo foi preparado um carvão por ativação química com cloreto de zinco em várias proporções. A amostra ativada na proporção em massa de 1,5:1 (cloreto de zinco/casca) apresentou maior área de superfície, volume de poro e quantidade de grupos básicos na superfície. As amostras foram carbonizadas nas temperaturas de 300 a 700 °C sob atmosfera de nitrogênio. O modelo de isoterma de Langmuir foi o que forneceu melhor ajuste aos dados experimentais, indicando que o processo de adsorção ocorreu em monocamada homogênea. O estudo mostrou que no mecanismo de adsorção ocorreram interações do tipo dipolo-dipolo entre o nitrogênio presente na estrutura do azul de metileno e os grupos fenólicos. A capacidade máxima de adsorção foi obtida pela amostra com proporção de 1,5:1 e carbonizada a 500°C, obtendo um valor de 476 mg.g^{-1} .

Ogata et al. (2020) investigaram a capacidade de adsorção do farelo de trigo sem tratamento e farelo de trigo calcinado a 500 e 1000 °C. Foi observado que as propriedades de superfície dos materiais adsorventes foram modificadas pelo processo de calcinação e influenciaram diretamente na adsorção de cromo (VI). Avaliou-se o pH ótimo, onde foi

identificado que a remoção máxima de Cr (VI) foi em pH 2,0, indicando que o mecanismo de adsorção envolveu interação eletrostática entre a carga superficial e os íons cromo (VI). O modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou bem aos dados experimentais da cinética de adsorção e o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados das isotermas de adsorção.

Resíduos de chá e café moídos foram usados como adsorventes naturais para remoção de Cr (VI). A remoção máxima de Cr (VI) para os adsorventes foi obtida em pH 2,0, diminuindo gradativamente com o aumento do pH. As temperaturas nas quais foram observadas maior adsorção foram 50 e 65 °C. Os experimentos mostraram capacidade máxima de adsorção de 94,34 mg.g⁻¹ para o chá e 87,72 mg.g⁻¹ para o café moído, para um tempo de 180 min e uma faixa de concentração de adsorvato entre 10 e 250 mg.L⁻¹. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem e o modelo de isoterma de Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais para ambos os adsorventes. Os adsorventes foram reutilizados por quatro vezes, obtendo uma eficiência maior que 50% nos processos remanescentes, demonstrando que os resíduos de chá e café são promissores para remoção de Cr (VI) (CHERDCHOO; NITHETTHAM; CHAROENPANICH, 2019).

A casca de abacaxi também foi utilizada para remoção de Cr (VI). Shakya e Agarwal (2019) estudaram a capacidade de adsorção da casca de abacaxi tratadas termicamente a 350, 450, 550 e 650 °C; esse tratamento provocou diferentes propriedades morfológicas e físico-químicas nos materiais, onde foi observado que os valores de pH dos materiais adsorventes aumentaram com o aumento da temperatura de pirólise, assim o adsorvente obtido a partir da menor temperatura apresentou mais grupos funcionais ácidos. O adsorvente preparado a 350 °C apresentou a maior capacidade de adsorção de 41,67 mg.g⁻¹. O aumento do pH indicou um aumento da concentração de íons OH⁻, resultando numa superfície carregada negativamente, o que reduziu a adsorção das espécies de Cr (VI) devido à repulsão eletrostática.

Ma et al. (2020) avaliaram a capacidade de adsorção de cromo (VI) da casca de amendoim modificada com polietilamina. A caracterização mostrou a eficácia da modificação do material. Os experimentos foram realizados em batelada e coluna de leito fixo. Os ensaios de adsorção foram realizados em meio ácido, pH 2,0, com 10 mg de adsorvente e 10 mL de solução de 50 mg.L⁻¹ de Cr (VI). Foi verificado que a atração eletrostática foi a interação principal envolvida no mecanismo de adsorção. A capacidade máxima de adsorção foi de 42,5 mg.g⁻¹, e foi obtida a uma temperatura de 20 °C. Os modelos de pseudo-segunda ordem e de Elovich, se ajustaram bem a cinética de adsorção, indicando quimissorção heterogênea. E nas

isotermas de adsorção os modelos de Langmuir e Freundlich foram os que melhor se ajustaram, sugerindo que a adsorção pode ocorrer tanto em monocamada como em multicamada.

Correia et al. (2018) estudaram seis materiais naturais para remoção de íons Pb^{2+} e Ni^{2+} . Os materiais adsorventes obtidos a partir da casca de coco, casca de banana, borra de café, casca de eucalipto, piaçava e aguapé foram avaliados quanto à influência do pH, tempo de contato e os parâmetros das isotermas de adsorção. Os materiais utilizados nesse estudo adsorveram mais os íons Pb^{2+} que os íons Ni^{2+} . O modelo de pseudo-segunda ordem foi bem ajustado aos dados experimentais da cinética de adsorção. A maior capacidade de adsorção foi obtida para os adsorventes oriundos da casca de banana, seguido dos adsorventes aguapé, casca de eucalipto, borra de café, casca de coco, piaçava. Os autores explicaram que isso pode ser atribuído aos grupos fenólicos que estão presentes na superfície do material.

A Tabela 01 mostra a concentração de Cr (VI) identificada em efluentes industriais de algumas das principais fontes de contaminação desse metal. E a Tabela 02 apresenta uma vasta gama de trabalhos utilizando diferentes tipos de adsorventes para remoção de cromo (VI).

Tabela 01 – Concentração de Cr (VI) identificada em efluentes industriais das principais fontes de contaminação.

Fonte de contaminação	Concentração (mg.L ⁻¹)	Referência
Indústria de galvanoplastia	55,30	(SHARMA; CHAUDHARI; PRAJAPATI, 2020)
Indústria metalúrgica	1,58	(MAINE et al., 2017)
Indústria de curtume	1640,00	(ULLAH et al., 2020)
Indústria têxtil	2,28	(DAWODU; AKPAN; AKPOMIE, 2020)
Indústria de Fertilizantes	1,27	(SINGH; TIWARI; PANDEY, 2019)

Tabela 02 – Estudos de remoção de cromo (VI) em diferentes tipos de adsorvente relatados na literatura. (continua)

Adsorventes	pH	Temperatura (°C)	Dosagem de adsorvente (g.L ⁻¹)	Tempo de equilíbrio	q _{máx} (mg/g)	Referência
Casca de noz ativada com ZnCl ₂	2,0	30	0,5	3 h	43,45	(KUMAR; JENA, 2017)
Espiga de milho	2,0	45	2,0	30 min	131,60	(LIN et al., 2017)
Caule de milho	3,0	30	0,8	10 min	145,30	(XUE et al., 2018a)
Casca de Amendoim	2,0	25	1,0	6 h	142,86	(CAI et al., 2018)
Palha de arroz	2,0	60	0,5	48 h	140,39	(LIN et al., 2018)
Carvão ativado de cascas de maçã	2,0	28	1,0	4 h	36,01	(ENNIYA; RGHIOUI; JOURANI, 2018)
Casca da semente de <i>Camellia oleifera</i>	2,0	25	0,25	9 h	307,26	(GUO et al., 2018)
Pó de café	2,0	30	2,0	6 h	87,72	(CHERDCHOO; NITTHETTHAM; CHAROENPANICH, 2019)

Tabela 02 – Estudos de remoção de cromo (VI) em diferentes tipos de adsorvente relatados na literatura. (continuação)

Casca de coco	2,0	27	4,0	60 min	26,00	(CHANDANA et al., 2019)
Casca de abacaxi	2,0	30	5,0	8 h	41,67	(SHAKYA; AGARWAL, 2019)
Casca de <i>Citrus limetta</i>	2,0	40	3,0	12 h	100,00	(SHAKYA; NÚÑEZ-DELGADO; AGARWAL, 2019)
Raízes secas de aguapé	3,0	25	14,0	2 h	10,00	(KUMAR; CHAUHAN, 2019)
Gramma bermuda	2,0	25	0,5	10 h	403,23	(TU et al., 2019)
Alga <i>Spirulina platensis</i>	1,0	60	0,2	90 min	59,60	(NITHYA et al., 2019)
Alga <i>Sargassum dentifolium</i>	7,0	50	15,0	12 h	41,20	(HUSIEN et al., 2019)
Alga <i>Ulva fasciata</i>	1,0	25	2,0	60 min	47,62	(SHOBIER; EL-SADAAWY; EL-SAID, 2020)
Farelo de trigo	2,0	25	1,0	24 h	29,30	(OGATA et al., 2020)
Casca de romã	1,0	25	10,0	90 min	20,79	(RAFIAEE; SAMANI; TOGHRAIE, 2020)

Tabela 02 – Estudos de remoção de cromo (VI) em diferentes tipos de adsorvente relatados na literatura. (continuação)

Caroços de tâmara	2,0	20	2,5	6 h	82,63	(MANGWANDIA; KURNIAWANB; ALBADARIN, 2020)
Casca de cacau modificada	4,6	20	4,0	240 min	53,19	(NKUIGUE FOTSING et al., 2020)
Casca de pomelo modificada	2,0	40	1,5	2 min	21,55	(WANG et al., 2020)
Casca de melancia	1,5	25	1,0	3,5 h	333,33	(EL-NEMR et al., 2020)
Caroço de azeitona	2,0	20	2,5	6 h	53,31	(MANGWANDIA; KURNIAWANB; ALBADARIN, 2020)
Borra de mandioca	2,0	-	1,0	3 h	9,84	(GUO et al., 2021)

(Conclusão)

REFERÊNCIAS

- AJIBOYE, T. O.; OYEWO, O. A.; ONWUDIWE, D. C. Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater : A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 262, p. 128379, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379>>
- 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>>
- ALAM, N. E. et al. An overview of chromium removal techniques from tannery effluent. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 10, n. 9, p. 1–22, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13201-020-01286-0>>
- ALI, R. M. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions : Adsorption kinetics , isotherm , thermodynamic , mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 91, p. 317–332, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.015>>
- AMER, M. W. et al. Potential use of corn leaf waste for biofuel production in Jordan (physio-chemical study). **Energy**, [s. l.], v. 214, p. 118863, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118863>>
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Composts as biosorbents for decontamination of various pollutants: A review. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 226, n. 3, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11270-015-2345-2>>
- AYUB, S. et al. Removal of heavy metals (Cr , Cu , and Zn) from electroplating wastewater by electrocoagulation and adsorption processes. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 179, p. 263–271, 2020. Disponível em: <<http://doi.org/10.5004/dwt.2020.25010>>
- BHATTACHARJEE, C.; DUTTA, S.; SAXENA, V. K. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. **Environmental Advances**, [s. l.], v. 2, n. July, p. 100007, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100007>>
- BHAUMIK, S. et al. Tribology International Tribological investigation of r-GO additived biodegradable cashew nut shells liquid as an alternative industry lubricant. **Tribology International**, [s. l.], v. 135, n. March, p. 500–509, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.03.007>>
- BROU, K.; SERPOKRYLOV, N. S.; SMOLYANICHENKO, A. S. Preparation of Activated Carbon from Cashew Nut Shells for Water Purification. **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, [s. l.], v. 61, n. 1, p. 112–118, 2020. Disponível em: <[10.3103/S1067821220010058](https://doi.org/10.3103/S1067821220010058)>
- CAI, W. et al. Preparation of amino-functionalized magnetic biochar with excellent adsorption performance for Cr(VI) by a mild one-step hydrothermal method from peanut hull. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 563, p. 102-111, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.062>>

CAROLIN, C. F. et al. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 2782–2799, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>>

CHANDANA, L. et al. Low-cost adsorbent derived from the coconut shell for the removal of hexavalent chromium from aqueous medium. **Materials Today: Proceedings**, [s. l.], v. 26, Part 1, p. 44-51, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.205>>

CHEN, Q. et al. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 26, p. 289–300, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.11.003>>

CHERDCHOO, W.; NITHETTHAM, S.; CHAROENPANICH, J. Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea. **Chemosphere**, [s. l.], v. 221, p. 758–767, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.100>>

CHUNGCHAROEN, T.; SRISANG, N. Preparation and characterization of fuel briquettes made from dual agricultural waste: Cashew nut shells and areca nuts. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 256, p. 120434, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120434>>

COELHO, G. et al. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 73, p. 514–525, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.09.103>>

CONAMA. Resolução nº 420, 28 de dezembro de 2009. **Diário Oficial da União nº 249**, [s. l.], p. 81–84, 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 12 de abril de 2021.

CONAMA. Resolução nº 430, 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, [s. l.], p. 8, 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 12 de abril de 2021.

CORREIA, I. K. S. et al. Application of coconut shell, banana peel, spent coffee grounds, eucalyptus bark, piassava (*Attalea funifera*) and water hyacinth (*Eichornia crassipes*) in the adsorption of Pb²⁺ and Ni²⁺ ions in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 2319–2334, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.033>>

CRINI, G. et al. Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 195–213, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>>

DAWODU, Folasegun A.; AKPAN, Benjamin M.; AKPOMIE, Kovo G. Sequestered capture and desorption of hexavalent chromium from solution and textile wastewater onto low cost *Heinsia crinita* seed coat biomass. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–15, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13201-019-1114-6>>

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>>

DI NATALE, F. et al. Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 281, p. 47–55, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.072>>

DIMOGLO, A. et al. Electrocoagulation/electroflotation as a combined process for the laundry wastewater purification and reuse. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 31, n. June, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100877>>

DIMOSO, N. et al. Challenges and opportunities toward sustainable consumption and value addition of cashew apples in Tanzania. **Outlook on Agriculture**, [s. l.], 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177%2F0030727020941164>>

EL-NEMR, M. A. et al. Amination of biochar surface from watermelon peel for toxic chromium removal enhancement. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.020>>

ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [s. l.], v. 7, n. December 2017, p. 9–16, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.11.003>>

FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. Statistics (FAOSTATS) 2019. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>; Acesso em: 04 de maio de 2021.

FURTADO, L. B. et al. Eco-friendly corrosion inhibitors based on Cashew nut shell liquid (CNSL) for acidizing fluids. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 284, p. 393–404, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.083>>

GASPARD, J. P. PHYSISORPTION AND CHEMISORPTION. **Interfacial Aspects of Phase Transformations**, [s. l.], p. 103–118, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-7870-6_4>

GILES, C. H. et al. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the chemical society**, [s. l.], v. 846, p. 3973–3993, 1958. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/JR9600003973>>

GUO, C. et al. Application of response surface methodology to optimize chromium (VI) removal from aqueous solution by cassava sludge-based activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 104785, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104785>>

GUO, H. et al. Camellia oleifera seed shell carbon as an efficient renewable bio-adsorbent for the adsorption removal of hexavalent chromium and methylene blue from aqueous solution.

Journal of Molecular Liquids, [s. l.], v. 249, p. 629–636, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.096>>

GUO, X.; WANG, J. Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], p. 111850, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>>

HEGYESI, N.; VAD, Richárd T.; PUKÁNSZKY, B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption : The role of structure , pH and layer charge. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 146, p. 50–55, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.007>>

HU, Q.; ZHANG, Z. Application of Dubinin – Radushkevich isotherm model at the solid / solution interface: A theoretical analysis. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 277, p. 646–648, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>>

HUSIEN, S. et al. Adsorption studies of hexavalent chromium [Cr (VI)] on micro-scale biomass of *Sargassum dentifolium*, Seaweed. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 103444, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103444>>

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatísticas. Sistema IBGE de Recuperação Automática (SIDRA) 2020. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1618>; Acesso em: 04 de maio de 2021.

ISLAM, M. A. et al. A mechanistic approach of chromium (VI) adsorption onto manganese oxides and boehmite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 103515, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103515>>

ISLAM, M. A.; ANGOVE, M. J.; MORTON, D. W. Recent innovative research on chromium (VI) adsorption mechanism. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, [s. l.], v. 12, n. Vi, p. 100267, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100267>>

JIN, W. et al. Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 191, p. 1044–1055, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.130>>

JOBBY, R. et al. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 207, p. 255–266, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.050>>

KAJJUMBA, G. W. et al. Modelling of Adsorption Kinetic Processes — Errors , Theory and Application. In: EDEBALI, S. **Advanced Sorption Process Applications**. Turquia, 2018. p. 2513. Disponível em: <10.5772 / intechopen.80495>

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>>

KAYA, K. et al. Use of modified wheat bran for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 158, p. 112–117, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.107>>

KEGL, T. et al. Adsorption of rare earth metals from wastewater by nanomaterials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 386, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121632>>

KUMAR, A.; JENA, H. M.. Adsorption of Cr(VI) from aqueous phase by high surface area activated carbon prepared by chemical activation with ZnCl₂. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 109, p. 63–71, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.032>>

KUMAR, P.; CHAUHAN, M. S. Adsorption of chromium (VI) from the synthetic aqueous solution using chemically modified dried water hyacinth roots. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 103218, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103218>>

KUMAR, P. S. et al. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 29, n. 6, p. 756–768, 2012. Disponível em: <10.1007/s11814-011-0259-2>

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. Chemical Engineering Research and Design A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 109, p. 495–504, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>>

LIN, C. et al. A study on adsorption of Cr (VI) by modified rice straw: Characteristics, performances and mechanism. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 196, p. 626–634, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.279>>

LIN, H. et al. The surface characteristics of hyperbranched polyamide modified corncob and its adsorption property for Cr(VI). **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 412, p. 152–159, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.061>>

LUKINA, A. O. et al. Chemosphere Evaluating trivalent chromium toxicity on wild terrestrial and wetland plants. **Chemosphere**, [s. l.], v. 162, p. 355–364, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.07.055>>

MA, J. et al. Waste peanut shell modified with polyethyleneimine for enhancement of hexavalent chromium removal from solution in batch and column modes. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 12, n. October, p. 100576, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100576>>

MAINE, M. A. et al. Long-term performance of two free-water surface wetlands for metallurgical effluent treatment. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 98, p. 372–377, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.07.005>>

MANGWANDIA, C.; KURNIAWANB, T. A.; ALBADARIN, A. B. Comparative biosorption of chromium (VI) using chemically modified date pits (CM-DP) and olive stone (CM-OS): Kinetics, isotherms and influence of co-existing ions. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 156, p. 251–262, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.01.034>>

MATTISON, C. P. et al. Effects of industrial cashew nut processing on anacardic acid content and allergen recognition by IgE. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 240, n. June 2017, p. 370–376, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.146>>

MGAYA, J. et al. Cashew nut shell: A potential bio-resource for the production of bio-sourced chemicals, materials and fuels. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 1186–1201, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8GC02972E>>

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação MS/GM Nº5 - Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. **Diário Oficial União**, [s. l.], p. 360- Seção 1:Suplemento, 2017. Disponível em: <<https://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>

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>>

MOREIRA, M. D. et al. Solid coffee waste as alternative to produce carotenoids with antioxidant and antimicrobial activities. **Waste Management**, [s. l.], v. 82, p. 93–99, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.10.017>>

MOTHE, C. G. et al. Cashew Tree Gum: A Scientific and Technological Review. **International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 681–688, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.22161/ijeab/2.2.14>>

MUBOFU, E. B.; MGAYA, J. E. Chemical Valorization of Cashew Nut Shell Waste. **Topics in Current Chemistry**, [s. l.], v. 376, n. 2, p. 1–15, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s41061-017-0177-9>>

NI, C. et al. Adsorption performance of Cr(VI) onto Al-free and Al-substituted ferrihydrites. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 71, p. 66412–66419, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA09465A>>

NITHYA, K. et al. Algal biomass waste residues of *Spirulina platensis* for chromium adsorption and modeling studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 103273, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103273>>

NKUIGUE, F. P. et al. Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the

surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], n. July, p. 104618, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104618>>

NUTHITIKUL, K.; PHROMRAK, R.; SAENGNGOEN, W. Utilization of chemically treated cashew-nut shell as potential adsorbent for removal of Pb(II) ions from aqueous solution. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–14, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-60161-9>>

OGATA, F. et al. Potential of virgin and calcined wheat bran biomass for the removal of chromium(VI) ion from a synthetic aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 103710, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103710>>

OLIVEIRA, N. N. et al. Cashew nut and cashew apple: a scientific and technological monitoring worldwide review. **Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 12–21, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s13197-019-04051-7>>

OWALUDE, S. O.; TELLA, A. C. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 377–388, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bjbas.2016.11.005>>

PAIVA, F. et al. Processamento de Castanha de Caju. In: _____ **Embapa Informação Tecnológica**. Brasília, 2006. p. 53.

PAKADE, V. E.; TAVENGWA, T.; MADIKIZELA, L. M. Recent advances in hexavalent chromium removal from aqueous solutions by adsorptive methods. **RSC Advances**, [s. l.], p. 26142–26164, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C9RA05188K>>

PARLAYICI, Ş.; PEHLIVAN, E. Comparative study of Cr(VI) removal by bio-waste adsorbents: equilibrium, kinetics, and thermodynamic. **Journal of Analytical Science and Technology**, [s. l.], v. 10, n. 1, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/s40543-019-0175-3>>

PICCIN, J. S. et al. Adsorption Isotherms in Liquid Phase : Experimental , Modeling , and Interpretations. In: _____ **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification** [s.l: s.n.], p. 19-51, 2017. Disponível em: <[10.1007/978-3-319-58136-1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1)>

PRESTON, W. et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, [s. l.], v. 38, n. 3, p. 1028–1037, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832014000300035>>

RAFIAEE, S.; SAMANI, M. R.; TOGHRAIE, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous media using pomegranate peels modified by polymeric coatings: Effects of various composite synthesis parameters. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 265, n. February, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116416>>

RAMBABU, K. et al. Biosorption potential of Phoenix dactylifera coir wastes for toxic hexavalent chromium sequestration. **Chemosphere**, [s. l.], p. 128809, 2020. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128809>>

REDDY, P. C. et al. Tribological investigation of cashew nut shell oil as lubricant additive. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1757-899X/390/1/012074>>

REHMAN, A. U. et al. Toxicity of heavy metals in plants and animals and their uptake by magnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], p. 114455, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114455>>

SAADI, R. et al. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 787–799, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>>

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>>

SANTOS, A. T. et al. Potentialities of Cashew Nut (*Anacardium occidentale*) By-Product for Pharmaceutical Applications: Extraction and Purification Technologies, Safety, and Anti-inflammatory and Anti-arthritis Activities. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, [s. l.], v. 30, n. 5, p. 652–666, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/S43450-020-00090-W>>

SCALDAFERRI, C. A.; PASA, V. M. D. Green diesel production from upgrading of cashew nut shell liquid. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 111, n. April, p. 303–313, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.057>>

SHAKYA, A.; AGARWAL, T. Removal of Cr (VI) from water using pineapple peel derived biochars : Adsorption potential and re-usability assessment. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 293, p. 111497, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111497>>

SHAKYA, A.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; AGARWAL, T. Biochar synthesis from sweet lime peel for hexavalent chromium remediation from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 251, n. 97, p. 109570, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109570>>

SHARMA, B.; DANGI, A. K.; SHUKLA, P.. Contemporary enzyme based technologies for bioremediation : A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 210, p. 10–22, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.075>>

SHARMA, Deepak; CHAUDHARI, Parmesh Kumar; PRAJAPATI, Abhinesh Kumar. Removal of chromium (VI) and lead from electroplating effluent using electrocoagulation. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, [s. l.], v. 55, n. 2, p. 321–331, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1563157>>

SHOBIER, A. H.; EL-SADAAWY, M. M.; EL-SAID, G. F. Removal of hexavalent chromium by ecofriendly raw marine green alga *Ulva fasciata* : Kinetic , thermodynamic and isotherm studies. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, [s. l.], v. 46, n. 4, p. 325–331, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ejar.2020.09.003>>

SIMS, R. A.; HARMER, S. L.; QUINTON, J. S. The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide. **Polymers**, [s. l.], v. 11, n. 3, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym11030410>>

SINGH, N. B. et al. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 11, p. 187–240, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>>

SINGH, Upma; TIWARI, Rishikesh K.; PANDEY, Ravi S. Physicochemical characteristics of fertilizer industry effluent and its toxicological impact on the activity of acetylcholinesterase (AChE) in freshwater teleosts heteropneustes fossilis and Labeo rohita. **Ribarstvo, Croatian Journal of Fisheries**, [s. l.], v. 77, n. 2, p. 77–86, 2019.

SPAGNOLI, A. A.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; BASHKOVA, S. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 229, p. 465–471, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.106>>

TAHAR, L. B.; OUESLATI, M. H.; ABUALREISH, M. J. A. Synthesis of magnetite derivatives nanoparticles and their application for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 512, p. 115–126, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.044>>

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>>

TEH, C Y. et al. Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 16, p. 4363–4389, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04703>>

TSYBULSKAYA, O. N. et al. Reagent decontamination of liquid chrome-containing industrial wastes. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 13, p. 1–10, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.10.003>>

TU, B. et al. Efficient removal of aqueous hexavalent chromium by activated carbon derived from Bermuda grass. **Journal of Colloid And Interface Science**, [s. l.], 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.103>>

ULLAH, Rahman et al. Adsorption and recovery of hexavalent chromium from tannery wastewater over magnetic max phase composite. **Separation Science and Technology**, [s. l.], v. 00, n. 00, p. 1–14, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1717531>>

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>>

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

methods. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 390, p. 122156, 2020. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>>

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

WANG, Q. et al. Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by pomelo peel. **Water Science and Engineering**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 65–73, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wse.2019.12.011>>

XUE, W. et al. adsorption capacity and excellent recyclable property. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 0, p. 1–10, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.04.021>>

YADU, A. et al. Realistic Approach for Bioremediation of Heterogeneous Recalcitrant Compounds. In: SHAH, Maulin; BANERJEE, Aditi (Eds.). **Combined Application of Physico-Chemical & Microbiological Processes for Industrial Effluent Treatment Plant**. Singapore: Springer Singapore, 2020. p. 237–260. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-981-15-0497-6_11>

ZHU, Y. et al. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 678, n. 37, p. 253–266, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.416>>

CAPÍTULO II – ARTIGO

RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE BENEFICIAMENTO DA CASTANHA DE CAJU (*Anacardium occidentale* L.) COMO ADSORVENTES DE CROMO HEXAVALENTE EM SOLUÇÃO AQUOSA

Simone C. F. de Carvalho, Edna M. M. Aroucha, Francisco K. G. Santos, Ricardo H. de L. Leite.

RESUMO: O estudo investigou a casca da castanha de caju *in natura* (CN) e beneficiada (CB) como adsorvente para a remoção de cromo (VI) em meio aquoso. Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), ponto de carga zero (PCZ), espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e determinação de grupos funcionais pelo método de Boehm. Os experimentos de adsorção avaliaram a influência do pH, tempo de contato e temperatura. Vários modelos cinéticos e de isotermas de adsorção foram ajustados aos dados experimentais. O modelo de Elovich foi o que melhor se ajustou a cinética de adsorção. Os modelos de isotermas de Langmuir e Sips foram os que melhor se ajustaram ao equilíbrio de adsorção. A capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$), foi de 221,97 mg.g⁻¹ para o adsorvente CN e de 236,67 mg.g⁻¹ para o adsorvente CB, obtidas na temperatura de 38 °C, de acordo com o modelo de Langmuir. O estudo termodinâmico indicou que a adsorção foi espontânea e de natureza endotérmica, além disso, constatou-se que o processo de adsorção do Cr (VI) nos adsorventes foi favorecido pelo aumento da temperatura. Os resultados obtidos mostraram que a casca da castanha de caju possui grande potencial para ser utilizada como adsorvente na remoção de cromo (VI).

Palavras-Chave: Adsorção. Cromo hexavalente. Casca de castanha de caju.

ABSTRACT: The study investigated the cashew nut shell *in natura* (CN) and processed (CB) as absorbent for the removal of chromium (VI) in aqueous medium. The materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), zero charge point (PCZ), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and determination of functional groups by the Boehm method. The adsorption experiments evaluated the influence of pH, contact time and temperature. Various kinetic and adsorption isotherm models were fitted to the experimental data. The Elovich model was the one that best adjusted the adsorption kinetics. The Langmuir and Sips isotherm models were the ones that best fit the adsorption equilibrium. The maximum adsorption capacity (q_{max}) was 221.97 mg g⁻¹ for the CN adsorbent and 236.67 mg g⁻¹ for the CB adsorbent, obtained at a temperature of 38 °C, according to the model of Langmuir. The thermodynamic study indicated that the adsorption was spontaneous and of an endothermic nature, in addition, it was found that the process of adsorption of Cr (VI) in the adsorbents was favored by the increase in temperature. The results obtained showed that the cashew nut shell has great potential to be used as absorbent in the removal of chromium (VI).

Keywords: Adsorption. Hexavalent chromium. Cashew nut shell.

1 INTRODUÇÃO

O cromo apresenta diversas aplicações industriais, o incluindo como um dos metais tóxicos perigosos mais comuns. Esse metal quando em solução aquosa possui diversos estados

de oxidação, dos quais o Cr (III) (cromo trivalente) e o Cr (IV) (cromo hexavalente) são os mais relevantes, principalmente devido às suas propriedades toxicológicas e ambientais. O cromo hexavalente é mais perigoso em decorrência de sua mobilidade e alta solubilidade em água, além de ser potencialmente mutagênico, teratogênico e carcinogênico. Já o cromo trivalente é insolúvel e imóvel em condições ambientais, chegando mesmo a ser essencial, em pequenas concentrações, para alguns organismos vivos, apresentando relevância biológica (TAHAR; OUESLATI; ABUALREISH, 2018).

As indústrias de galvanoplastia, metalurgia, eletrodeposição, baterias, corantes agroquímicos, petroquímicos, fertilizantes, processamento de couro e produção de ácido crômico são consideradas fontes predominantes de contaminação por cromo no meio ambiente (NI et al., 2016). Sendo necessário o uso de técnicas que removam esse contaminante dos efluentes industriais antes de seu descarte.

A adsorção, precipitação, coagulação e floculação, método eletroquímico, separação por membrana, troca iônica e biorremediação são alguns dos métodos utilizados na remoção de metais tóxicos. No entanto, a maioria desses métodos apresentam limitações que os tornam inviáveis e desvantajosos para uso em escala industrial, como: alto custo, grande volume de lodo gerado, baixa remoção do poluente e condições operacionais instáveis (TSYBULSKAYA et al., 2019).

Dentre os métodos citados, a adsorção tem destaque, por ser considerado um método simples, eficaz e de baixo custo, que vem sendo muito difundido atualmente, principalmente pela sua capacidade de remover poluentes em baixas concentrações (<100 mg/L) com alta eficiência, sem implicações secundárias na poluição. Além de ser uma técnica reversível, com possibilidade de regeneração do adsorvente e dos metais adsorvidos (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019; ZHU et al., 2019).

Os adsorventes naturais apresentam características econômicas e ecológicas interessantes, principalmente devido à sua abundância, baixo custo, alta eficiência de remoção de metais tóxicos em soluções diluídas, possibilidade de regeneração do bioadsorvente e recuperação dos metais (KAYA et al., 2014).

Resíduos agrícolas, como: casca de cacau (NKUIGUE FOTSING et al., 2020), farelo de trigo (OGATA et al., 2020), casca de maçã (ENNIYA; RGHIUI; JOURANI, 2018), resíduos de coco (RAMBABU et al., 2020), dentre outros vêm sendo utilizados como materiais alternativos no processo de descontaminação de efluentes, principalmente devido ao alto custo dos adsorventes convencionais.

Além disso, os resíduos agrícolas também constituem uma preocupação ambiental principalmente pela sua geração ocorrer em escala industrial e pela falta de mecanismos sustentáveis para o descarte. A busca por materiais funcionais e químicos a partir de recursos renováveis é considerada uma alternativa promissora para esse problema, e a casca da castanha de caju está entre os resíduos agrícolas mais versáteis, por ser um material renovável de base biológica com grande potencial para uso como matéria-prima na produção de produtos químicos de valor agregado (MGAYA et al., 2019).

A castanha de caju, principal foco da cadeia produtiva da cultura do caju, apresenta cerca de 35-45% de amêndoa e 55-65% de casca, gerando uma quantidade significativa de resíduos sólidos na indústria de beneficiamento de castanhas de caju, e seu descarte inadequado causa sérios problemas ambientais (MUBOFU; MGAYA, 2018).

Dessa forma, a casca de castanha de caju vem sendo estudada para sua utilização de forma mais eficiente. Alguns pesquisadores estudaram essa biomassa como adsorvente natural para a remoção de compostos poluentes, como: íons metálicos de Cd (II), Pb (II), Cr (III), Cu (II), Zn (II) e azul de metileno (COELHO et al., 2014; NUTHITIKUL; PHROMRAK; SAENGNGOEN, 2020; SPAGNOLI; GIANNAKOUDAKIS; BASHKOVA, 2017). Esse adsorvente natural possui potencial para substituir adsorventes comerciais, como o carvão ativado, que apresentam alto custo.

Nesse contexto, o trabalho busca avaliar a casca de castanha de caju antes e após o processo de beneficiamento da indústria como bioadsorvente para remoção de cromo hexavalente em efluentes industriais, comparando a eficiência dos materiais adsorventes (casca *in natura* e beneficiada) na capacidade de adsorção, compreendendo o mecanismo de adsorção do cromo hexavalente nestes materiais, através da cinética e termodinâmica de adsorção.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção do bioadsorvente

Foram utilizadas para o estudo cascas de castanha de caju *in natura* (CN) e casca de castanha de caju beneficiada (CB), gentilmente cedidas pela Usina Brasileira de Óleos e Castanha (USIBRAS), localizada na cidade de Mossoró, Rio Grande do Norte.

As cascas *in natura* foram obtidas a partir das castanhas de caju, secas ao sol e cortadas manualmente para retirada da amêndoa. E as cascas beneficiadas foram submetidas aos processos de cozimento e decorticação.

No processo de cozimento as castanhas são imersas no LCC aquecido a uma temperatura de 200-240 °C por aproximadamente 3 minutos. Após o cozimento as castanhas são centrifugadas para remover o LCC e posteriormente resfriadas, tornando-se quebradiças, facilitando o processo de decorticação. O processo de decorticação consiste na abertura da castanha para separar a casca da amêndoa.

Para obtenção do adsorvente CN, a casca *in natura* foi triturada em um moinho de facas e posteriormente, o líquido da casca da castanha de caju (LCC) foi extraído por meio de lavagem com óleo de coco saponificado, utilizando 50 g de casca triturada em 1,0 litro de sabão de coco 1% m.v, mantido sob agitação durante 30 min com o auxílio de um agitador de hélice, Tecnal, com velocidade de agitação de 520 rpm. Após isso, o material foi lavado com água destilada até que o filtrado não apresentasse absorbância na região do visível em espectrofotômetro. Por fim, a biomassa foi seca em estufa com renovação de ar a 60 °C durante 24 horas.

A casca beneficiada foi triturada em moinho de facas, lavada com água destilada para retirar impurezas e seca em uma estufa com renovação de ar a 60° C, durante 24 horas, obtendo-se o adsorvente CB.

O material adsorvente foi separado e classificado por granulometria utilizando um agitador de peneiras (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda., Laboratório de Solos – UFERSA/Mossoró/RN), com aberturas nas faixas granulométricas de 2,00 a 0,074 mm (10 a 200 Mesh/Tyler), durante 10 min.

Foram utilizadas nos experimentos a fração do material que compreendeu a maior quantidade retida, representada pelo tamanho de diâmetro médio de 1,00 mm para ambos os materiais (apêndice A). A Figura 01 mostra a casca de castanha de caju *in natura* e beneficiada e os adsorventes preparados a partir das mesmas.

Figura 01 – Casca de castanha de caju *in natura* (I) e adsorvente CN (II); Casca de castanha de caju beneficiada (III); Adsorvente CB (IV).



2.2 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero (PCZ), espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e determinação dos grupos funcionais pelo método Boehm.

2.2.1 Difração de raios X

O grau de cristalinidade da estrutura dos adsorventes foi avaliado por difração de raios-x (DRX) através dos difratogramas obtidos em um equipamento RIGAKU, modelo MINIFLEX II, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) obtida por 30 kV em corrente de filamento de 15 mA com variação angular entre 10 e 80°.

2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da superfície dos materiais foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio TESCAN, modelo VEGA3 LMU, com voltagem de 20 kV, distância de trabalho de 10,18 mm, feixe de elétrons secundários e ampliações de 28, 100, 500, 1000, 3000 e 10000 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.

2.2.3 Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os materiais adsorventes antes e após a adsorção foram avaliados por espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes foram determinados a partir dos espectros obtidos em um equipamento SHIMADZU, modelo FTIR- 8300, na região entre 400 e 4000 cm^{-1} , utilizando pastilhas de KBr.

2.2.4 Determinação dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm

O método proposto por Boehm (2002) foi utilizado para identificar os grupos funcionais predominantes na superfície dos materiais. A determinação dos grupos ácidos foi realizada em triplicata adicionando-se 0,5 g dos adsorventes CN e CB a erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL das soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol.L⁻¹, carbonato de sódio (Na₂CO₃) 0,1 mol.L⁻¹ e bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 0,1 mol.L⁻¹ padronizadas, agitados durante 24 h, à temperatura de 28 °C ambiente. Logo após, foi retirada uma alíquota de 10 mL de cada uma das amostras para proceder com a titulação. Na amostra de NaOH adicionou-se 15 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e o indicador fenolftaleína. Para as amostras de Na₂CO₃ e de NaHCO₃, adicionou-se 15 e 20 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹, respectivamente, indicador fenolftaleína e aqueceu até o início da ebulição. As amostras foram tituladas contra uma solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Testes em branco foram realizados seguindo a mesma metodologia.

Os grupos básicos foram determinados adicionando 0,5 g dos adsorventes a 50 mL de solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹, e agitados por 24 h. Após esse tempo, retirou-se uma alíquota de 10 mL e titulou-se com solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ utilizando fenolftaleína como indicador.

A Equação (01) foi utilizada para determinar a quantidade de cada grupo ácido (mEq g⁻¹) presente na superfície do material. A titulação da amostra de NaHCO₃ determinou a quantidade dos grupos carboxílicos. Os grupos lactônicos foram determinados pela diferença dos grupos obtidos da titulação de Na₂CO₃ e NaHCO₃ e os grupos fenólicos foram encontrados pela diferença dos grupos obtidos da titulação de NaOH e Na₂CO₃.

$$m_{eq} = \frac{V_T \cdot n_B \cdot (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad (01)$$

onde, V_T é o volume das soluções de HCl, NaOH, NaHCO₃ ou Na₂CO₃ (mL), V_b é volume de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ gasto na titulação do branco, V_{am} é o volume de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ gasto nas titulações das amostras (mL), V_{al} é o volume da alíquota da amostra (mL) e N_b é concentração da solução de NaOH (mol.L⁻¹).

A quantidade de grupos básicos foi determinada pela Equação (02).

$$m_{eq} = \frac{V_T \cdot n_B \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (02)$$

2.2.5 Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) 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, foi realizado em triplicata adicionando 150 mg dos biossorventes em 50 mL de solução aquosa de NaCl $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ sob diferentes condições de pH inicial (0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12), ajustados com soluções de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl ou NaOH, à temperatura ambiente ($25 - 30^\circ \text{ C}$), com agitação constante de 180 rpm. Após 48 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).

2.3 Análise dos íons cromo (VI)

A concentração de íons de cromo (VI) nos ensaios de adsorção foi determinada por espectrofotometria usando difenilcarbazida como agente complexante, conforme norma técnica NBR 13738 (ABNT, 1996). Esse método é utilizado para baixas concentrações de cromo (abaixo de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$). A curva analítica (apêndice B) foi obtida em comprimento de onda de 540 nm a partir de 10 soluções padrões de cromo hexavalente nas concentrações de 0,05 a $0,50 \text{ mg.L}^{-1}$.

Para altas concentrações de cromo foi utilizado o método direto, o qual se obteve curva analítica (apêndice C) utilizando o comprimento de onda de 350 nm, comprimento de maior absortividade para o cromo hexavalente (SANCHEZ-HACHAIR; HOFMANN, 2018).

2.4 Ensaios de adsorção

Os experimentos de adsorção do cromo (VI) para os adsorventes CN e CB foram realizados utilizando-se uma solução de cromo (VI), preparada a partir do reagente dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) de grau analítico.

2.4.1 Estudo da influência do pH no processo de adsorção

O estudo da influência do pH na adsorção de cromo (VI) para os adsorventes CN e CB foi realizado em triplicata a partir de 50 mL de uma solução de Cr (VI) com concentração de

50 mg.L⁻¹ e pH ajustados de 0 a 12 com soluções de HCl e NaOH 1,0 mol.L⁻¹, utilizando 0,2 g de cada um dos adsorventes, mantidos sob agitação constante de 180 rpm em uma incubadora SHAKER SOLAB, modelo SL-222 durante 24 horas, a uma temperatura de 28° C. A eficiência de adsorção em função do pH foi calculada a partir da Equação 03.

$$\% \text{ adsorção} = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (03)$$

onde, C_0 é a concentração inicial de Cr (VI) (mg/L) e C_e (mg/L) é concentração de Cr (VI) no equilíbrio.

2.4.2 Estudo cinético da adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes CN e CB

No estudo cinético de adsorção do Cr (VI) para os adsorventes CN e CB foi realizado experimentos em triplicata, utilizando solução de cromo com concentração de 50 mg.L⁻¹, agitação magnética constante de 180 rpm, temperatura de 28 °C e pH = 1,0 (valor pré-determinado pelo estudo do pH). Adicionou-se 0,2 g de cada um dos adsorventes a 50 mL da solução de Cr (VI) e manteve-se em agitação até que a concentração de cromo se mantivesse constante. Alíquotas de 0,5 mL em diferentes intervalos de tempo foram retiradas e diluídas em balões volumétricos de 50 mL. As alíquotas foram analisadas pelo método colorimétrico da difenilcarbazida. A quantidade de Cr (VI) adsorvido por massa do adsorvente (q_t) foi calculado a partir da Equação 04.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (04)$$

no qual, q_t é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g); C_0 (mg/L) é a concentração inicial de Cr (VI), C_t (mg/L) é a concentração de Cr (VI) no tempo t ; V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa de adsorvente.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula, Elovich e Avrami foram ajustados aos dados experimentais e posteriormente avaliados pelo critério de informação de Akaike corrigido (AIC_c) para identificar o modelo de máxima verossimilhança.

2.4.3 Estudo das isotermas de adsorção

Na obtenção das isotermas de adsorção, experimentos em triplicata foram realizados utilizando 0,2 g dos adsorventes adicionados a 50 mL de solução aquosa de Cr (VI) nas concentrações de 100, 300, 500, 700, 1200, 1500, 3000, 4000, 6000 e 10000 mg.L⁻¹ nas temperaturas de 28, 38, 48 e 58°C. As condições experimentais, pH 1,0, agitação de 180 rpm e tempo de contato de 180 min, foram pré-determinados no estudo cinético. Após o período de agitação, as amostras foram analisadas por espectrofotometria para determinação da concentração de cromo hexavalente, através de curva analítica determinada anteriormente. Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Sips, RedlichPeterson, Temkin, Toth, Khan e Radke-Prausnitz foram ajustados aos dados experimentais, e o modelo de máxima verossimilhança foi identificado pelo Critério de Informação de Akaike corrigido (AIC_C). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi calculada a partir da equação 05.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (05)$$

no qual, q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio; C_o (mg/L) é a concentração inicial de Cr (VI), C_e (mg/L) é a concentração de Cr (VI) no equilíbrio; V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa de adsorvente.

2.4.4 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 06 e 07:

$$AIC = n \left[\ln \frac{SS}{n} \right] + 2K \quad (06)$$

$$AIC_C = AIC + \left[\frac{2K(K+1)}{n-K-1} \right] \quad (07)$$

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 (AIC_C) 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 AIC_C em relação ao AIC ou AIC_C do modelo mais apropriado (AIC_{min}), considerando o grupo de modelos avaliados, conforme definido pelas Equação 08 (DANKS; SHARMA; SARSTEDT, 2020):

$$\Delta_i(AIC) = AIC_i - AIC_{min} \quad (08)$$

A partir das diferenças Δ_i no valor de Akaike, é possível estimar a probabilidade relativa do modelo, conforme descreve a Equação 09. 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).

$$w_i = \frac{\exp(-\Delta_i/2)}{\sum \exp(-\Delta_i/2)} \quad (09)$$

2.4.5 Estudo termodinâmico

A partir dos resultados obtidos no estudo das isotermas de adsorção foram identificados os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção. Para isso utilizou-se as constantes de equilíbrio obtidas pelo modelo de isoterma de Langmuir.

As constantes de Langmuir têm sido amplamente utilizadas para determinar os parâmetros termodinâmicos. No entanto, para sua utilização na equação de Vant'Hoff é necessário torná-las um valor adimensional através da Equação 10 (GHOSAL; GUPTA, 2017; LIMA; HOSSEINI-BANDEGHARAEI; CARLOS, 2018):

$$K_{eq} = \frac{(K_L \cdot MM \cdot C^\circ)}{\lambda} \quad (10)$$

A constante de equilíbrio adimensional (K_{eq}) é obtida através do valor da constante equilíbrio de Langmuir (K_L), convertido de $L \cdot mg^{-1}$ para $L \cdot g^{-1}$, multiplicado pela massa molar (MM) do adsorvato ($g \cdot mol^{-1}$) e a concentração padrão do adsorvato ($1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) dividido pelo coeficiente de atividade (λ) (adimensional), que é considerado unitário para soluções diluídas.

A variação da energia livre de Gibbs, ΔG°_{ads} (J/mol), foi calculada a partir da Equação 11:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (11)$$

na qual, R é a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J} \cdot K^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta em Kelvin (K) e K (adimensional) é a constante de equilíbrio obtidas pelo modelo de Isoterma de Langmuir (K_L).

Os valores da variação de entalpia ΔH°_{ads} (J/mol), e a variação da entropia ΔS°_{ads} (J/mol.K), foram determinados pela interceptação e inclinação da reta da energia livre de Gibbs versus a temperatura, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos adsorventes

3.1.1 Difração de raios X

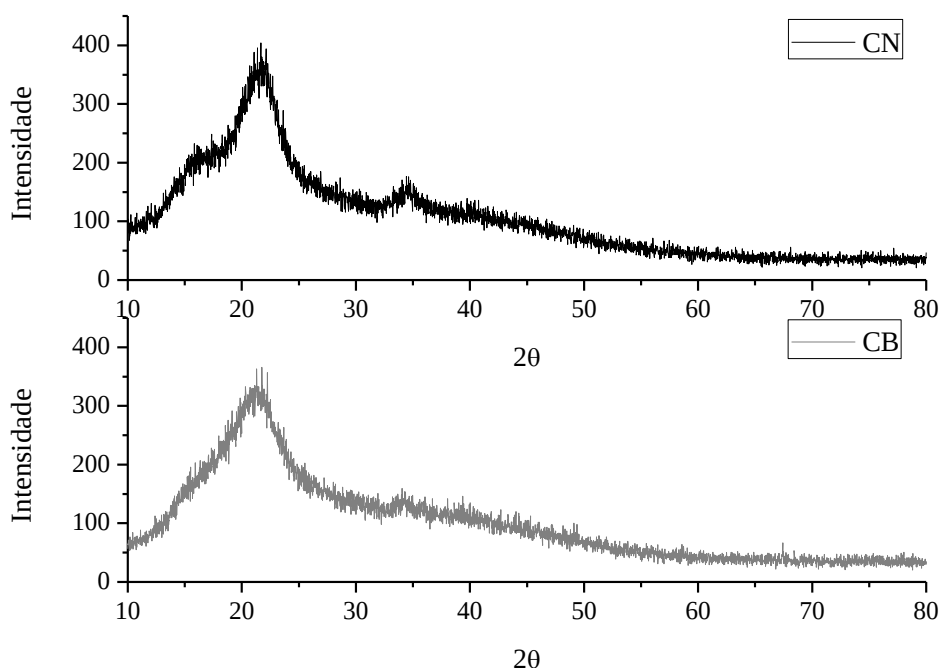
Os difratogramas de raios X dos adsorventes CB e CN são apresentadas na Figura 02. Os picos observados nos difratogramas indicam a presença de material amorfo, onde podem estar presentes lignina, hemicelulose e celulose amorfa. Nos espectros foi verificada a presença de

um pico com maior intensidade em aproximadamente $2\theta = 22^\circ$, esse pico é típico da celulose Tipo I (AWANG et al., 2019).

Também é verificado picos de baixa intensidade em cerca de $2\theta = 16^\circ$ que corresponde à fase amorfa da celulose e em $2\theta = 34,5^\circ$, atribuído a celulose I β cristalina. (BOUKIR; FELLAK; DOUMENQ, 2019; SUNGHYUN et al., 2015).

Observa-se que a intensidade dos picos é maior para o adsorvente CN, isso se deve ao processo de torrefação ao qual o material CB foi submetido, ocasionando a decomposição térmica da hemicelulose e parcialmente da celulose, o que torna o material mais amorfo (NAM et al., 2020).

Figura 02 – Difratogramas de raios-X para adsorventes CN e CB.



3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 03 e 04 representam as micrografias para os adsorventes CN e CB, nas resoluções de 28, 100, 500, 1000, 3000 e 10000 vezes. As imagens mostram uma morfologia heterogênea, com aspecto poroso e esponjoso. Também é observada uma estrutura de poros profundos, tipo crateras, em ambos os adsorventes, essa característica pode promover a difusão das espécies de cromo (VI) para dentro dos poros do material adsorvente.

A presença de celulose no material adsorvente contribui para a formação de estruturas porosas, devido à presença de muitas ligações de hidrogênio presentes nas macromoléculas de

celulose (XUE et al., 2018). De acordo com Spagnoli et. al (2017), a porosidade é um parâmetro fundamental para a eficiência de adsorção, pois facilita a acessibilidade aos sítios ativos do material adsorvente. Com base nisso, pode-se inferir que os adsorventes CN e CB possui uma morfologia adequada para adsorção.

Figura 03 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para o adsorvente CN com ampliação de 28 (a), 100 (b), 500 (c), 1000 (d), 3000 (e) e 10000 (f) vezes.

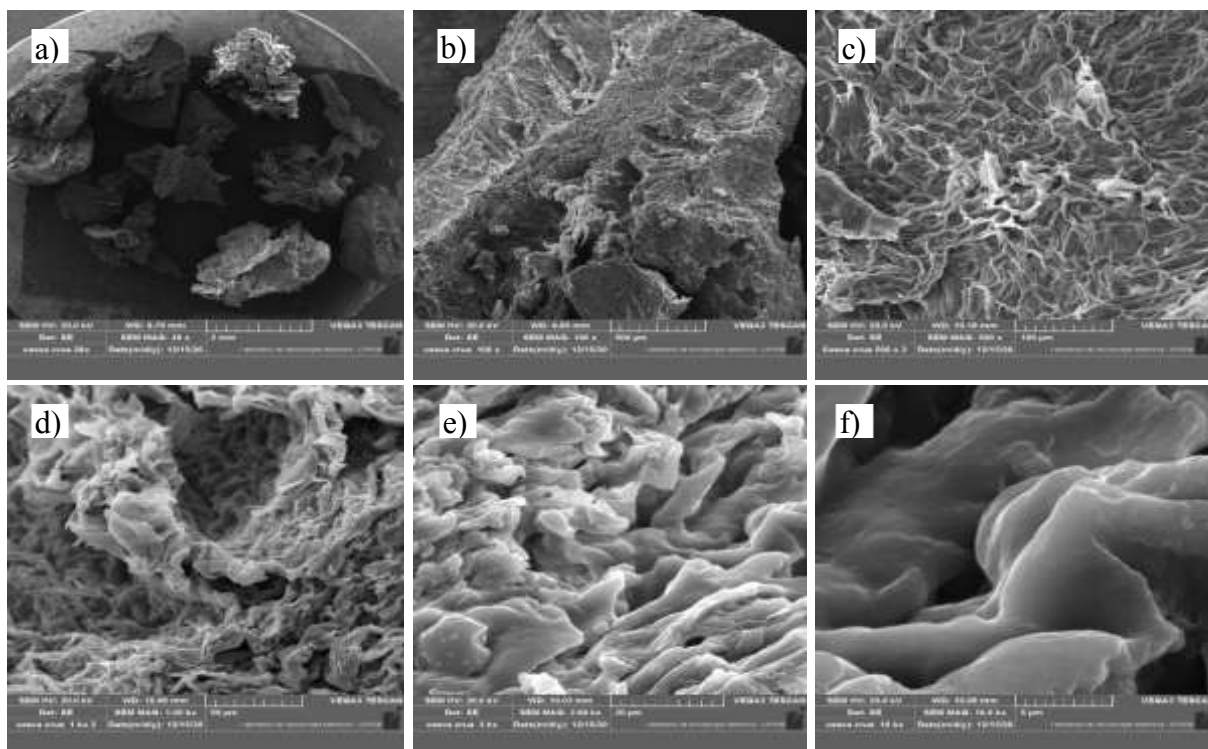
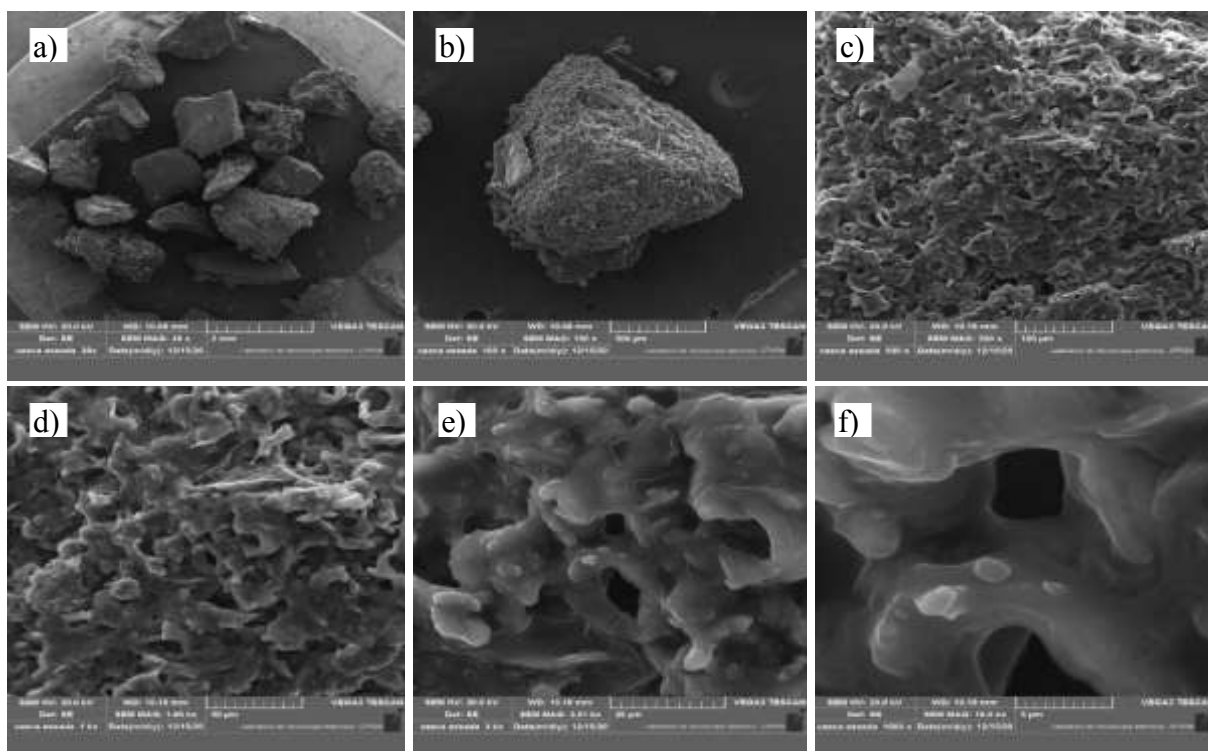


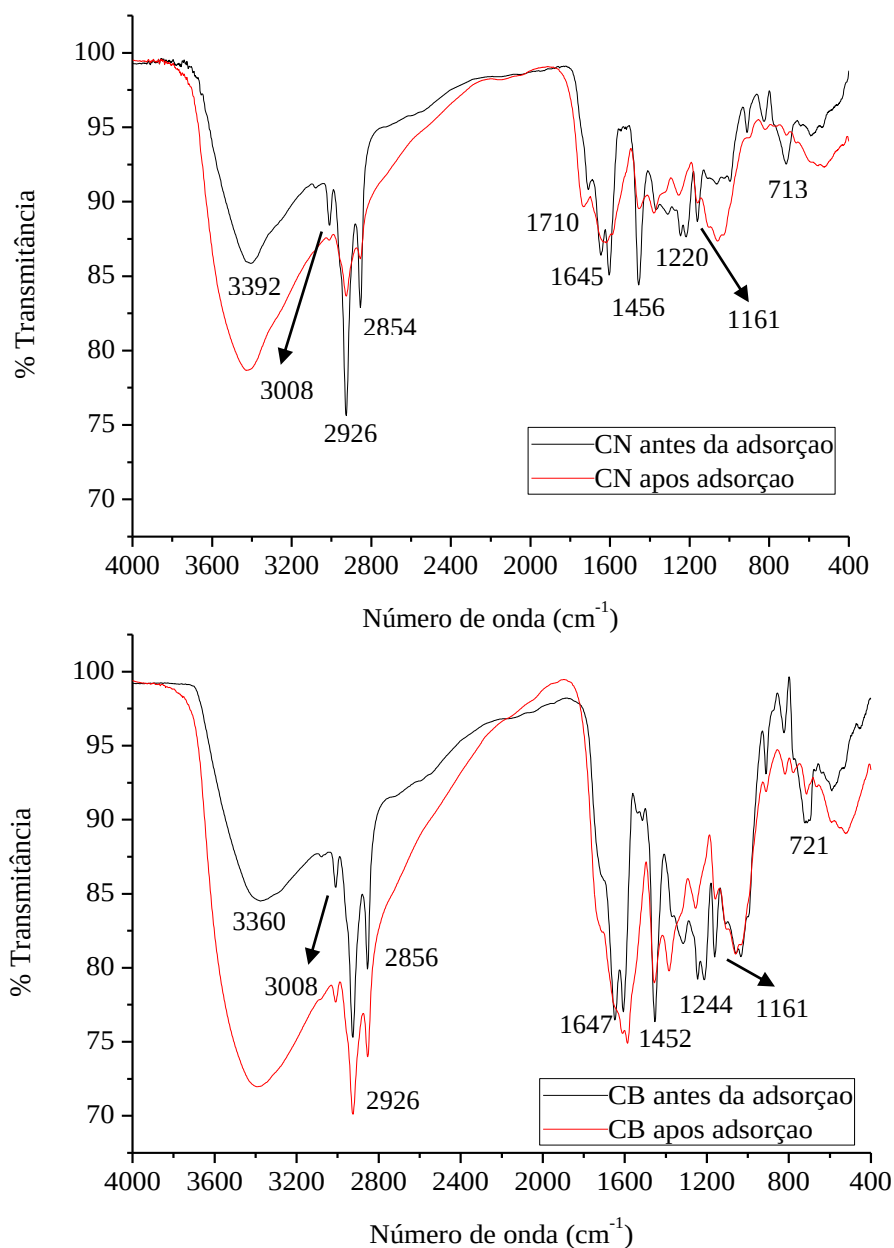
Figura 04 – Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura para o adsorvente CB com ampliação de 28 (a), 100 (b), 500 (c), 1000 (d), 3000 (e) e 10000 (f) vezes.



3.1.3 FTIR

Os espectros de FTIR dos adsorventes CB e CN antes e depois da adsorção de íons cromo (VI) são mostrados na Figura 05.

Figura 05 – Espectros de infravermelho nos intervalos de 400 a 4000 cm^{-1} , para os adsorventes CN e CB antes e após adsorção.



Os espectros mostram a presença de grupos funcionais aniônicos (hidroxila, carboxila), característicos de materiais lignocelulósicos. Em ambos os espectros, aparece uma banda larga com picos de absorção intensa em cerca de 3400 cm^{-1} que correspondem às vibrações do estiramento OH, indicando a presença de água adsorvida ou estruturas fenólicas na superfície do material, encontradas na celulose e lignina (NUITHITIKUL; PHROMRAK; SAENGNGOEN, 2020). Uma banda com baixa intensidade é observada em 3008 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento =C-H, presente no anel aromático.

Os picos em aproximadamente $2860\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos aos alongamentos simétrico e assimétrico da ligação C-H dos grupos metil (CH_3) e metileno (CH_2), característicos das cadeias alifáticas saturadas (SMITH et al., 2021). Os picos de absorção em 720 cm^{-1} estão relacionados a deformação angular assimétrica no plano dos grupos metil, também denominada de banda de cadeia longa (quatro grupos ou mais de CH_2).

O pico intenso em torno de 1650 cm^{-1} está relacionado ao estiramento $\text{C}=\text{O}$, característico dos grupos carbonila. Os compostos aromáticos são identificados a partir das bandas de absorção em $1602/1608$ e $1454/1456\text{ cm}^{-1}$, que são características do alongamento de ligações $\text{C}=\text{C}$ presentes no anel aromático (LIN et al., 2018). As bandas de absorção entre $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao estiramento das ligações C-O, presentes em grupos funcionais, como fenol, ésteres, álcoois, éteres.

Uma banda em 1710 cm^{-1} , característica do grupo COOH (carboxila) foi observada apenas no adsorvente CN. No adsorvente CB essa banda de absorção não aparece, isso pode ser devido ao processo de torrefação ao qual a casca beneficiada foi submetida, ocasionando a degradação da hemicelulose e parcialmente da celulose, além da descarboxilação do ácido anacárdico que é convertido a cardanol.

A composição dos principais constituintes da casca de castanha de caju varia de acordo com a técnica de extração do líquido da casca de castanha de caju utilizada. Quando são utilizados solventes no processo de extração do LCC, onde se obtém o LCC natural, os constituintes apresentam cerca de 60-65% de ácido anacárdico, 15-20% de cardol, 10% de cardanol e traços de metilcardol. Já a técnica de torrefação das cascas do caju em altas temperaturas, na qual ocorre a descarboxilação do ácido anacárdico, obtém-se o LCC técnico, que apresenta o cardanol como principal constituinte, com cerca de 60-65% (MGAYA et al., 2019).

Os espectros de absorção após a adsorção mostram um aumento na intensidade dos picos atribuídos aos grupos hidroxila (OH), alifático (CH_2) e carbonila ($\text{C}=\text{O}$) do adsorvente CB, e aumento da intensidade das bandas relacionadas aos grupos hidroxila e carboxila do adsorvente CN, esse aumento pode ser atribuído à ligação dos íons de Cr (VI) a esses grupos presentes na superfície. Os íons HCrO_4^- se ligam ao adsorvente por atração eletrostática, devido a superfície do material adsorvente está carregada positivamente, ocorrendo a doação de prótons para a solução, os íons HCrO_4^- hidratados perdem água de hidratação, contribuindo para ligação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente aos íons de Cr (VI).

A presença de grupos hidroxilas, carboxila e carbonila que atuam como sítios ativos na superfície de materiais adsorventes contribuem significativamente para a adsorção de metais, além de indicar a acidez ou basicidade da superfície (ZHAO et al., 2018).

3.1.4 Quantificação dos grupos ácidos e básicos pelo Método Boehm

Na avaliação dos grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície dos materiais utilizou-se a titulação de Boehm, onde se quantificou os grupos superficiais ácidos (fenólicos, lactônicos e carboxílicos) e básicos, conforme pode ser observado na Tabela 01.

Tabela 01 – Caracterização dos grupos superficiais dos adsorventes CB e CN pelo método Boehm com intervalo de confiança de 95%.

Concentrações de superfície (mmol.g ⁻¹)					
Amostras	Grupos Ácidos			Grupos Ácidos	Grupos Básicos
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	(Total)	(Total)
CB	5,11 ± 0,03	4,80 ± 0,05	3,66 ± 0,05	13,56 ± 0,10	4,82 ± 0,03
CN	4,97 ± 0,03	4,72 ± 0,05	3,61 ± 0,00	13,29 ± 0,08	4,89 ± 0,05

Nota: Teste-T com nível de significância de 5% - grupos ácidos totais: $t_{95} = 0,011$; p valor = 0,818; grupos básicos totais: $t_{95} = 0,058$; p valor = 0,500.

Foi encontrada uma maior quantidade grupos carboxílicos, em comparação com os grupos fenólicos e grupos lactônicos. A presença de ácidos carboxílicos favorece a adsorção, devido a protonação desses grupos ocorrer mais facilmente em pH ácido. Já para os grupos fenólicos e lactônicos a dissociação ocorre em valores de pH mais elevados, pois apresentam força iônica relativamente mais fraca que os ácidos carboxílicos (KIMURO; KIRISHIMA; SATO, 2015).

Os resultados obtidos na titulação pelo método de Boehm, também mostraram que a superfície dos adsorventes CB e CN possui quantidade de grupos ácidos e básicos muito próximos entre eles. Foi verificado através da análise estatística do teste-T, com nível de significância de 5%, que os valores obtidos para os grupos ácidos totais ($t_{95} = 0,011$; p valor = 0,818) de ambos os adsorventes apresentaram diferença significativa entre si. É observada uma quantidade um pouco maior de grupos ácidos totais para o adsorvente CB em comparação com o adsorvente CN, $13,56 \pm 0,10$ mmol.g⁻¹ e $13,29 \pm 0,08$ mmol.g⁻¹, respectivamente,

evidenciando que o CB apresenta caráter mais ácido em comparação com o adsorvente CN. Já para os grupos básicos totais ($t_{95} = 0,058$; p valor = 0,500) verificou-se que não há diferença estatística entre os adsorventes.

A maior quantidade de grupos ácidos encontrados demonstra que a superfície dos adsorventes CB e CN apresentam características predominantemente ácidas. Segundo Deák et al. (2019) o valor do pH tende a diminuir com a presença de grupos ácidos, influenciando positivamente a adsorção dos íons cromo (VI).

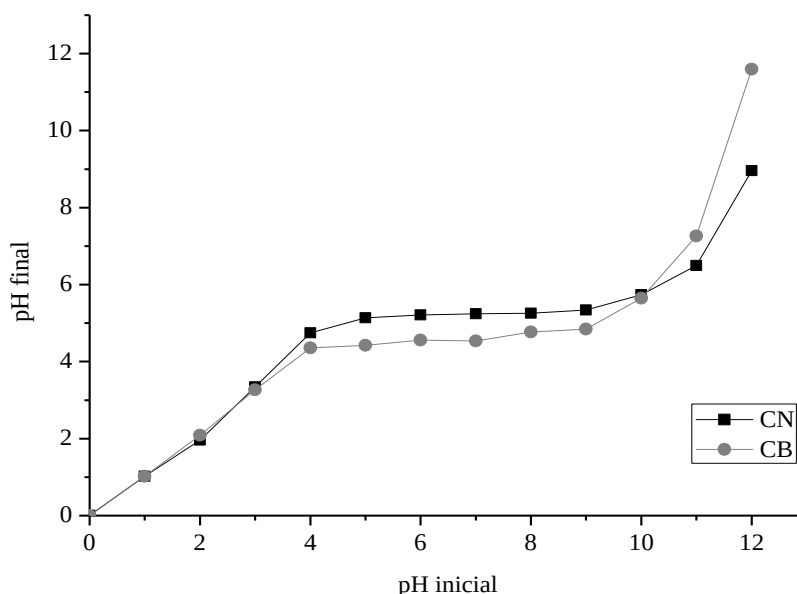
3.1.5 Ponto de Carga zero (pH_{PCZ})

Os resultados obtidos para o ponto de carga zero apresentaram carga nula em pH ácido para ambos os adsorventes, conforme é observado na Figura 06. O adsorvente CB apresentou um valor levemente mais ácido em comparação com o adsorvente CN, obtendo valor $4,47 \pm 0,1$ e $5,24 \pm 0,1$, respectivamente.

O valor mais baixo para o ponto de carga zero do adsorvente CB está relacionado a maior quantidade de grupos ácidos presentes na superfície desse material, conforme observado na determinação dos grupos ácidos e básicos pelo método de Boehm, evidenciando que o adsorvente CB apresenta superfície mais ácida que o adsorvente CN, e isso está relacionado ao processo de torrefação ao qual o material CB é submetido no beneficiamento das castanhas.

A superfície do sólido fica carregada positivamente quando o pH é menor que o valor do ponto de carga zero, promovendo a adsorção de ânions. Em pH ácido o cromo está presente predominantemente na forma do ânion $HCrO_4^-$ (ISLAM et al., 2020), essa forma se liga aos grupos ativos carregados positivamente por atração eletrostática.

Figura 06 – Curvas da determinação do pH do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) para os adsorventes CN e CB.



3.2 Ensaios de adsorção

3.2.1 Estudo da influência do pH no processo de adsorção

A Figura 07 representa a eficiência de adsorção em função do pH, na qual observa-se que a capacidade máxima de adsorção ocorre em valores de pH entre 0 e 2 para ambos os materiais, obtendo-se uma capacidade de remoção de aproximadamente 99%. O aumento do pH de 3 à 12 diminuiu a eficiência de adsorção. Devido ao aumento do pH tornar a superfície dos adsorventes CB e CN carregada mais negativamente, há repulsão entre os íons de Cr (VI) e a superfície dos adsorventes.

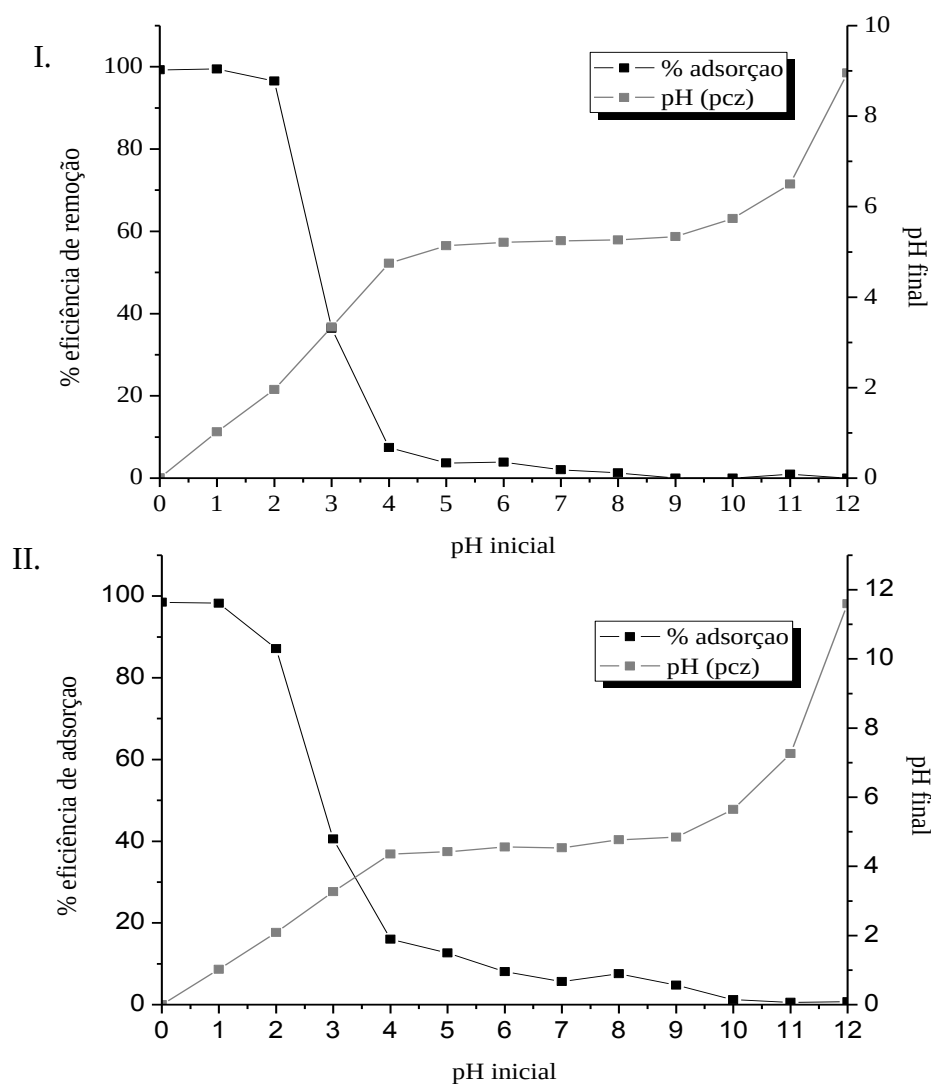
Os resultados da influência do pH apresentados nesse estudo está de acordo com os resultados obtidos por diversos pesquisadores que relataram diminuição na eficiência de remoção dos materiais adsorventes com o aumento do pH, e que além disso obtiveram máxima adsorção de Cr (VI) em $\text{pH} \sim 2,0$ (LIN et al., 2018b; LABIED et al., 2018; RAFIAEE; SAMANI; TOGHRAIE, 2020; WANG et al., 2020; SMITH et al., 2021).

Os grupos funcionais presentes nos adsorventes são protonados em baixos valores de pH, atraindo os íons de Cr (VI) carregados negativamente. Para valores de pH altos, os grupos funcionais repelem os íons de Cr (VI) carregados negativamente. Dessa forma, a adsorção pode ocorrer por atração eletrostática, através da combinação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente com os íons de Cr (VI) carregados negativamente.

A influência do pH na adsorção dos íons metálicos pode ocorrer pela concorrência entre o metal e os íons H^+ pelos sítios ativos, portanto a adsorção do cromo hexavalente depende da espécie de cromo hexavalente dominante no meio. O Cr (VI) forma várias espécies de íons estáveis que dependem do pH e da concentração do meio, para pH abaixo de 1,00 há formação do ácido crômico (H_2CrO_4), que é uma espécie neutra, dificultando a adsorção pela retenção nas cargas presentes na superfície do adsorvente. Em pH abaixo de 5,0 estão presentes os íons bicromato ($HCrO_4^-$) em altas concentrações, e os íons dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) em concentrações mais baixas. E para valores pH de 6,5 a 12,0 predominam os íons cromato (CrO_4^{2-}) (ISLAM et al., 2020).

Assim, os íons bicromato e dicromato presentes na solução foram adsorvidos em valores de pH abaixo do PCZ (PCZ = 4,47 para o CB e PCZ = 5,24 para o CN), na qual a carga da superfície do material é positiva, favorecendo a adsorção.

Figura 07 – Influência do pH e ponto de carga zero para os adsorventes CN (I) e CB (II).



3.2.2 Estudo cinético da adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes CN e CB

A taxa de remoção dos adsorventes CN e CB foi estudada através das medidas da concentração em função do tempo, mantendo a massa de adsorvente, o volume e a concentração inicial de adsorvato constantes.

Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula, Elovich e Avrami. A Tabela 02 mostra os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos no ajuste dos modelos cinéticos aos dados experimentais. O menor valor do AIC_C obtido foi -14,5422 para CN e -9,9970 para CB, com probabilidade de descrever os dados experimentais de 93,90% para CN e 96,30% para CB, demonstrando que o modelo de Elovich apresentou a maior verossimilhança e maior probabilidade de descrever os dados experimentais dentre os modelos avaliados; resultados similares foram obtidos em estudos mencionados na literatura (LIN et al., 2018; EL-NEMR et al., 2020; MA et al., 2020).

Tabela 02 - Parâmetros cinéticos obtidos da adsorção do cromo hexavalente para os adsorventes CN e CB ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$, agitação = 180 rpm, pH = 1,0, Tempo = 180 min).

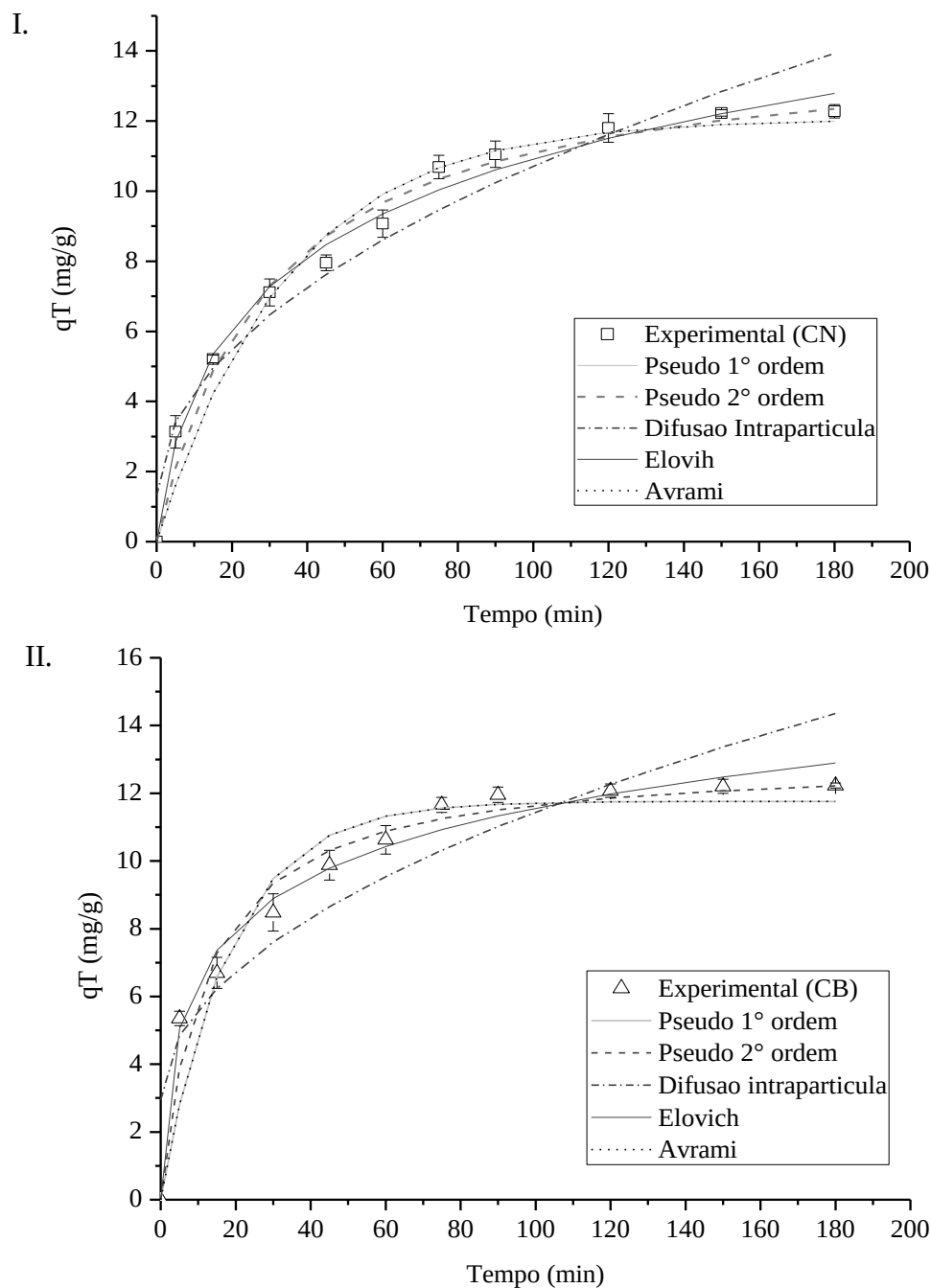
CN							
Modelo cinético	Equação do modelo	Parâmetros do modelo	Critério de seleção				
			R ²	R ² _{aj}	AIC	AIC _C	w _i
Pseudo-1 ^a ordem	$\frac{dq}{dt} = k_L (q_e - q_t)$	$q_e = 12,06$ $k_1 = 0,0287$	0,9703	0,9670	-2,7724	-1,2724	$1,23 \times 10^{-3}$
Pseudo-2 ^a ordem	$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$q_e = 14,3319$ $k_2 = 0,0024$	0,9853	0,9837	-10,5130	-9,0130	$5,92 \times 10^{-2}$
Difusão intrapartícula	$q_t \approx K_{id} t^{1/2} + C$	$K_{id} = 0,9404$ $C = 1,3211$	0,9516	0,9462	2,6110	4,1110	$8,40 \times 10^{-5}$
Elovich	$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q t)$	$\alpha = 0,9092$ $\beta = 0,3079$	0,9911	0,9901	-16,0422	-145422	$9,39 \times 10^{-1}$
Avrami	$\frac{dq}{dt} = K_{av} \cdot n \cdot t^{-1} (q_e - q)$	$n_{av} = 0,1695$ $q_{av} = 12,0633$ $k_{av} = 0,1695$	0,9703	0,9629	0,5233	3,9518	$9,10 \times 10^{-5}$
CB							
Modelo cinético	Equação do modelo	Parâmetros do modelo	Critério de seleção				
			R ²	R ² _{aj}	AIC	AIC _C	w _i

Pseudo-1 ^a ordem	$\frac{dq}{dt} = k_L (q_e - q_t)$	$q_e = 11,76$ $k_1 = 0,0547$	0,9372	0,9302	4,4122	5,9122	$3,38 \times 10^{-4}$
Pseudo-2 ^a ordem	$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$	$q_e = 13,0196$ $k_2 = 0,0065$	0,9733	0,9703	-4,9811	-3,4811	$3,7 \times 10^{-2}$
Difusão intrapartícula	$q_t \approx K_{id} t^{1/2} + C$	$K_{id} = 0,8505$ $C = 2,9477$	0,8575	0,8417	13,4276	14,9276	$4,00 \times 10^{-6}$
Elovich	$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q t)$	$\alpha = 3,7991$ $\beta = 0,4436$	0,9852	0,9836	-11,4970	-9,9970	$9,6 \times 10^{-1}$
Avrami	$\frac{dq}{dt} = K_{av} \cdot n \cdot t^{-1} (q_e - q)$	$n_{av} = 0,2339$ $q_{av} = 11,7612$ $k_{av} = 0,2339$	0,9372	0,9215	7,7078	11,1364	$2,50 \times 10^{-5}$

A evolução da cinética de adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes CB e CN e o modelo com melhor ajuste aos dados experimentais são apresentadas na Figura 08. É possível verificar que a quantidade de adsorção de Cr (VI) aumenta rapidamente no estágio inicial e, a partir daí, aumenta lentamente até atingir o equilíbrio em 180 min para ambos os adsorventes. Observa-se também que a adsorção no adsorvente CB é maior, indicando que o processo de torrefação ao qual a casca beneficiada foi submetida favorece a adsorção, conforme verificado pela caracterização do material.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de Elovich indica que a adsorção do Cromo (VI) nos adsorventes CN e CB ocorreu através de processo químico em uma superfície irregular, além de considerar que a distribuição da energia de adsorção é heterogênea, com diferentes sítios ativos para adsorção (LIUYANG et al., 2020).

Figura 08 – Evolução da cinética de adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes CN (I) e CB (II) e os modelos cinéticos ajustados ($C_0 = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, temperatura = 28°C , agitação = 180 rpm, tempo = 180 min).



3.2.3 Estudo das isotermas de adsorção

Os resultados obtidos do ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Sips Toth, Khan e Radke-Prausnitz aos dados experimentais da adsorção do cromo (VI) nos adsorventes CN e CB foram avaliados pelo critério de Akaike corrigido (AIC_C)

(apêndice D). As isotermas de Sips e Langmuir apresentaram maior verossimilhança para representar os dados experimentais quando comparadas aos outros modelos isotérmicos.

O modelo de isoterma de Sips apresentou maior verossimilhança com os dados experimentais do adsorvente CN e CB nas temperaturas de 28, 38 e 58 °C. Esse modelo descreve a adsorção em superfícies heterogêneas, na qual não há interação entre as moléculas de adsorvato e é amplamente aplicado para descrever a adsorção em monocamada. A partir desse modelo é possível descrever a adsorção em sistemas homogêneos e heterogêneos, podendo se reduzir ao modelo de Freundlich em baixas concentrações de adsorvato, e para altas concentrações se reduz ao modelo de Langmuir, que prevê a adsorção em monocamada (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Na adsorção a 48 °C, a isoterma de Langmuir apresentou melhor verossimilhança com os resultados da adsorção de cromo (VI) nos adsorventes CN e CB, essa isoterma descreve que a adsorção ocorre em monocamada, através da fixação do adsorvato na superfície, sem que haja interação entre os adsorvatos (NUTHITIKUL; PHROMRAK; SAENGNGOEN, 2020). Através desse modelo também foi possível identificar, a partir do fator de separação (RL), que a adsorção foi considerada favorável, com valores de $0 < RL < 1$.

Devido ao ajuste dos modelos de Langmuir e Sips aos dados experimentais foi possível observar que a adsorção pode ocorrer tanto em monocamada, como com a distribuição energética dos sítios ativos de forma heterogênea, conforme também foi observado por Coelho et al. (2014).

As isotermas obtidas nos experimentos de adsorção de cromo (VI) para os adsorventes CN e CB foram classificadas dentro da classe “L”, conforme a classificação determinada por Giles et al. (1958). Esse formato demonstra a tendência ao equilíbrio com a saturação dos sítios ativos, isso ocorre devido a diminuição dos sítios ativos no processo de adsorção, sugerindo uma adsorção em monocamada, onde é possível obter uma máxima capacidade de adsorção, conforme é descrita pelo modelo de Langmuir.

A capacidade máxima de adsorção obtida pelo modelo de Langmuir para as temperaturas de 28, 38, 48 e 58 °C foi de 145,36, 221,97, 168,43 e 183,43 mg.g⁻¹ para o adsorvente CN, demonstrando que a quantidade de cromo adsorvido aumentou com o aumento da temperatura e obteve a maior capacidade de adsorção na temperatura de 38 °C. Para o adsorvente CB nas mesmas temperaturas mencionadas a capacidade máxima de adsorção foi de 210,35, 236,67, 228,32 e 227,65 mg.g⁻¹, evidenciando que o material beneficiado apresenta maior capacidade de adsorção quando comparado com o material *in natura*.

Isso pode estar relacionado ao processo de torrefação, aos quais as cascas beneficiadas foram submetidas no processamento das castanhas. Esse processo aumentou a quantidade de grupos ácidos na superfície do CB, aumentando a capacidade de adsorção, conforme foi observado pela quantificação dos grupos ácidos e básicos obtidos pelo método de Boehm e pelo difratograma de raios-X.

A torrefação utilizada no processamento das castanhas pode ser considerada um método de ativação do material, no qual as cascas são submetidas a aquecimento a uma temperatura de 180-200 °C, causando o aumento da pressão dentro da estrutura celular, ocasionando a desintegração das cascas (MGAYA et al., 2019).

As isotermas de equilíbrio do cromo (VI) para a fase sólida, utilizando como material adsorvente a casca de castanha de caju *in natura* e beneficiada são apresentadas nas Figuras 09 e 10.

Figura 09 – Isotermas de adsorção para o cromo hexavalente no adsorvente CN e ajustes dos modelos de Sips e Langmuir para as temperaturas 28, 38, 48 e 58 °C ($C_0 = 100$ a 10000 mg/L, agitação = 180 rpm, tempo = 180 min).

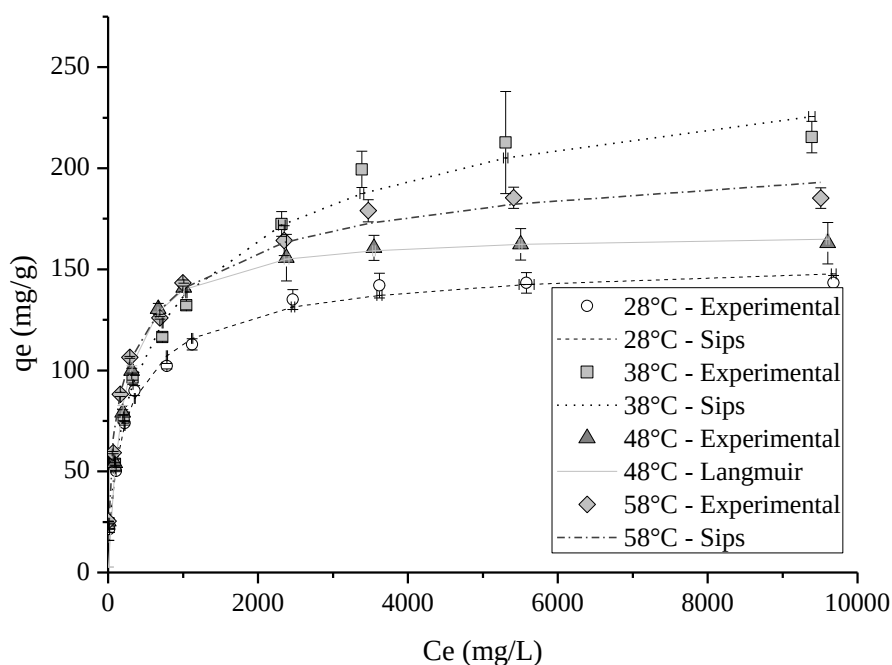
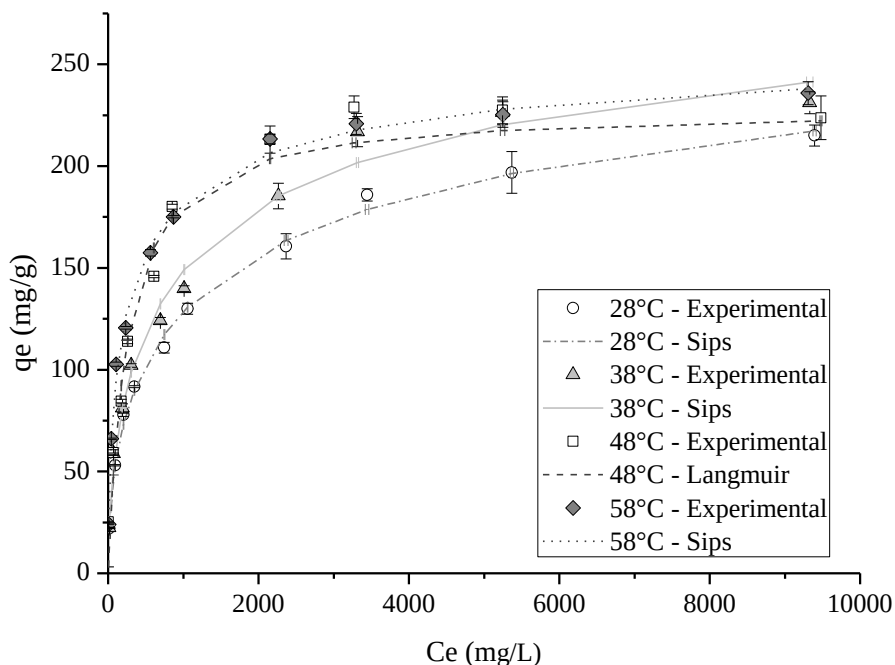
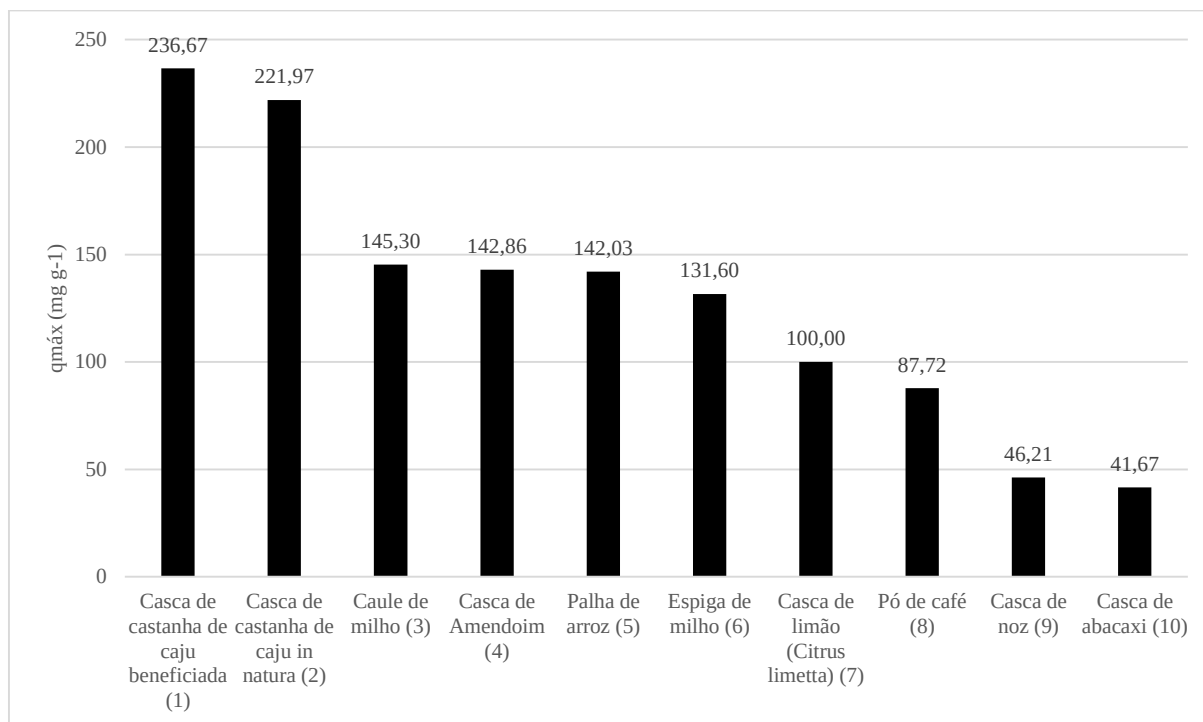


Figura 10 – Isotermas de adsorção para o cromo hexavalente no adsorvente CB, e ajustes dos modelos de Langmuir e Sips para as temperaturas 28, 38, 48 e 58°C ($C_0 = 100$ a 10000 mg.L^{-1} , agitação = 180 rpm, tempo = 180 min).



As capacidades máximas de adsorção ($q_{\text{máx}}$) de Cr (VI) obtidas pelo modelo de isoterma de Langmuir para os materiais preparados a partir da casca de castanha de caju *in natura* e beneficiada apresentaram valores maiores que a de materiais adsorventes preparados a partir de resíduos naturais relatados na literatura, conforme mostra a Figura 11. Mostrando que a casca de castanha de caju *in natura* e beneficiada é um material promissor para ser empregado como adsorvente alternativo nos processos de adsorção de cromo (VI) de águas residuais.

Figura 11 – Comparação da capacidade máxima de dos adsorventes CN e CB com adsorventes de estudos da literatura.



Nota: (1) Este estudo; (2) Este estudo; (3) XUE et al., 2018a; (4) CAI et al., 2018; (5) LIN et al., 2018; (6) LIN et al., 2017; (7) (SHAKYA; NÚÑEZ-DELGADO; AGARWAL, 2019); (8) CHERDCHOO; NITHETTHAM; CHAROENPANICH, 2019; (9) KUMAR; JENA, 2017; (10) SHAKYA; AGARWAL, 2019.

3.2.4 Estudo termodinâmico

A Tabela 03 mostra os resultados dos parâmetros termodinâmicos ΔG°_{ads} (kJ/mol), ΔH°_{ads} (kJ/mol), ΔS°_{ads} (kJ/mol.K) da adsorção de cromo (VI) nos adsorventes CN e CB nas temperaturas de 301,15, 311,15, 321,15 e 331,15 K.

Os valores da variação de entalpia, ΔH°_{ads} (kJ/mol), e a variação da entropia, ΔS°_{ads} (kJ/mol.K), foram determinados pela interceptação e inclinação da reta de ΔG° versus T, respectivamente.

Tabela 03 – Parâmetros termodinâmicos da adsorção do Cr (VI) nos adsorventes CB e CN.

Adsorventes	T (K)	Constante (K_{eq})	ΔG°_{ads} (kJ/mol)	ΔH°_{ads} (kJ/mol)	ΔS°_{ads} (kJ/mol.K)
CB	301,15	588,37	-15,97	32,06	0,16
	311,15	617,79	-16,62		
	321,15	1117,90	-18,74		
	331,15	1735,69	-20,54		
CN	301,15	1294,41	-17,94	3,15	0,07
	321,15	1441,51	-19,42		
	331,15	1441,51	-20,03		

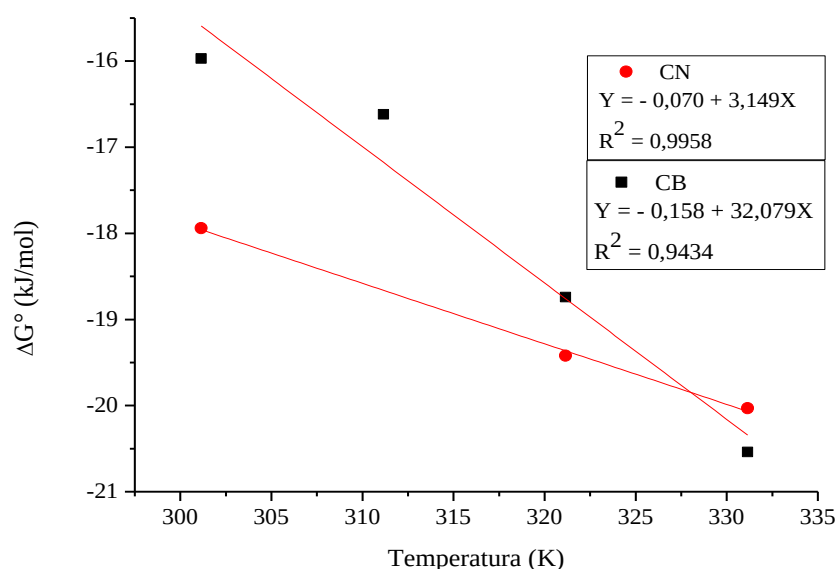
Os valores da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) descrevem a espontaneidade e a viabilidade termodinâmica do processo de adsorção. Os valores negativos confirmam a espontaneidade do processo de adsorção e indicam que houve liberação de energia, favorecendo a adsorção. A diminuição nos valores de ΔG indica que o processo de adsorção de Cr (VI) nos adsorventes é favorecido pelo aumento da temperatura.

Os valores positivos da entalpia (ΔH°) indicam que o processo é de natureza endotérmica. Além disso, o valor da entalpia $20 < \Delta H^{\circ} < 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ obtido para o adsorvente CB indica que o processo de adsorção é de natureza química e envolve interações eletrostáticas. Já o valor da entalpia abaixo de 20 kJ/mol obtido para o adsorvente CN, indica que estão envolvidas forças de interação de Van der Waals, caracterizando uma fisissorção (PICCIN; PINTO; DOTTO, 2017).

Além disso, os valores de ΔS° positivos refletem a afinidade adsorvente-adsorvato, pelo aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido, tornando-a mais ativa, favorecendo o processo de adsorção (GHOSAL; GUPTA, 2017).

A variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para os adsorventes CB e CN são apresentadas na Figura 12. Onde é verificado que a energia livre de Gibbs diminuiu com o aumento da temperatura, comprovando que o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento da temperatura.

Figura 12 – Variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura na adsorção do Cr (VI) nos adsorventes CB e CN.



4 CONCLUSÕES

O trabalho avaliou materiais obtidos de resíduos naturais provenientes da indústria de processamento de castanha de caju (casca de castanha de caju *in natura* e beneficiada) como potenciais adsorventes para remoção de cromo (VI) em solução aquosa.

Os materiais adsorventes foram caracterizados pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-x, ponto de carga zero, espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier e determinação dos grupos funcionais pelo método Boehm, as quais mostraram características relevantes para uso nos processos de adsorção. Grupos funcionais detectados na superfície do material demonstraram que os adsorventes CB e CN apresentam características predominantemente ácidas, favorecendo a adsorção de cromo hexavalente.

A adsorção do cromo hexavalente foi avaliada a partir de diferentes modelos cinéticos e de isotermas, que indicaram os principais mecanismos envolvidos no processo de adsorção. A cinética de adsorção demonstrou que a adsorção do Cromo (VI) nos adsorventes CN e CB ocorreu através de processo químico.

Através das isotermas de adsorção, foi possível identificar que o adsorvente CB apresenta capacidade de adsorção maior quando comparado ao adsorvente CN, isso pode estar relacionado ao processo de torrefação, no qual as cascas beneficiadas foram submetidas no processamento das castanhas. A máxima verossimilhança dos dados experimentais aos

modelos de Langmuir e Sips aos dados experimentais mostrou que a adsorção pode ocorrer tanto em monocamada, como com a distribuição energética dos sítios ativos de forma heterogênea.

Os resultados mostraram alta capacidade de remoção do cromo (VI) em solução aquosa, com valores próximos de 100% para ambos os adsorventes, em um pH ácido. A comparação da capacidade máxima de adsorção dos materiais utilizados neste estudo com diversos materiais relatados na literatura mostrou que os adsorventes obtidos da casca de castanha de caju podem ser utilizado como adsorvente promissor em processos de adsorção de cromo (VI) de águas residuais.

REFERÊNCIAS

ABNT - Brazilian Association for Technical Standards, ABNT NBR 13738:1996 Water - Hexavalent Chromium Determination - Diphenylcarbazide Colorimetric Method, 1996.

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>>

AWANG, N. A. et al. Adsorption Behavior of Chromium(VI) onto Regenerated Cellulose Membrane. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 720–728, 2019. Disponível em: <[10.1021/acs.iecr.8b02366](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02366)>

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. **Carbon**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 145–149, 2002. Disponível em: <[10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)>

BOUKIR, Abdellatif; FELLAK, Somia; DOUMENQ, Pierre. Structural characterization of Argania spinosa Moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-Ray diffraction (XRD). **Heliyon**, [s. l.], v. 5, n. September, p. e02477, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02477>>

CAI, W. et al. Preparation of amino-functionalized magnetic biochar with excellent adsorption performance for Cr(VI) by a mild one-step hydrothermal method from peanut hull. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. [s.l.], v. 563, p. 102–111, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.062>>

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>>

CHERDCHOO, W.; NITHETTHAM, S.; CHAROENPANICH, J. Chemosphere Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater by adsorption onto coffee ground and mixed waste tea. **Chemosphere**, [s. l.], v. 221, p. 758–767, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.100>>

COELHO, G. F. et al. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 73, p. 514–525, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.09.103>>

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>>

DEÁK, A. et al. Evaluation of pH- responsive poly (styrene-co-maleic acid) copolymer nanoparticles for the encapsulation and pH- dependent release of ketoprofen and tocopherol model drugs. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 114, n. March, p. 361–368, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.03.003>>.

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>>

EL-NEMR, M. A. et al. Amination of biochar surface from watermelon peel for toxic chromium removal enhancement. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.020>>

ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, [s. l.], v. 7, n. December 2017, p. 9–16, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.11.003>>

GILES, C. H. et al. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. **Journal of the chemical society**, [s. l.], v. 846, p. 3973–3993, 1958. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/JR9600003973>>

GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 225, p. 137–146, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.058>>

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>>

ISLAM, M. A. et al. A mechanistic approach of chromium (VI) adsorption onto manganese oxides and boehmite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 103515, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103515>>

KAYA, K. et al. Use of modified wheat bran for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 158, p. 112–117, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.107>>

KIMURO, Shingo; KIRISHIMA, Akira; SATO, Nobuaki. Determination of the protonation

enthalpy of humic acid by calorimetric titration technique. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, [s. l.], v. 82, p. 1–8, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2014.10.010>>

KUMAR, A.; JENA, H. M. Adsorption of Cr(VI) from aqueous phase by high surface area activated carbon prepared by chemical activation with ZnCl₂. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], n. Vi, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.032>>

LABIED, Radia et al. Adsorption of hexavalent chromium by activated carbon obtained from a waste lignocellulosic material (Ziziphus jujuba cores): Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. **Adsorption Science and Technology**, [s. l.], v. 36, n. 3–4, p. 1066–1099, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/0263617417750739>>

LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, Ahmad; CARLOS, Juan. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], p. #pagerange#, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.048>>

LIN, C. et al. A study on adsorption of Cr (VI) by modified rice straw: Characteristics, performances and mechanism. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], n. Vi, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.279>>

LIN, H. et al. The surface characteristics of hyperbranched polyamide modified corncob and its adsorption property for Cr(VI). **Applied Surface Science**, [s. l.], n. Vi, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.061>>

LIUYANG, X. et al. Resource utilization of secondary pyrolysis oil-based drilling cuttings ash for removing Cr (VI) contaminants : Adsorption properties , kinetics and mechanism. **Journal of Environmental Chemical Engineering** [s. l.], v. 8, n. September, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104474>>

MA, J. et al. Waste peanut shell modified with polyethyleneimine for enhancement of hexavalent chromium removal from solution in batch and column modes. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 12, n. October, p. 100576, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100576>>

MGAYA, J. et al. Cashew nut shell: A potential bio-resource for the production of bio-sourced chemicals, materials and fuels. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 6, p. 1186–1201, 2019. Disponível em: <[10.1039/c8gc02972e](https://doi.org/10.1039/c8gc02972e)>

MUBOFU, E. B.; MGAYA, J. E. Chemical Valorization of Cashew Nut Shell Waste. **Topics in Current Chemistry**, [s. l.], v. 376, n. 2, p. 1–15, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s41061-017-0177-9>>

NAM, Nguyen Hong et al. Pyrolysis of cashew nut shell: A parametric study. **Vietnam Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 58, n. 4, p. 506–511, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/vjch.202000015>>

NI, C. et al. Adsorption performance of Cr(VI) onto Al-free and Al-substituted ferrihydrites. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 71, p. 66412–66419, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6RA09465A>>

NKUIGUE FOTSING, P. et al. Investigation of chromate and nitrate removal by adsorption at the surface of an amine-modified cocoa shell adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], n. July, p. 104618, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104618>>

NUTHITIKUL, K.; PHROMRAK, R.; SAENGNGOEN, W. Utilization of chemically treated cashew-nut shell as potential adsorbent for removal of Pb(II) ions from aqueous solution. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 1–14, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-020-60161-9>>

OGATA, F. et al. Potential of virgin and calcined wheat bran biomass for the removal of chromium(VI) ion from a synthetic aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 103710, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103710>>

PARK, C. M. et al. Influence of solution pH, ionic strength, and humic acid on cadmium adsorption onto activated biochar: experiment and modeling. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], n. 17, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.038>>

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>>

PICCIN, J. S. et al. Adsorption Isotherms in Liquid Phase : Experimental , Modeling , and Interpretations. In: _____ **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification** [s.l: s.n.], p. 19-51, 2017. Disponível em: <10.1007/978-3-319-58136-1>

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>>

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>>

RAMBABU, K. et al. Biosorption potential of Phoenix dactylifera coir wastes for toxic hexavalent chromium sequestration. **Chemosphere**, [s. l.], p. 128809, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128809>>

RAFIAEE, S.; SAMANI, M. R.; TOGHRAIE, D. Removal of hexavalent chromium from aqueous media using pomegranate peels modified by polymeric coatings: Effects of various composite synthesis parameters. **Synthetic Metals**, [s. l.], v. 265, n. February, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116416>>

SANCHEZ-HACHAIR, Arnaud; HOFMANN, Annette. Hexavalent chromium quantification in solution : Comparing direct UV e visible spectrometry with 1 , 5-diphenylcarbazide colorimetry. **Comptes rendus - Chimie**, [s. l.], v. 21, n. 9, p. 890–896, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.05.002>>

SHAKYA, A.; AGARWAL, T. Removal of Cr (VI) from water using pineapple peel derived biochars : Adsorption potential and re-usability assessment. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 293, p. 111497, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111497>>

SHAKYA, Amita; NÚÑEZ-DELGADO, Avelino; AGARWAL, Tripti. Biochar synthesis from sweet lime peel for hexavalent chromium remediation from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 251, n. 97, p. 109570, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109570>>

SMITH, Victoria A. et al. The Role of Surface Chemistry and Polyethylenimine Grafting in the Removal of Cr (VI) by Activated Carbons from Cashew Nut Shells. **Journal of Carbon Research**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 27, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/c7010027>>

SPAGNOLI, A. A.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; BASHKOVA, S. Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 229, p. 465–471, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.12.106>>

SUNGHYUN, Author et al. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose Iβ and cellulose II. *Carbohydrate Polymers*, [s. l.], 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.035>>

TAHAR, L. B.; OUESLATI, M. H.; ABUALREISH, M. J. A. Synthesis of magnetite derivatives nanoparticles and their application for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 512, p. 115–126, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.044>>

TSYBULSKAYA, O. N. et al. Reagent decontamination of liquid chrome-containing industrial wastes. **Environmental Technology and Innovation**, [s. l.], v. 13, p. 1–10, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.10.003>>

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>>

WANG, Q. et al. Removal of hexavalent chromium in aquatic solutions by pomelo peel. **Water Science and Engineering**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 65–73, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.wse.2019.12.011>>

XUE, W. et al. adsorption capacity and excellent recyclable property. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 0, p. 1–10, 2018. a. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.04.021>>

XUE, Y. et al. Relationship of cellulose and lignin contents in biomass to the structure and RB-19 adsorption behavior of activated carbon. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 42, n. 20, p. 16493–16502, 2018. b. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8NJ03007C>>

ZHAO, Xinkun et al. Removal of Cr⁶⁺ ions from water by electrosorption on modified activated carbon fibre felt. **Royal Society Open Science**, [s. l.], v. 5, n. 9, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1098/rsos.180472>>

ZHU, Y. et al. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 678, n. 37, p. 253–266, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.416>>

CAPÍTULO III – CONSIDERAÇÕES FINAIS

1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

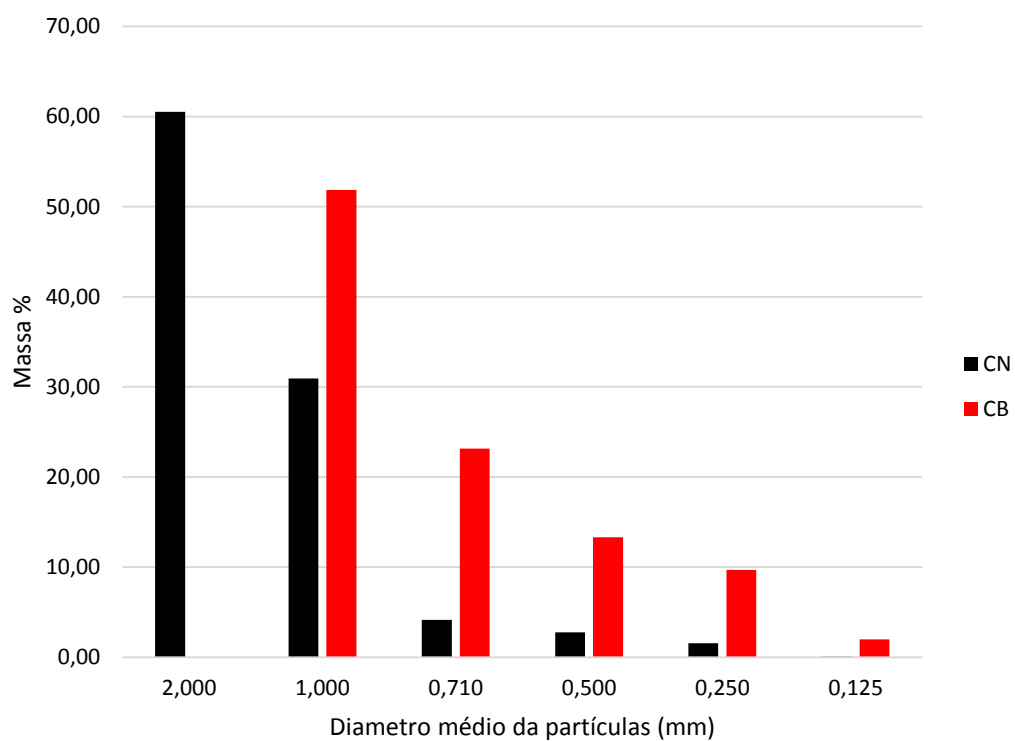
A contaminação dos ambientes aquáticos por cromo hexavalente foi relatada. O acúmulo desse metal, causado pelo lançamento de efluentes tem ocasionado graves problemas ao meio ambiente. Desse modo, vários métodos estão sendo estudados para remoção eficaz desses metais tóxicos. O trabalho mostrou a importância da adsorção no tratamento de efluentes industriais e a utilização de adsorventes naturais para a remoção de cromo hexavalente de águas residuais.

A casca de castanha de caju *in natura* e beneficiada foram avaliadas como potenciais adsorventes para remoção de cromo (VI) em solução aquosa. Os bioadsorventes foram preparados a partir de resíduos naturais provenientes da indústria de processamento de castanha de caju. A adsorção do cromo hexavalente foi avaliada a partir de diferentes modelos cinéticos e de isotermas, que indicaram os principais mecanismos envolvidos no processo de adsorção. Além disso, os materiais foram caracterizados por diversas técnicas.

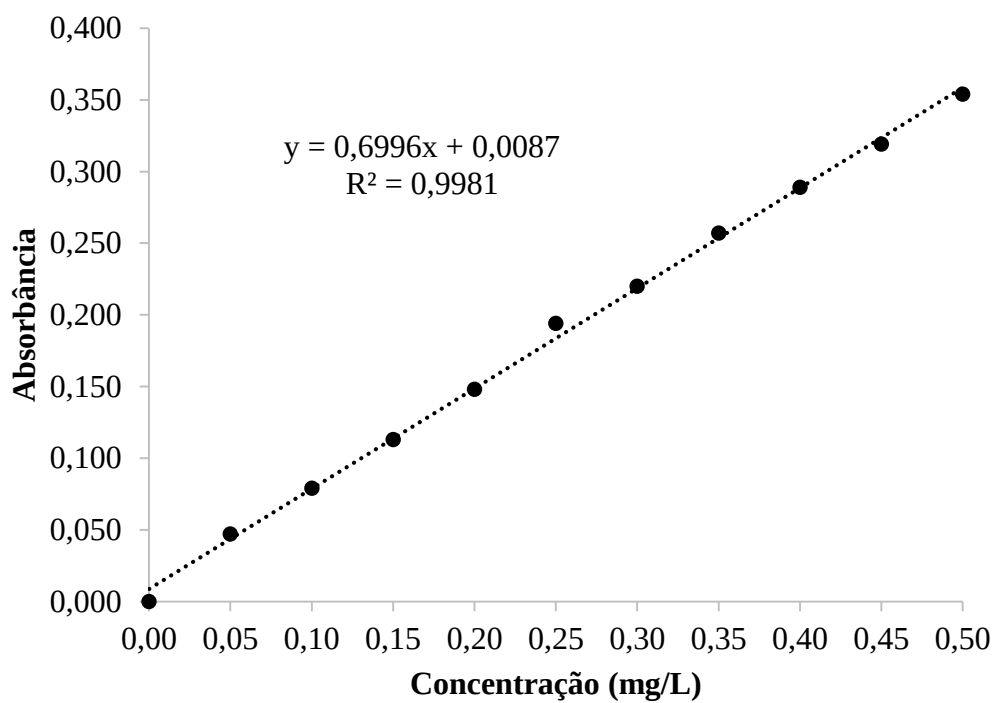
Em relação aos ensaios de adsorção, os resultados mostraram alta capacidade de remoção do cromo (VI) em solução aquosa, com valores próximos de 100% para ambos adsorventes, em um pH ácido. A comparação da capacidade máxima de adsorção dos materiais utilizados neste estudo com diversos materiais relatados na literatura mostrou que os adsorventes obtidos da casca de castanha de caju apresentaram alto potencial de adsorção. Observou-se também que mesmo utilizando processos de ativação química e modificação, alguns materiais obtiveram capacidades de adsorção abaixo dos valores obtidos nesse estudo.

Desse modo, a casca de castanha de caju pode ser considerada um material promissor para ser utilizada como adsorvente para a remoção de cromo (VI) de efluentes industriais, através de um processo simples, com alta eficiência e baixo custo operacional, agregando valor a esse resíduo, além de destiná-lo de forma mais adequada e ecologicamente correta.

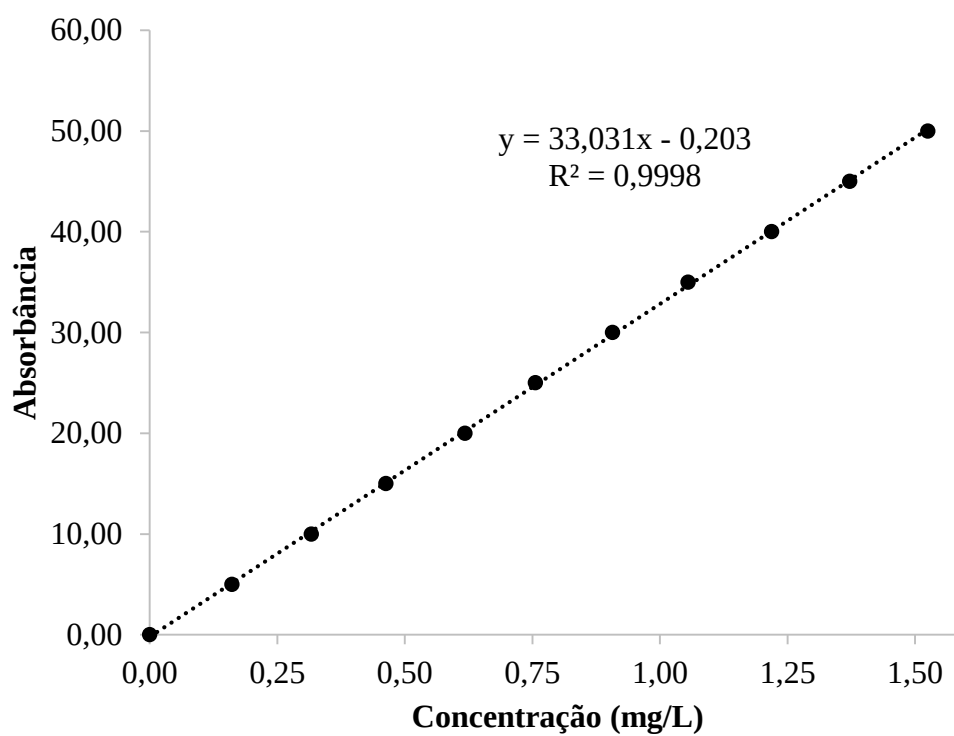
APENDICE A - FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS MATERIAIS ADSORVENTES
CN E CB



**APENDICE B - CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO PELO
MÉTODO DIFENILCARBAZIDA**



**APENDICE C - CURVA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE CROMO PELO
MÉTODO DIRETO**



APENDICE D – TABELA DOS PARÂMETROS ISOTÉRMICOS OBTIDOS NO ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Tabela D.1 - Parâmetros isotérmicos obtidos da adsorção do cromo hexavalente nos adsorventes CN e CB nas temperaturas de 28, 38, 48 e 58°C.

28 °C								
Modelos	CN			CB				
	Parâmetros do modelo	Critério de seleção			Parâmetros do modelo	Critério de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	q _{max} (mg/g) = 145,36	42,25	43,96	3,28 x10 ⁻²	q _{max} (mg/g) = 210,35	57,84	59,55	1,02 x10 ⁻⁵
	K _L (L/mg) = 4,4x10 ⁻³				K _L (L/mg) = 2,0x10 ⁻³			
	RL = 0,69				RL = 0,83			
Freundlich	n = 4,73	56,21	57,92	3,10 x10 ⁻⁵	n = 3,50	49,95	51,66	5,29 x 10 ⁻⁴
	K _F (mg/L) = 23,44				K _F (mg/L) = 16,88			
Tenkim	B = 116,61	43,00	44,72	2,25 x10 ⁻²	B = 77,81	53,00	54,72	1,15 x 10 ⁻⁴
	K _T (L/g) = 0,15				K _T (L/g) = 0,07			
Redlich-Peterson	K _{RP} (L/g) = 0,96	39,84	43,84	3,49 x10 ⁻²	K _{RP} (L/g) = 1,67	40,74	44,74	1,69 x 10 ⁻²
	a _{RP} (L/mg) = 1,26x10 ⁻²				a _{RP} (L/mg) = 5,39 x10 ⁻²			
	β _{RP} = 0,92				β _{RP} = 0,78			
Sips	q _{max} (mg/g) = 160,17	34,36	38,36	5,41 x10 ⁻¹	q _{max} (mg/g) = 318,13	35,34	39,34	2,50 x10 ⁻¹
	K _S (mg/L) = 3,5x10 ⁻³				K _S (mg/L) = 0,5 x10 ⁻³			
	ns = 0,70				ns = 0,52			
Toth	q _{max} (mg/g) = 165,70	35,67	39,67	2,79 x10 ⁻¹	q _{max} (mg/g) = 446,07	36,13	40,13	1,69 x10 ⁻¹
	K _{TH} (mg/L) = 14,38				K _{TH} (mg/L) = 2,98			
	t = 0,59				t = 0,28			

Khan	$q_{\max}$ (mg/g) = 14,62 K_{KH} (mg/L) = 9,45 $n_{KH} = 0,79$	59,48	63,48	$1,90 \times 10^{-6}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 9,83 K_{KH} (mg/L) = 6,70 $n_{KH} = 0,71$	53,18	57,18	$3,36 \times 10^{-5}$
Radke-Prausnitz	a_{RP} (mg/g) = 0,66 K_{RP} (L/mg) = 12,60 $\beta_{RP} = 0,29$	73,82	77,82	$1,45 \times 10^{-9}$	a_{RP} (mg/g) = 0,91 K_{RP} (L/mg) = 32,82 $\beta_{RP} = 0,21$	50,88	54,88	$1,06 \times 10^{-4}$
38 °C								
Modelos	Parâmetros do modelo	CN			Parâmetros do modelo	CB		
		Critério de seleção				Critério de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	$q_{\max}$ (mg/g) = 221,97 K_L (L/mg) = $2,0 \times 10^{-3}$ RL = 0,83	58,22	59,94	$4,56 \times 10^{-3}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 236,67 K_L (L/mg) = $2,1 \times 10^{-3}$ RL = 0,82	60,69	62,40	$8,40 \times 10^{-4}$
Freundlich	$n = 3,60$ K_F (mg/L) = 18,85	55,64	57,36	$7,03 \times 10^{-3}$	$n = 3,58$ K_F (mg/L) = 20,04	58,95	60,67	$2,00 \times 10^{-3}$
Tenkim	$B = 88,71$ K_T (L/g) = 0,14	63,46	65,18	$1,41 \times 10^{-4}$	$B = 72,51$ K_T (L/g) = 0,07	58,03	59,75	$3,17 \times 10^{-3}$
Redlich-Peterson	K_{RP} (L/g) = 2,63 a_{RP} (L/mg) = $9,61 \times 10^{-2}$ $\beta_{RP} = 0,76$	55,70	59,70	$2,17 \times 10^{-3}$	K_{RP} (L/g) = 1,61 a_{RP} (L/mg) = $3,77 \times 10^{-2}$ $\beta_{RP} = 0,81$	54,87	58,87	$4,91 \times 10^{-3}$
Sips	$q_{\max}$ (mg/g) = 310,94 K_S (mg/L) = $0,6 \times 10^{-3}$ ns = 0,54	48,23	52,23	$9,12 \times 10^{-2}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 320,67 K_S (mg/L) = $0,8 \times 10^{-3}$ ns = 0,56	50,10	54,10	$5,33 \times 10^{-2}$
Toth	$q_{\max}$ (mg/g) = 403,62 K_{TH} (mg/L) = 3,85 t = 0,32	50,67	54,67	$2,69 \times 10^{-2}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 399,45 K_{TH} (mg/L) = 4,48 t = 0,35	51,47	55,47	$2,69 \times 10^{-2}$

Khan	$q_{\max}$ (mg/g) = 10,86	58,91	62,91	$4,37 \times 10^{-4}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 11,30	62,23	66,23	$1,24 \times 10^{-4}$
	K_{KH} (mg/L) = 7,40				K_{KH} (mg/L) = 7,85			
	$n_{KH} = 0,72$				$n_{KH} = 0,72$			
Radke-Prausnitz	a_{RP} (mg/g) = 0,96	55,33	59,33	$2,62 \times 10^{-3}$	a_{RP} (mg/g) = 1,71	54,91	58,91	$4,81 \times 10^{-3}$
	K_{RP} (L/mg) = 44,49				K_{RP} (L/mg) = 41,14			
	$\beta_{RP} = 0,18$				$\beta_{RP} = 0,20$			
48 °C								
Modelos	Parâmetros do modelo	CN			Parâmetros do modelo	CB		
		Critério de seleção				Critério de seleção		
		AIC	AIC _C	w _i		AIC	AIC _C	w _i
Langmuir	$q_{\max}$ (mg/g) = 168,43	46,27	47,98	$7,49 \times 10^{-1}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 228,32	60,16	61,87	$7,77 \times 10^{-1}$
	K_L (L/mg) = $4,9 \times 10^{-3}$				K_L (L/mg) = $3,8 \times 10^{-3}$			
	RL = 0,67				RL = 0,72			
Freundlich	n = 5,23	60,75	62,46	$5,37 \times 10^{-4}$	n = 4,72	72,80	74,52	$8,59 \times 10^{-4}$
	K_F (mg/L) = 32,12				K_F (mg/L) = 35,58			
Tenkim	B = 131,30	57,08	58,80	$3,36 \times 10^{-3}$	B = 91,47	70,05	71,77	$1,99 \times 10^{-3}$
	K_T (L/g) = 0,53				K_T (L/g) = 0,29			
Redlich-Peterson	K_{RP} (L/g) = 0,81	49,60	53,60	$4,52 \times 10^{-2}$	K_{RP} (L/g) = 0,65	61,79	65,79	$1,73 \times 10^{-2}$
	a_{RP} (L/mg) = $0,47 \times 10^{-2}$				a_{RP} (L/mg) = $0,13 \times 10^{-2}$			
	$\beta_{RP} = 1,00$				$\beta_{RP} = 1,09$			
Sips	$q_{\max}$ (mg/g) = 174,80	48,76	52,76	$6,85 \times 10^{-2}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 229,87	63,47	67,47	$5,55 \times 10^{-2}$
	K_S (mg/L) = $4,6 \times 10^{-3}$				K_S (mg/L) = $3,8 \times 10^{-3}$			
	ns = 0,83				ns = 0,97			
Toth	$q_{\max}$ (mg/g) = 170,38	49,52	53,52	$4,70 \times 10^{-2}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 225,67	63,44	67,44	$3,81 \times 10^{-2}$
	K_{TH} (mg/L) = 128,79				K_{TH} (mg/L) = 444,32			
	t = 0,93				t = 1,08			

Khan	$q_{\max}$ (mg/g) = 19,93 K_{KH} (mg/L) = 12,50 $n_{KH} = 0,81$	63,97	67,97	$3,41 \times 10^{-5}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 20,62 K_{KH} (mg/L) = 13,34 $n_{KH} = 0,79$	76,09	80,09	$5,33 \times 10^{-5}$
Radke-Prausnitz	a_{RP} (mg/g) = 1,08 K_{RP} (L/mg) = 18,18 $\beta_{RP} = 0,28$	77,13	81,13	$4,74 \times 10^{-8}$	a_{RP} (mg/g) = 0,81 K_{RP} (L/mg) = 95,49 $\beta_{RP} = 0,10$	70,02	74,02	$2,68 \times 10^{-3}$
58 °C								
Modelos	Parâmetros do modelo	CN			Parâmetros do modelo	CB		
		Critério de seleção				Critério de seleção		
		AIC	AIC_C	w_i		AIC	AIC_C	w_i
Langmuir	$q_{\max}$ (mg/g) = 183,43 K_L (L/mg) = $4,9 \times 10^{-3}$ $RL = 0,67$	54,53	56,25	$1,06 \times 10^{-3}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 227,65 K_L (L/mg) = $5,9 \times 10^{-3}$ $RL = 0,63$	57,63	59,34	$1,22 \times 10^{-4}$
Freundlich	$n = 5,37$ K_F (mg/L) = 36,13	55,59	57,31	$6,27 \times 10^{-4}$	$n = 4,68$ K_F (mg/L) = 37,17	63,98	65,70	$5,11 \times 10^{-6}$
Tenkim	$B = 123,73$ K_T (L/g) = 0,55	56,46	58,17	$4,06 \times 10^{-4}$	$B = 93,14$ K_T (L/g) = 0,35	50,76	52,48	$3,79 \times 10^{-3}$
Redlich-peterson	K_{RP} (L/g) = 1,71 a_{RP} (L/mg) = $2,23 \times 10^{-2}$ $\beta_{RP} = 0,90$	51,84	55,84	$1,31 \times 10^{-3}$	K_{RP} (L/g) = 2,84 a_{RP} (L/mg) = $3,21 \times 10^{-2}$ $\beta_{RP} = 0,89$	46,74	50,74	$9,06 \times 10^{-3}$
Sips	$q_{\max}$ (mg/g) = 235,85 K_S (mg/L) = $2,2 \times 10^{-3}$ $ns = 0,50$	43,68	47,68	$7,72 \times 10^{-2}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 266,45 K_S (mg/L) = $3,6 \times 10^{-3}$ $ns = 0,61$	38,91	42,91	$4,53 \times 10^{-1}$
Toth	$q_{\max}$ (mg/g) = 282,29 K_{TH} (mg/L) = 2,02 $t = 0,31$	47,51	51,51	$1,14 \times 10^{-2}$	$q_{\max}$ (mg/g) = 285,82 K_{TH} (mg/L) = 5,21 $t = 0,45$	39,53	43,53	$3,32 \times 10^{-1}$

Khan	$q_{\max} \text{ (mg/g)} = 19,48$				$q_{\max} \text{ (mg/g)} = 21,16$			
	$K_{KH} \text{ (mg/L)} = 12,79$	57,70	61,70	$6,99 \times 10^{-5}$	$K_{KH} \text{ (mg/L)} = 14,09$	67,23	71,23	$3,22 \times 10^{-7}$
	$n_{KH} = 0,80$				$n_{KH} = 0,79$			
Radke-Prausnitz	$a_{RP} \text{ (mg/g)} = 0,74$				$a_{RP} \text{ (mg/g)} = 3,26$			
	$K_{RP} \text{ (L/mg)} = 25,88$	75,89	79,89	$7,80 \times 10^{-9}$	$K_{RP} \text{ (L/mg)} = 81,37$	47,21	51,21	$7,15 \times 10^{-3}$
	$\beta_{RP} = 0,24$				$\beta_{RP} = 0,12$			