

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

TIAGO MAGNAGO

**SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO FRUTO DA AMENDOEIRA
(*Terminalia Catappa L.*) E APLICAÇÃO NO TRATAMENTO AVANÇADO DE
ÁGUAS**

São Cristóvão (SE)

2019

TIAGO MAGNAGO

**SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO FRUTO DA AMENDOEIRA
(*Terminalia Catappa L.*) E APLICAÇÃO NO TRATAMENTO AVANÇADO DE
ÁGUAS**

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

Orientador: Prof. Dr. José Jailton Marques

São Cristóvão (SE)

2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

M196s Magnago, Tiago
Síntese de carvão ativado a partir do fruto da amendoeira
(*Terminalia Catappa L.*) e aplicação no tratamento avançado de
águas / Tiago Magnago ; orientador José Jailton Marques - São
Cristóvão, 2019.
57 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade
Federal de Sergipe, 2019.

1. Engenharia química. 2. Porosidade. 3. Adsorção. 4. Cromo.
5. Carbono ativado. 6. Combretácea I. Marques, José Jailton
orient. II. Título.

CDU 66.011

TIAGO MAGNAGO

**SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO FRUTO DA AMENDOEIRA
(*Terminalia Catappa L.*) E APLICAÇÃO NO TRATAMENTO AVANÇADO DE
ÁGUAS**

Dissertação de Mestrado aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Sergipe em 26 de outubro de 2018.

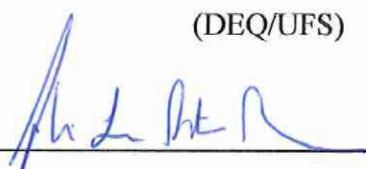
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Jailton Marques – Orientador
(PEQ/UFS)



Prof. Dr. Paulo Henrique Leite Quintela – Examinador 1
(DEQ/UFS)



Prof. Dr. André Luis Dantas Ramos – Examinador 2
(PEQ/UFS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado a permissão de chegar até aqui, e por toda força concedida na concretização de mais essa etapa. Além disso, agradeço a ele por todas as pessoas que cruzaram meu caminho nesse período, algumas tornaram-se amigos especiais.

Aos meus pais, Paulina Teles de Barros Magnago e Argemiro Antônio Magnago, deixo um agradecimento especial, por todas as lições de amor, companheirismo, amizade, caráter, dedicação, compreensão e perdão que vocês transmitem a mim a cada dia.

Aos meus irmãos, por acreditarem sempre no meu potencial e por me apoiarem.

Ao Prof. Dr. José Jailton Marques, pela orientação, competência e profissionalismo. Tantas vezes nos reunimos e, embora em algumas eu chegasse desestimulado, bastavam alguns minutos de conversa e poucas palavras para voltar a acreditar que tudo iria dar certo. Obrigado por acreditar em mim, pelos elogios e incentivos, seus ensinamentos foram indispensáveis na construção dessa dissertação.

Ao Prof. Dr. Edilson de Jesus Santos, por permitir a realização da parte experimental dessa pesquisa no Laboratório de Química Industrial (LQI/DEQ/UFS) e pelas coorientações prestadas.

Aos companheiros de laboratório Victor Hugo Ramos e Danilo Silva, pelo apoio durante a execução dos ensaios de adsorção e demais análises realizadas no LQI/DEQ/UFS.

À doutoranda Roberta Menezes Santos, por ter facilitado algumas análises de caracterização do adsorvente sintetizado, indispensáveis para a pesquisa.

Aos amigos e companheiros de residência Schilienne Moreno, Dayene Ribeiro e Luan Flores, pela companhia e conselhos nos momentos de desespero e saudade da família.

Aos amigos Ariádine Bitencourt, Walber Lima e Fernanda Maslova pelas confidências, desabafos, parceria e momentos de descontração.

Aos meus amigos do Espírito Santo, Richard Pinheiro, Tiago de Oliveira e Maycon Gustavo, que mesmo longe me apoiaram durante essa jornada, prestativos e sempre com uma palavra de incentivo e consolo.

Ao Laboratório Multiusuário do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ/UFS) e ao Laboratório Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (LMDCEM/UFS), pelos materiais e equipamentos utilizados neste estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe (PEQ/UFS) pela oportunidade de realização da pesquisa.

À Fundação de Apoio à Pesquisa e à Inovação Tecnológica do Estado de Sergipe (FAPITEC/SE) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro para o desenvolvimento da presente pesquisa.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação, o meu sincero agradecimento.

“A persistência é o caminho do êxito”
(Charles Chaplin)

RESUMO

A presença de metais tóxicos em águas e efluentes líquidos industriais, em níveis superiores aos regulamentados, é um assunto bastante difundido na literatura devido à sua relevância no contexto ambiental global. No presente estudo, o *biochar* (C-BIO) e o carvão ativado (CA-H₃PO₄), preparados a partir do fruto da amendoeira *Terminalia Catappa L.*, foram utilizados para remover cromo hexavalente Cr(VI) de soluções aquosas com concentrações iniciais de 50 mg L⁻¹. A caracterização dos adsorventes quanto aos parâmetros texturais e composição química foram realizadas utilizando-se as técnicas de adsorção física de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), ponto de carga zero (PCZ), fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX) e análise elementar (CHN). Foram também realizados estudos cinéticos, termodinâmicos e da capacidade de adsorção por meio de isothermas de adsorção. A área superficial BET do C-BIO foi de 114,7 m² g⁻¹, da qual 63% foram classificados como mesoporos. Já o CA-H₃PO₄ alcançou uma área superficial BET de 1.489,7 m² g⁻¹, sendo 54% classificados como mesoporosos. O pH em que houve a neutralização de cargas entre a superfície do adsorvente e a solução foi igual a 2,0, para ambos os materiais. Nesse valor de pH, a remoção de Cr(VI) foi superior a 80% para CA-H₃PO₄ e de 26% para o C-BIO, em experimentos realizados com 100 mL de solução de Cr(VI) a 50 mg L⁻¹ contendo 0,05 g de adsorvente. O comportamento da adsorção seguiu a cinética de pseudosegunda ordem, com constante de velocidade de 0,002 e 0,023 g m⁻¹ min⁻¹ para o CA-H₃PO₄ e C-BIO, respectivamente. O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais, apenas para o carvão ativado, foi o de Freundlich. O estudo termodinâmico evidenciou que o processo de adsorção foi espontâneo e endotérmico com ΔG negativo (-0,156 e -0,474 kJ mol⁻¹) e ΔH positivo (13,250 kJ mol⁻¹). O estudo da dessorção foi avaliado apenas para o CA-H₃PO₄, demonstrando que o adsorvente pode ser regenerado utilizando NaOH 0,5 mol L⁻¹, mantendo parcialmente sua capacidade de adsorção de Cr(VI) em 83,6 mg g⁻¹, correspondente a 55% da capacidade inicial, após o quarto ciclo de regeneração. Portanto, os adsorventes produzidos com e sem ativação química são promissores para o tratamento de águas contaminadas com cromo hexavalente.

Palavras-chaves: Adsorvente mesoporoso, remoção de cromo, *Terminalia Catappa L.*

ABSTRACT

The presence of toxic metals in water and industrial liquid effluents, at levels higher than regulated, is a very widespread issue in the literature due to its relevance in the global environmental context. In the present study, biochar (C-BIO) and activated charcoal (CA-H₃PO₄), prepared from the almost fruit *Terminalia Catappa L.*, were used to remove Cr(VI) hexavalent chromium from aqueous solutions with initial concentrations of 50 mg L⁻¹. The characterization of the adsorbents for the textural parameters and chemical composition were carried out using the techniques of physical adsorption of nitrogen, scanning electron microscopy (SEM), point of zero charge (PCZ), energy dispersive X-ray fluorescence (EDX) and elemental analysis (CHN). Kinetic, thermodynamic and adsorption capacity studies were also performed using adsorption isotherms. The BET surface area of the C-BIO was 114.7 m² g⁻¹, of which 63% were classified as mesopores. The CA-H₃PO₄ reached a BET surface area of 1489.7 m² g⁻¹, with 54% classified as mesoporous. The pH at which the charge neutralization occurred between the surface of the adsorbent and the solution was equal to 2.0 for both materials. At this pH value, Cr(VI) removal was greater than 80% for CA-H₃PO₄ and 26% for C-BIO, in experiments with 100 mL Cr(VI) solution at 50 mg L⁻¹ containing 0.05 g of adsorbent. The adsorption behavior followed the pseudosecond order kinetics, with a rate constant of 0.002 and 0.023 g m⁻¹ min⁻¹ for CA-H₃PO₄ and C-BIO, respectively. The isotherm model that best fit the experimental data, only for activated carbon, was that of Freundlich. The thermodynamic study showed that the adsorption process was spontaneous and endothermic with negative ΔG (-0.156 and -0.474 kJ mol⁻¹) and positive ΔH (13,250 kJ mol⁻¹). The desorption study was evaluated only for CA-H₃PO₄, demonstrating that the adsorbent can be regenerated using 0.5 mol L⁻¹ NaOH, partially maintaining its Cr(VI) adsorption capacity at 83.6 mg g⁻¹, corresponding to 55% of the initial capacity, after the fourth regeneration cycle. Therefore adsorbents produced with and without chemical activation are promising for the treatment of water contaminated with hexavalent chromium.

Keywords: Mesoporous adsorbent, chrome removal, *Terminalia Catappa L.*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros associados aos processos termoquímicos para obtenção do <i>biochar</i> ..	16
Tabela 2 - Propriedades texturais de carvões obtidos por ativação com H_3PO_4	20
Tabela 3 - Principais diferenças entre adsorção física e química	24
Tabela 4 - Composição da matéria prima in natura e dos adsorventes virgens e saturado – fração orgânica	38
Tabela 5 - Composição do C-BIO e do CA- H_3PO_4 antes e após adsorção – fração inorgânica	39
Tabela 6 - Resultados da caracterização textural do C-BIO e o CA- H_3PO_4	40
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cr(VI) em C-BIO e CA- H_3PO_4	45
Tabela 8 - Parâmetros isotérmicos para adsorção de Cr(VI) em CA- H_3PO_4	46
Tabela 9 - Comparação das capacidades de adsorção de Cr(VI) de alguns adsorventes com a do CA- H_3PO_4	47
Tabela 10 - Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Cr(VI) em CA- H_3PO_4	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ativação química por vias diferentes: a) uma etapa; b) duas etapas	19
Figura 2 - Possíveis grupos oxigenados presentes na superfície do carvão ativado	21
Figura 3 - Fruto da amendoeira (<i>Terminalia Catappa L.</i>).....	23
Figura 4 - Diferentes formas de isothermas de adsorção	27
Figura 5 - Distribuição de poros C-BIO e CA-H ₃ PO ₄	41
Figura 6 - Micrografias das amostras (a) C-BIO e (b) CA-H ₃ PO ₄	41
Figura 7 - Ponto de carga zero (a) C-BIO e (b) CA-H ₃ PO ₄	42
Figura 8 - Efeito do pH na adsorção de Cr(VI) em C-BIO e CA-H ₃ PO ₄	43
Figura 9 - Curva cinética de adsorção de Cr(VI) em C-BIO e CA-H ₃ PO ₄	44
Figura 10 - Isothermas de equilíbrio de adsorção de Cr(VI) em CA-H ₃ PO ₄	46
Figura 11 - Relação entre a constante da taxa de adsorção e temperatura de Cr(VI) em CA-H ₃ PO ₄	48
Figura 12 - Estudo da regeneração da adsorção de Cr(VI) pelo H ₃ PO ₄ com quatro ciclos	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 <i>Biochar</i>	15
2.2 Carvão ativado	17
2.2.1 Ativação física	18
2.2.2 Ativação química	19
2.2.3 Estrutura física e características químicas	20
2.2.4 Materiais precursores utilizados na síntese de <i>biochar</i> /carvão ativado	21
2.3 Adsorção	23
2.4 Cinética de adsorção	24
2.4.1 Modelo de pseudoprimera ordem (PPO)	25
2.4.2 Modelo de pseudosegunda ordem (PSO)	26
2.5 Equilíbrio de adsorção	26
2.5.1 Isoterma de Langmuir	28
2.5.2 Isoterma de Freundlich	29
2.5.3 Termodinâmica do processo de adsorção	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Reagentes	32
3.2 Matéria-prima para obtenção do adsorvente	32
3.2.1 Preparação do <i>biochar</i>	32
3.2.2 Preparação do carvão ativado	33
3.3 Caracterização dos adsorventes (C-BIO e CA-H ₃ PO ₄)	33
3.3.1 Análise elementar	33
3.3.2 Fluorescência de raios-X por dispersão de energia	34
3.3.3 Determinação dos parâmetros texturais	34

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura	35
3.3.5 Determinação do ponto de carga zero	35
3.4 Experimentos de adsorção	35
3.4.1 Cinética de adsorção	36
3.4.2 Isotermas de adsorção	36
3.4.3 Termodinâmica do processo de adsorção	37
3.5 Regeneração do adsorvente	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Rendimento	38
4.2 Propriedades físico-químicas dos adsorventes	38
4.2.1 Composição da fração orgânica	38
4.2.2 Composição da fração inorgânica	39
4.2.3 Características texturais	40
4.2.4 Morfologia dos adsorventes	41
4.2.5 Ponto de carga zero (PCZ)	42
4.3 Experimentos de adsorção	43
4.3.1 Efeito do pH na remoção de Cr(VI)	43
4.3.2 Cinética de adsorção	44
4.3.3 Isotermas de adsorção	45
4.3.4 Termodinâmica do processo de adsorção	48
4.3.5 Ciclos de regeneração	49
5 CONCLUSÕES	50
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	51
REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial desencadeou a exploração abusiva dos recursos naturais, bem como o descarte não regulamentado de resíduos industriais no meio ambiente. Qualquer elemento metálico com densidade relativamente alta quando comparado à água e considerado tóxico, mesmo em baixas concentrações, é denominado metal pesado (JOBBY *et al.*, 2018). A poluição por metais pesados tornou-se uma questão global, pois concentrações acima do permitido torna-se um perigo iminente a qualquer organismo vivo. Os elementos químicos Arsênio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg) e Cromo (Cr), em suas formas ionizadas, são conhecidos por sua toxicidade, não-biodegradabilidade, persistência na natureza e tendência de bioacumulação (ULLAH *et al.*, 2015). Dentre esses, o cromo, que ocorre predominantemente nas formas trivalente, Cr(III) e hexavalente, Cr(VI), tem uma gama de aplicações na produção de aço inoxidável, na galvanoplastia, na produção de tintas, no curtimento de peles e no processo de tratamento de madeira (JOBBY *et al.*, 2018; ENNIYA *et al.*, 2018).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução N° 430, de 13 de maio de 2011, estabelece o limite máximo permitido de Cr(VI) presente em efluentes para lançamento no ambiente de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. Já a Organização Mundial da Saúde (OMS), dispõe o limite máximo permitido para Cr(VI) na água potável de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (ZHOU *et al.*, 2016). Diante do exposto, vários são os métodos desenvolvidos para o tratamento de águas contaminadas por Cr(VI), incluindo: precipitação química, troca iônica, processos de separação por membranas, eletrodialise, degradação fotocatalítica e adsorção (CAROLIN *et al.*, 2017). No entanto, a adsorção é uma alternativa promissora dentre as citadas, devido à sua alta eficiência, mesmo em baixas concentrações, simplicidade e baixo custo operacional.

O carvão ativado (CA) e o *biochar* são adsorventes carbonáceos, obtidos a partir da pirólise de materiais lignocelulósicos, com porosidade elevada, capazes de adsorver seletivamente gases, líquidos, íons metálicos ou outros contaminantes no interior dos seus poros (MARSH e REINOSO, 2006). Os custos relacionados à tecnologia de adsorção podem ser reduzidos utilizando um precursor de baixo valor agregado na produção do adsorvente. Portanto, vários pesquisadores vêm intensificando a utilização de resíduos agrícolas, biomassas e outros resíduos sólidos na fabricação de carvão ativado.

A espécie *Terminalia Catappa L.* pertencente à família Combretaceae, é uma árvore originária da Índia, podendo chegar a 45 metros de altura e 150 cm de diâmetro, desenvolve-se em países de clima tropical e subtropical, principalmente em regiões litorâneas, devido à sua

capacidade de adaptar-se a regiões áridas e salinas (THOMSON e EVANS, 2006). No Brasil, é popularmente conhecida como amendoeira, castanhola, castanheira, chapéu-de-sol, sete copas, entre outros. Os nomes variam de região para região.

O carvão produzido a partir do processamento térmico (pirólise ou carbonização) é comumente ativado para aumentar a área de superfície específica e, conseqüentemente, o volume de poros. Os métodos de ativação são divididos em físicos e químicos. Na ativação química, o carvão é dopado com um agente químico e a porosidade é desenvolvida por reações de desidratação e oxidação (CHA *et al.*, 2016). Os agentes ativadores mais utilizados encontrados na literatura são H_3PO_4 , NaOH, $ZnCl_2$, KOH e H_2SO_4 .

Baseado nesses aspectos e associando-os ao fator minimização ou reuso de resíduos, o objetivo do presente estudo foi utilizar o fruto da amendoeira (*Terminalia catappa L.*) como matéria-prima na síntese de *biochar* e carvão ativado e aplicá-los como adsorventes para a remoção de Cr(VI) em meio aquoso, agregando valor a um material sem muitas aplicações conhecidas e ajudando na solução de problemas ambientais reais. Para o alcance de tal objetivo foi necessário: sintetizar os adsorventes (*biochar* e carvão ativado) a partir da pirólise dos frutos da amendoeira; caracterizar a matéria-prima, o *biochar* e o carvão ativado quanto às propriedades físicas e químicas; avaliar a eficiência dos adsorventes na remoção de cromo hexavalente, em processo batelada (reator agitado); determinar os principais parâmetros termodinâmicos relacionados à adsorção e avaliar a eficiência de dessorção por meio da lixiviação com hidróxido de sódio.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 *Biochar*

Segundo o *International Biochar Initiative* (IBI) (2017) e Inyang e Dickenson (2015), *biochar* ou carvão sem ativação química, física ou biológica é um material sólido poroso obtido a partir de processos termoquímicos, aplicados a uma determinada biomassa (normalmente de origem vegetal – cascas e sementes de frutos, folhas, madeira, borras oleosas, pneus etc.) em ambiente com limitação ou ausência total de oxigênio, resultando em um material carbonáceo com elevada área superficial. Resumidamente, o *biochar* é produzido pela decomposição térmica de materiais orgânicos lignocelulósicos, em sua maioria, sob ambiente inerte e temperaturas moderadas a altas, removendo componentes voláteis e gases leves (CO, H₂, CO₂ e CH₄) e concentrando a massa de carbono. Este processo reflete a produção de carvão vegetal, diferindo-se do material estudado apenas por sua aplicação.

Os processos termoquímicos comumente empregados na produção do *biochar* com e sem ativação são: gaseificação, pirólise lenta e pirólise rápida. O produto final de interesse tem suas propriedades físico-químicas modificadas e o rendimento, correlacionadas aos processos citados, isoladamente, influenciadas sobretudo pelas condições de processamento (temperatura e tempo de residência). A pirólise lenta favorece um maior rendimento em *biochar* (30%), já a pirólise rápida e a gaseificação têm rendimentos típicos de 12 e 10%, respectivamente. Dessa forma, objetivando uma conversão expressiva de biomassa em carvão, o processo por pirólise lenta destaca-se dos demais (INYANG e DICKENSON, 2015).

Nesse contexto, a pirólise é a transformação por aquecimento de uma mistura ou de um composto orgânico em outras substâncias. Trata-se de uma reação endotérmica que necessita de uma fonte externa de calor para o seu desenvolvimento, transformando a biomassa em três frações: sólida (*biochar*), líquida (bio-óleo) e gasosa. O tempo de residência e a taxa de aquecimento são variáveis importantes do processo e classificam-no em: pirólise lenta ou carbonização, que produz um carvão utilizando baixa temperatura e longo tempo de residência; e pirólise rápida, desencadeada em condições operacionais opostas às da reação lenta. As principais diferenças entre os métodos estão ligadas ao rendimento em biocarvão e em bio-óleo (coproduto gerado): pirólise rápida favorece rendimento elevado de bio-óleo enquanto a pirólise lenta favorece o alto rendimento de *biochar* (QIAN *et al.*, 2015).

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os parâmetros de síntese bem como o rendimento correlacionado aos processos termoquímicos aplicados.

Tabela 1 – Parâmetros associados aos processos termoquímicos para obtenção do *biochar*

Processo	Temperatura (°C)	Tempo de residência	Produtos		
			Líquido (bio-óleo) (%)	Sólido (<i>Biochar</i>) (%)	Gás (<i>syngas</i>) (%)
Pirólise rápida	400 – 1000	Curto (0,5-5 s)	75	12	13
Pirólise intermediária	~500	Moderado (10-20 s)	50	25	25
Pirólise Lenta	100 – 1000	Longo (6-100 min)	30	35	35
Gaseificação	>800	Moderado (10-20 s)	5	10	85

Fonte: AHMAD *et al.*, 2014; BOLAN *et al.*, 2013 e ZHANG *et al.*, 2010

Como mencionado anteriormente, a temperatura e o tempo de residência são variáveis que têm influência direta sobre as propriedades físico-químicas e morfológicas do material pirolisado. Pesquisas recentes mostram que o processo de carbonização (pirólise lenta) é o método mais aplicado para produção de *biochar*: Liu *et al.* (2017) submeteram cascas de nozes ao processo de carbonização a uma temperatura de 500°C; Kopac *et al.* (2017), pirolisaram carvão mineral a 800°C; Rengga *et al.* (2017) trataram termicamente pedaços de bambu sob temperatura de 600°C, o tempo de residência empregado nos estudos anteriores foi de 2 h. Resultados similares foram obtidos por Pal *et al.* (2017), que carbonizaram pedaços de tronco de palmeira e árvore de mangue, a 600°C, durante 1 h, e Jung *et al.* (2017), que pirolisaram resíduos de café a 400°C, durante 3 h.

As características que tornam o material pirolisado atrativo estão atreladas ao baixo custo da síntese, sustentabilidade ambiental e à facilidade de produção. O reaproveitamento de resíduos de biomassa ou oriundos de algum processo produtivo agrega valor ao produto final (carvão ativado ou *biochar*) e evita o descarte indevido de rejeitos no meio ambiente. Sobre as aplicações, o IBI (2017) relata que o *biochar* é empregado com sucesso na recuperação de solos degradados, propriedade essa que está associada à presença de grupos funcionais fenólicos, carboxílicos e hidroxílicos, que reagem com os íons H^+ presentes no solo, reduzindo a acidez. Silicatos, carbonatos e bicarbonatos são outros grupos de caráter básico presentes no biocarvão, que se ligam aos íons H^+ , controlando o pH do solo (GUL *et al.*, 2015).

Além de melhorar a qualidade do solo, o *biochar* também é utilizado como catalisador, adsorvente (empregado no tratamento de águas, removendo contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos), na captura de gás (sendo o dióxido de carbono o componente alvo, pois

potencializa desequilíbrios ambientais como o efeito estufa), material precursor para síntese de carvão ativado, dentre outras aplicações (AHMAD *et al.*, 2014; QIAN *et al.*, 2015; INYANG e DICKENSON, 2015 e CHA *et al.*, 2016).

2.2 Carvão ativado

Carvão ativado (CA) é um material carbonáceo poroso que apresenta forma microcristalina, não grafítica, que sofreu processamento para aumentar a área superficial e consequentemente o volume dos poros (MARSH e REINOSO, 2006).

A síntese do carvão ativado envolve dois processos: carbonização e ativação. Dependendo da natureza/tipo do agente ativador, a etapa é classificada em física (reação com gás quente, fluido supercrítico ou plasma), química (incorporação de reagentes químicos ao material carbonizado ou impregnação realizada diretamente sobre o precursor) ou físico-química, emprego dos métodos anteriores em conjunto (REINOSO e ALBERO, 2016; YUE e ECONOMY, 2016).

Durante a etapa de carbonização, os coprodutos gerados através da decomposição pirolítica (substâncias betuminosas, alcatrões, entre outras) são responsáveis pela ocupação parcial dos poros. Essa primeira etapa gera um carvão macroporoso, cuja área superficial e o volume total de poros são relativamente baixos. Na etapa de ativação o material carbonizado é submetido a reações secundárias. O objetivo desse processo é desobstruir e ampliar o quantitativo de poros criados no processo de carbonização, através da oxidação do carbono presente, além de ser responsável pela formação de meso e microporos, tornando o material altamente poroso com sítios ativos acessíveis, atingindo valores de área superficial superiores a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (REINOSO e ALBERO, 2016; YUE e ECONOMY, 2016).

Segundo Marsh e Reinoso (2006), de acordo com o diâmetro médio ($\emptyset$) os poros podem ser classificados em:

- Microporos: $\emptyset < 2,0 \text{ nm}$.
- Mesoporos: $2,0 < \emptyset < 50 \text{ nm}$;
- Macroporos: $\emptyset > 50 \text{ nm}$.

O uso do carvão em processos adsorptivos foi registrado em 1550 a.C., quando os egípcios empregavam o carvão de madeira no processo de purificação da água, porém, a comercialização do material foi propagada somente no início do século XX. Durante a primeira guerra mundial, a produção foi expandida, quando o carvão ativado passou a ser utilizado na forma granular em máscaras de gás (REINOSO e ALBERO, 2016).

A principal característica do carvão ativado é sua capacidade de adsorção, podendo ser aplicado em processos de: tratamento de água, remoção de compostos orgânicos (Orha *et al.*, 2017; Pap *et al.*, 2017; Flores *et al.*, 2017) e inorgânicos (Masoud *et al.*, 2016; Abbaszadeh *et al.*, 2016; Nayak *et al.*, 2017; Wahid *et al.*, 2017), além de ser utilizado no processo de desodorização, purificação de gases, filtros de proteção, suporte catalítico, entre outros.

2.2.1 Ativação física

O processo de ativação física, também chamado de gaseificação, desenvolve a estrutura porosa do precursor pirolisado. O material carbonáceo é submetido a um tratamento térmico em presença de um gás oxidante, com destaque para o vapor de água, CO₂ e o ar atmosférico, utilizados individualmente ou combinados, em temperaturas de 500 a 1200 °C (YUE e ECONOMY, 2016).

A ativação térmica do carvão por vapor de água e CO₂ pode ser representada pelas reações (1) e (2), respectivamente. Trata-se de uma reações endotérmicas e relativamente fáceis de serem controladas, onde os coprodutos gerados, ligados à estrutura carbonácea, podem ser mais reativos com os gases oxidantes do que a própria matriz do biocarvão. Com a interação contaminante-gás, o poro é desobstruído, aumentando a área superficial e o volume total do carvão (MARSH e REINOSO, 2016).



O desenvolvimento da porosidade em um determinado carvão ativado por vapor ou dióxido de carbono é diferente. Nos primeiros estágios do processo de ativação, a queima de carbono desorganizada resulta na abertura dos poros parcialmente bloqueados e um subsequente aumento do volume de microporos, sem grandes diferenças entre os dois agentes ativadores, entretanto, um desenvolvimento maior de meso e macroporos ocorre na presença de vapor d'água. Já o dióxido de carbono tem potencial de desenvolver principalmente a microporosidade da estrutura carbonácea. Dessa forma, pode-se dizer que o grau de ativação aumenta as diferenças de poros criadas pelos agentes oxidantes (REINOSO e ALBERO, 2016).

2.2.2 Ativação química

Segundo Yue e Economy (2016), a ativação química é considerada uma reação sólido-sólido entre o material precursor e um produto químico desidratante, mesmo o agente ativador sendo um líquido. O processo pode ser realizado por impregnação direta sobre o material, onde a carbonização e a ativação acontecem simultaneamente - tratamento térmico variando de 300 a 900 °C, caracterizando o processo de um único estágio. Já Laksaci *et al.* (2017) abordam uma síntese via dois estágios: pirólise da matéria prima a 400 °C, com posterior ativação do material carbonáceo a 800 °C. A Figura 1 exemplifica o processo de síntese por diferentes vias de ativação.

Após a ativação química, seja pelo método direto ou pelo processo de dois estágios, o carvão ativado passa por lavagens consecutivas com produtos químicos apropriados (soluções ácidas e/ou básicas) e água destilada, para remoção dos resíduos presente na estrutura, advindos da etapa de ativação.

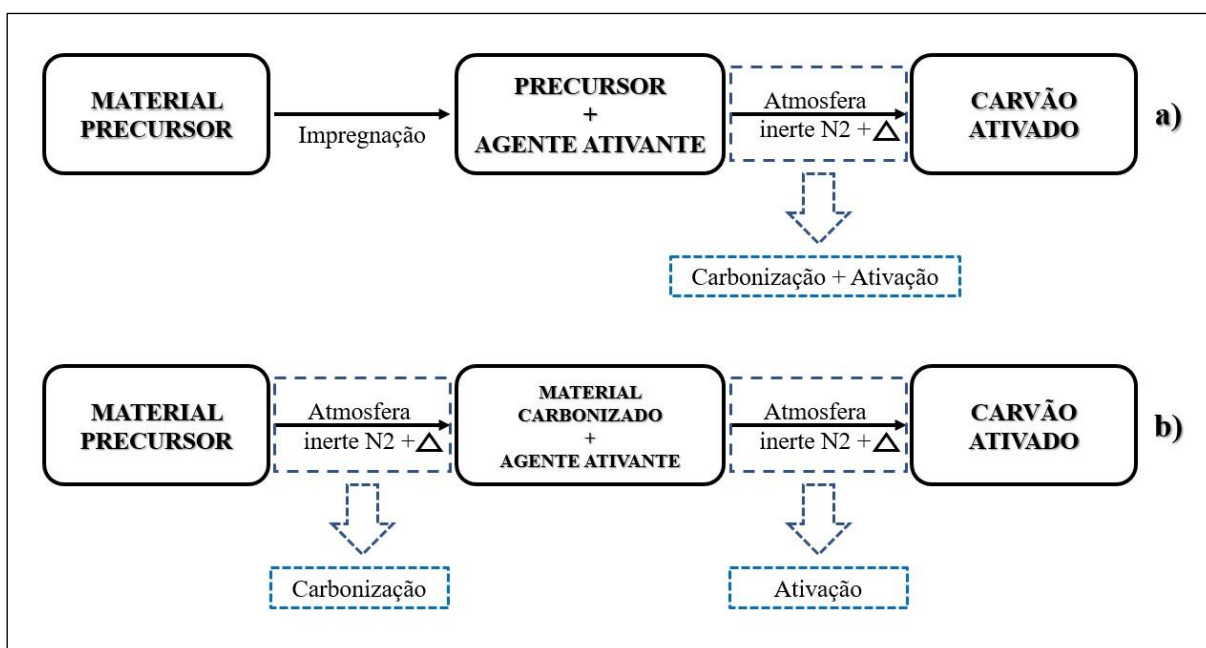


Figura 1 – Ativação química por vias diferentes: a) uma etapa; b) duas etapas

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os reagentes ativantes mais utilizados encontrados na literatura são: H_3PO_4 (Enniya, *et al.*, 2018; Niazi *et al.*, 2018; Kumar e Jena, 2017b; Rai *et al.*, 2016) e Gueye *et al.*, 2014, NaOH (Yang *et al.*, 2015), ZnCl_2 (Kumar e Jena, 2017a; Gottipati e Mishra, 2016 e Rangabhashiyam e Selvaraju, 2015), KOH (Li *et al.*, 2017 e Gueye *et al.*, 2014) e H_2SO_4 (Doke

e Khan, 2017 e Kumar e Tamilarasan, 2017) sendo o ZnCl_2 , H_3PO_4 e KOH os mais utilizados industrialmente (MARSH e REINOSO, 2006; YUE e ECONOMY, 2016).

Estudos recentes apresentados na Tabela 2 mostram que o emprego de ácido fosfórico na etapa de ativação vem sendo muito utilizado por pesquisadores, proporcionando, para alguns precursores, uma elevada área superficial ao carvão final sintetizado, bem como um aumento no volume total de poros.

Tabela 2 – Propriedades texturais de carvões obtidos por ativação com H_3PO_4

Precursor	Impregnação (H_3PO_4 / Biomassa) ^(*)	Temperatura (°C)	$S_{\text{BET}}^{(**)}$ (m^2/g)	Volume Total de poros (cm^3/g)	Referência
Casca de castanha	1:1	450	989,4	0,71	Niazi <i>et al.</i> , 2018
Caroço de frutas amarelas	1:1	500	511	0,284	Brito <i>et al.</i> , 2018
Casca de nozes (<i>Euryale ferox</i>)	1,5:1	700	2636	1,53	Kumar e Jena, 2017b
Semente de manga (<i>Sterculia guttata</i>)	3:1	600	490,4	0,576	Rai <i>et al.</i> , 2016
Madeira de <i>Paulownia elongata</i>	4:1	400	2806	1,746	Yorgun e Yildiz, 2015
Folhas de gramíneas	0,88:1	500	1474	0,56	Xu <i>et al.</i> , 2014
Aguapé (<i>Eichhornia crassipes</i>)	2,4:1	450	423,6	0,77	Huang <i>et al.</i> , 2014
Casca de amendoim	1:1	700	751	-	Gueyer <i>et al.</i> , 2014

* Expressa em fração mássica

** S_{BET} – área superficial obtida pelo método proposto por Brunauer-Emmett-Teller

2.2.3 Estrutura física e características químicas

Os carvões ativados, independentemente da forma física, são constituídos por carbono não grafitizável, possuindo uma quantidade relativa de heteroátomos ligados à estrutura porosa, como: oxigênio, enxofre e nitrogênio, e alguns constituintes inorgânicos que geralmente permanecem na matriz carbonácea na forma de cinzas, originados da própria matéria prima ou do processo de síntese. O teor de cinzas do material carbonáceo produzido a partir de precursores lignocelulósicos está entre 1 e 3%, sendo os principais componentes: óxidos de silício, magnésio, cálcio, ferro, alumínio e sódio (REINOSO e ALBERO, 2016).

Durante o processo pirolítico da matéria-prima, as substâncias mais leves são volatilizadas. Dessa forma, os átomos de carbono elementares são agrupados em pilhas de

lamelas aromáticas ligadas por suas extremidades de forma aleatória. O arranjo aleatório destas folhas resulta numa estrutura irregular, deixando interstícios livres entre elas (poros), que podem ser preenchidos ou parcialmente bloqueados por coprodutos originados da própria decomposição do precursor (REINOSO e ALBERO, 2016).

O oxigênio é o principal elemento que aparece ligado à estrutura carbonácea, responsável pela formação de grupos funcionais como: carbonila, carboxila, hidroxila, enóis, fenóis, lactonas e outros (Figura 2), que influenciam diretamente nas propriedades adsorptivas e na reatividade do material, atribuindo características químicas ácidas e básicas; as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, com os grupos carboxilas, lactonas e fenóis. Por outro lado, as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão.

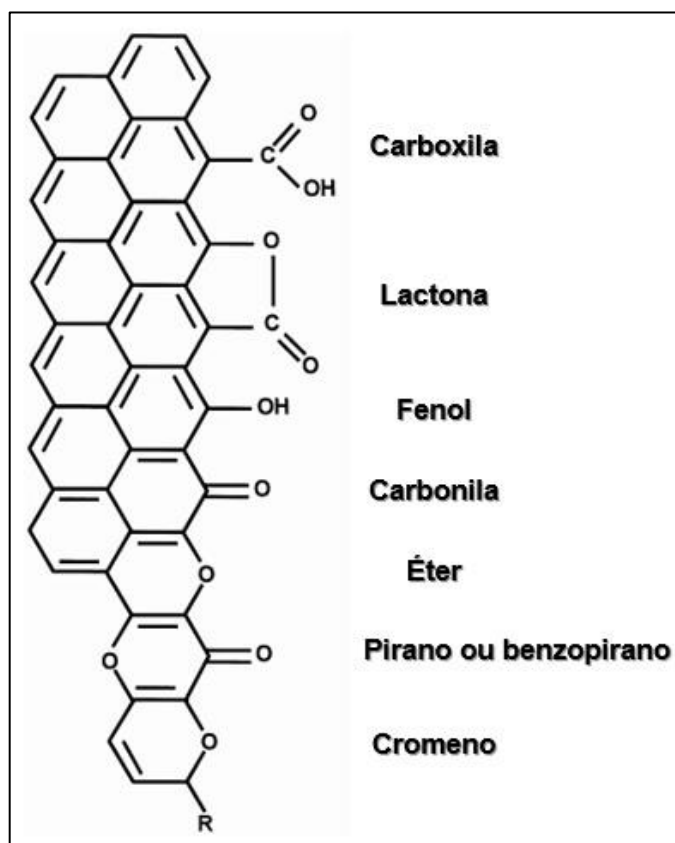


Figura 2 – Possíveis grupos oxigenados presentes na superfície do carvão ativado
Fonte: Adaptado de Marsh e Reinoso (2006)

2.2.4 Materiais precursores utilizados na síntese de *biochar*/carvão ativado

A seleção do precursor para a síntese de carvão ativado de baixo custo depende de vários fatores, destacando-se: a matéria-prima deve ser disponível, barata e ambientalmente

favorável. Além disso, para o desenvolvimento da superfície, características estruturais e texturais, são desejáveis altos teores de carbono fixo e baixa quantidade de componentes inorgânicos. Assim, as biomassas lignocelulósicas destacam-se como alternativa promissora para o processo (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Precusores lignocelulósicos são materiais fibrosos compostos principalmente por: C, O, H, N, Ca e K, destacando-se os elevados teores de C, O e H relacionados à natureza dos três principais polímeros estruturais presentes na maioria dos precusores lignocelulósicos: celulose, hemicelulose e lignina. Por esse motivo, a biomassa torna-se uma alternativa rentável empregada na produção de carvão ativado. A composição inorgânica inclui Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl e Na, presentes em baixas concentrações, além de traços de Mn e Ti. (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Com intuito de descobrir um material propício e de baixo custo para a síntese do *biochar* e/ou carvão ativado, o número de estudos sobre precusores lignocelulósicos para produção vem aumentando nos últimos tempos. Dentre as diversas biomassas, recebem destaque: casca de coco (Aljeboree *et al.*, 2017; Cazzetta *et al.*, 2016), talos de uva (Ozdemir *et al.*, 2014), caroço de pêssgo (Uysal *et al.*, 2014), sementes de siriguela e casca de cacau (Pereira *et al.*, 2014), sementes de goiaba, casca de amêndoa tropical e casca de coco-de-espinho (Largitte *et al.*, 2016), casca de nozes (Liu *et al.* 2017; Kumar e Jena, 2017a e Kumar e Jena, 2017b), casca de amendoim (Gueye *et al.*, 2014), madeira de Paulownia (Yorgun e Yildiz, 2015), cascas de maçã (Enniya *et al.*, 2018 e Doke e Khan, 2017), madeira de Jatropha (Gueye *et al.*, 2014), cascas *Prosopis Juliflora* (Kumar e Tamilarasan, 2017), entre outros. Nesse contexto, o fruto da amendoeira (*Terminalia Catappa L.*) surge como mais um material precursor para a produção de carvão ativado (CA).

Os frutos da amendoeira são carnosos, indeiscentes, drupáceo, de coloração verde e, quando maduros, adquirem tom amarelado ou violeta, medindo cerca de $52,80 \pm 2,36$ mm de altura, diâmetro maior ($47,24 \pm 2,96$) mm, diâmetro menor ($35,07 \pm 2,82$) mm, comprimento 43,28 mm, largura de 31,62 mm, espessura de 25,75 mm (LEITE *et al.*, 2015), compostos por três partes: epicarpo, componente externo do fruto, com característica levemente esponjosa, “carnosa” e de coloração amarelada ou vinhácea; mesocarpo, esponjoso e fibroso, da mesma coloração do epicarpo e endocarpo, espesso, lenhoso, rígido de coloração creme a marrom (THOMSON e EVANS, 2006). A Figura 3 apresenta o fruto maduro.



Figura 3 – Fruto da amendoeira (*Terminalia Catappa L.*)

Fonte: Dados do autor.

2.3 Adsorção

A adsorção é um processo de separação amplamente utilizado para remover substâncias presentes em meio fluido (gases ou líquidos). A definição mais geral descreve a adsorção como um aumento da concentração de espécies químicas a partir de uma fase fluida na superfície de um sólido. O material sólido que fornece a superfície para adsorção é chamado de adsorvente ou substrato; já as espécies que serão adsorvidas são denominadas adsorvatos ou adsorbatos. Ao alterar as propriedades da fase líquida (por exemplo, concentração, temperatura, pH), as espécies adsorvidas podem ser desprendidas da superfície do material e transferidas de volta para a fase líquida. Este processo reverso é denominado dessorção (WORCH, 2012).

Segundo Worch (2012), a interação das substâncias com a superfície do material sólido tem como força motriz a diferença de potencial químico (relacionado à concentração) entre o seio do fluido e o adsorvente. Dessa forma, quanto maior for a área superficial, maior será a eficiência de adsorção, considerando-se a afinidade entre os componentes (adsorvato e adsorvente).

Termodinamicamente, o processo de adsorção de um fluido sobre a superfície de um sólido é explicado através da energia livre de Gibbs. Trata-se de um fenômeno espontâneo e, portanto, $\Delta G_{ads} < 0$. Por outro lado, a desordem decresce quando a molécula se liga à estrutura do material adsorvativo, diminuindo a entropia final do sistema, ou seja, $\Delta S < 0$. Conforme a Termodinâmica, tem-se: $\Delta H = \Delta G_{ads} + T\Delta S_{ads}$. Caso a variação de entalpia do processo de adsorção seja negativa, implica em um fenômeno exotérmico, já uma variação positiva é característica de um fenômeno endotérmico (SCHMAL, 2013).

Dependendo do tipo de ligação envolvida, a adsorção pode ser classificada em física ou química.

Adsorção física ou fisissorção: predomínio das interações de van der Waals (ligações do tipo dispersão ou dipolo-dipolo) entre o adsorvato e o adsorvente. As interações predominantes são de longo alcance, porém fracas. A energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação do adsorvato. Uma das vantagens da adsorção física é a baixa temperatura de operação do processo. A fraca interação do adsorvato com a superfície do adsorvente em conjunto com a inexistência de energia de ativação, contribuem para um processo reversível, facilitando a etapa de regeneração (ATKINS e DE PAULA, 2006; SCHMAL, 2013).

Adsorção química ou quimissorção: caracteriza-se pela formação de ligações químicas entre as moléculas (adsorvato) com a superfície do adsorvente. Ao contrário da fisissorção, a quimissorção é um processo irreversível, pois o predomínio dessas ligações (normalmente covalentes) faz com que o processo necessite de uma quantidade maior de energia para serem quebradas (ATKINS e DE PAULA, 2006; SCHMAL, 2013).

As principais diferenças entre os dois tipos de adsorção estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Principais diferenças entre adsorção física e química

Adsorção física	Adsorção química
▪ Causada por forças de van der Waals ▪ Não há transferência de elétrons ▪ Calor de adsorção $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ▪ Fenômeno geral para qualquer espécie ▪ Reversível ▪ Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica ▪ Lenta ou rápida ▪ Adsorvente quase não é afetado	▪ Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes ▪ Há transferência de elétrons ▪ Calor de adsorção $> 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ▪ Fenômeno específico e seletivo ▪ Irreversível ▪ Há somente formação de monocamadas ▪ Acontece também há altas temperaturas ▪ Instantânea ▪ Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014; SCHMAL, 2013 e ATKINS e DE PAULA, 2006

2.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção representa a evolução da quantidade removida do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo (essa última é uma variável importante que deve ser levada em consideração) envolvendo transferência de um ou mais componentes contidos em uma massa fluida externa para a superfície do adsorvente. Além do tempo de contato, no tratamento de soluções aquosas o processo adsorativo é dependente de outras variáveis experimentais, como

pH, força iônica, temperatura, concentrações do adsorvato e do adsorvente, textura dos adsorventes, etc, afetando a cinética de adsorção de um adsorvato em qualquer adsorvente. Portanto, o tempo de contato em que o processo de adsorção se aproxima de um verdadeiro equilíbrio deve ser determinado levando em consideração essas variáveis (MOUSSOUT *et al.*, 2018 e NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A avaliação da cinética relacionada aos processos de adsorção é um parâmetro importante utilizado no dimensionamento de sistemas de tratamento de efluentes, fornecendo informações importantes quanto ao seu mecanismo e, além disso, indicando a velocidade da adsorção. Essa última informação é quem irá determinar o tempo de residência do adsorvato na interface solução-material adsorvente (AZIZIAN, 2004).

Segundo Plazinski *et al.* (2009), a descrição da cinética de adsorção é muito mais complexa quando comparada à descrição teórica do seu equilíbrio, pois leva em consideração a evolução do processo em condições de não-equilíbrio. De um modo geral, o processo de adsorção é descrito em quatro etapas principais (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

- Transporte do soluto para o interior da solução;
- Difusão do soluto no filme líquido que circunda as partículas do adsorvente (difusão externa);
- Difusão do soluto no líquido intersticial do adsorvente e ao longo dos poros (difusão intrapartícula);
- Adsorção do soluto na superfície do adsorvente.

A literatura apresenta vários modelos utilizados para descrever a cinética de adsorção. Dentre eles, os mais aplicados e os que melhor se ajustam aos dados experimentais são os modelos de pseudoprimeira ordem e o pseudossegunda ordem. Para validar o ajuste do modelo aos dados experimentais, comumente utiliza-se o coeficiente de determinação (R^2) correlacionado a outros parâmetros estatísticos. Além disso, é muito importante que o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), obtido experimentalmente seja semelhante ao teórico obtido pelo modelo aplicado (SIMONIN, 2016).

2.4.1 Modelo de pseudoprimeira ordem (PPO)

No final do século XIX, Lagergren apresentou a equação da taxa empírica para a adsorção de ácidos oxálico e malônico em carvão vegetal. Essa equação, chamada de equação de pseudoprimeira ordem ou equação de Lagergren, é um dos modelos mais antigos que

descreve a cinética da adsorção em um sistema sólido-líquido. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem, em sua forma integrada, é descrito pela Equação 1 (PLAZINSKI *et al.*, 2009).

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

Na qual q_t (mg g⁻¹) é a quantidade teórica adsorvida no tempo t (min), q_e (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, k_1 (min⁻¹) é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira.

2.4.2 Modelo de pseudosegunda ordem (PSO)

A forma mais aplicada da equação de pseudosegunda ordem é a proposta por Ho e McKay (1999). Esse modelo considera que a velocidade do processo de adsorção/dessorção controla a cinética total do processo de adsorção (MOUSSOUT *et al.*, 2018). O modelo cinético de pseudosegunda ordem pode ser expresso em sua forma integral de acordo com a Equação 2:

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

Na qual q_t (mg g⁻¹) é a quantidade teórica adsorvida no tempo t (min), q_e (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção no equilíbrio, k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem.

2.5 Equilíbrio de adsorção

A adsorção é normalmente avaliada através de curvas que relacionam a capacidade de adsorção do material em função da pressão (quando em meio gasoso) ou da concentração (quando em meio líquido). Estas curvas, elaboradas sob temperatura constante, são denominadas isotermas de adsorção. A partir de uma isoterma é possível prever a concentração máxima de remoção de um determinado componente (adsorvato) pelo material adsorvente aplicado, sendo um método comumente utilizado para descrever os estados de equilíbrio de um sistema, além de fornecer informações úteis para o processo (WORCH, 2012).

O equilíbrio de adsorção é a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração final do contaminante em solução, estabelecido quando uma fase contendo o adsorvato permanece em contato com o adsorvente por tempo suficiente, isto é, quando o adsorbato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a migrar do meio aquoso para a superfície do adsorvente, até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorbato (q_e) é determinada (FOO e HAMEED, 2010 e NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Vale ressaltar que a intensidade do processo de adsorção está diretamente ligada a fatores como: temperatura, natureza do adsorvato e adsorvente, e ainda às suas respectivas concentrações.

Baseado nos resultados experimentais obtidos, as isotermas de adsorção podem fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, como mostrado na Figura 4 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

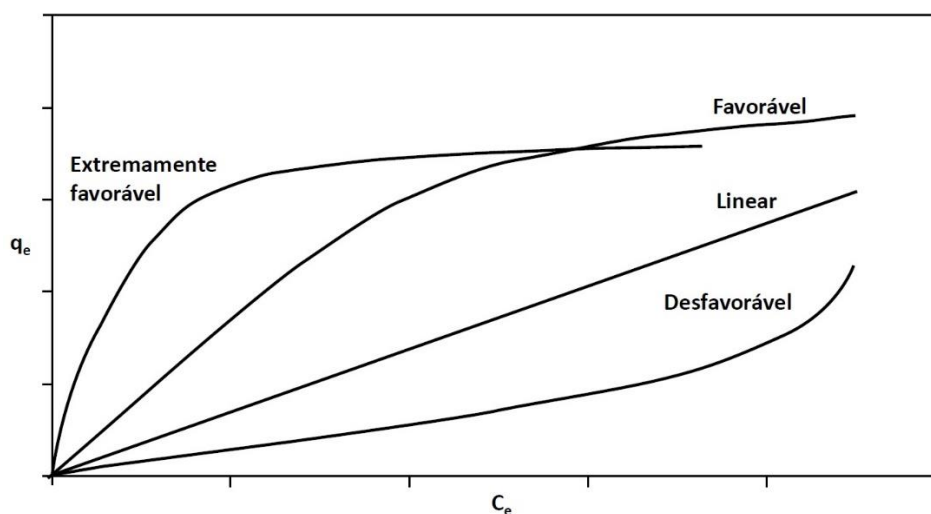


Figura 4 – Diferentes formas de isotermas de adsorção
Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014.

Segundo McCabe *et al.* (1993), as isotermas apresentadas na Figura 4 descrevem o comportamento típico da adsorção, definidas como:

- Isoterma linear - a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do adsorvato presente na fase fluida;

- Isoterma favorável - a quantidade do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase Fluida;
- Isoterma irreversível - a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isoterma desfavorável - a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, ou seja, pouca afinidade entre adsorvente e adsorvato.

As isotermas de adsorção são muito úteis para descrever as interações entre adsorvente e adsorvato. Os parâmetros obtidos por diferentes modelos fornecem informações sobre os mecanismos de adsorção, propriedades da superfície, bem como o grau de afinidade do adsorvente com o adsorvato. Existem vários modelos que descrevem os dados de equilíbrio de processos adsorptivos, sendo os mais utilizados os de Langmuir e Freundlich. A ampla aplicação está relacionada à capacidade de adequação desses modelos a uma variedade de dados experimentais, além de descrever com precisão ensaios de adsorção em sistemas aquosos (LAKSACI *et al.*, 2017).

2.5.1 Isoterma de Langmuir

O primeiro modelo teórico quantitativo da adsorção de gases em sólidos foi proposto por Langmuir, em 1916. Trata-se de um modelo simples e amplamente empregado no estudo da adsorção em superfície homogênea. Essa isoterma é caracterizada por representar uma quantidade limite de adsorção que prevê a formação de uma monocamada (SCHMAL, 2013).

Segundo Nascimento *et al.* (2014), o modelo de Langmuir segue os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios ativos;
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras;
- A adsorção ocorre em uma monocamada;
- Cada sítio ativo pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação de Langmuir tem ampla aplicação podendo representar sistemas em fase gasosa ou em fase líquida, para a qual é adequada a seguinte expressão:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Na qual q_e é a quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), $q_{\max}$ é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de interação adsorvato/adsorvente [L mg^{-1}] e C_e é a concentração do adsorvato na fase fluida em solução no equilíbrio [mg L^{-1}].

Uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação (R_L) como mostra a Eq. (4):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Valores de $R_L > 1$ indicam que o processo de adsorção é desfavorável, $R_L = 1$ indica uma isoterma linear, $0 < R_L < 1$ indica que o processo é favorável e $R_L = 0$ indica que o processo é irreversível (HUANG *et al.*, 2014).

2.5.2 Isoterma de Freundlich

O modelo descreve a adsorção não ideal e reversível, não restrito apenas à formação da monocamada. O propósito foi estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material em solução, através de um modelo com características empíricas, aplicado a superfícies heterogêneas e considerando adsorção em multicamadas (NASCIMENTO *et al.*, 2014 e FOO e HAMEED, 2010).

A equação da isoterma de Freundlich é do tipo:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}), C_e concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}), $1/n$ constante relacionada à heterogeneidade da superfície e K_f constante da capacidade de adsorção de Freundlich.

Uma característica essencial da isoterma de Freundlich pode ser expressa pela constante de heterogeneidade (n). Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n

entre 2 e 10. Quanto maior o valor de n , mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, é um indício que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois (GOTTIPATI e MISHRA, 2016 e NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.5.3 Termodinâmica do processo de adsorção

Além dos parâmetros relacionados à cinética e ao equilíbrio do processo de adsorção, alguns parâmetros termodinâmicos podem ser determinados para completar o estudo, tais como:

- A variação de energia livre de Gibbs (ΔG°), que está relacionada à espontaneidade do processo;
- A variação da entalpia (ΔH°), que indica se o processo é exotérmico ou endotérmico;
- A variação da entropia (ΔS°), que está relacionada à ordem do sistema após a adsorção.

A variação de energia livre de Gibbs pode ser estimada de acordo com a seguinte expressão (Equação 6) (HUANG *et al.*, 2014).

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (6)$$

Na qual R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_C a constante de equilíbrio e T (K) a temperatura. O valor de K_C é calculado a partir da Equação 7:

$$K_C = \frac{q_e}{C_e} \quad (7)$$

A entalpia padrão (ΔH) e a entropia de adsorção (ΔS) podem ser estimadas a partir da equação de van't Hoff (Equação 8).

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (8)$$

A inclinação e o intercepto do gráfico de $1/T$ versus $\ln K_C$ são iguais a $-\Delta H/R$ e $\Delta S/R$, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Ácido fosfórico a 85% P.A., H_3PO_4 (Dinâmica); dicromato de potássio P.A., $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Dinâmica); Acetona P.A., $((\text{CH}_3)_2\text{CO})$ (Neon); ácido clorídrico a 37% P.A., HCl (Neon); ácido sulfúrico P.A., H_2SO_4 (Neon), hidróxido de sódio P.A., NaOH (Neon); 1,5-difenilcarbazida P.A., $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (Vetec). Água destilada ($7 \mu\text{S cm}^{-1}$) foi utilizada no preparo das soluções e para lavagem do adsorvente.

3.2 Matéria-prima para obtenção do adsorvente

O material utilizado na produção do *biochar* e o carvão ativado (CA) foi o fruto da amendoeira *Terminalia Catappa L.* As amostras foram coletadas no campus da Universidade Federal de Sergipe (UFS), localizado no município de São Cristóvão – SE. Inicialmente, a matéria-prima *in natura* passou por um procedimento de higienização com água corrente, para remoção das sujidades aderidas à casca. Em seguida, o material foi seco em estufa solar, onde permaneceu até a desidratação do epicarpo (parte externa), evitando a proliferação de fungos; a etapa seguinte foi a retirada da casca desidratada e a abertura do fruto para remoção da amêndoa (semente), obtendo-se assim o material de interesse, que foi triturado em moinho dentado (TECNAL, modelo TE-633), classificado granulometricamente e reservada a fração de partículas com diâmetro na faixa de 1,4 mm a 4,75 mm, utilizada na síntese do adsorvente.

3.2.1 Preparação do *biochar*

O processo de obtenção do material adsorvente foi baseado no estudo de Li *et al.*, (2017). A pirólise da biomassa foi realizada em forno tubular, sob atmosfera inerte, injetando-se gás nitrogênio a um fluxo de 1 L min^{-1} . A temperatura de carbonização foi elevada a uma taxa de $25^\circ\text{C min}^{-1}$ e, ao atingir 600°C , permaneceu nessa temperatura por 1 h. Após o resfriamento natural, o material adsorvente foi lavado sucessivas vezes com água destilada a 80°C e, em seguida, com água destilada à temperatura ambiente, objetivando a remoção das cinzas formadas durante o processo de pirólise. Finalizado o processo de lavagem, o material foi seco em estufa a 105°C por 24 h, obtendo-se assim o *biochar* (C-BIO), classificado granulometricamente e armazenado para posterior utilização nos ensaios de adsorção.

3.2.2 Preparação do carvão ativado

O processo de obtenção do carvão ativado foi baseado no estudo de Yorgun e Yildiz (2015). A impregnação do material foi realizada com H_3PO_4 (85%; $d=1,69 \text{ g mL}^{-1}$) como agente ativador. A proporção utilizada foi de 4:1, expressa como a razão mássica entre H_3PO_4 e o material precursor. Para a impregnação, 28,64 g de biomassa foram adicionados a 80 mL de ácido fosfórico, completando-se o volume final da solução com água destilada até 430 mL. A mistura foi aquecida até aproximadamente 85°C , durante 6 h, sob agitação, para assegurar o acesso do agente ativador ao interior das partículas. Após o tratamento, o sólido impregnado foi separado da solução por filtração a vácuo e seco à 105°C por 12 h, a fim de eliminar o excesso de ácido.

A carbonização e a ativação do material impregnado foram realizadas simultaneamente em reator tubular, sob atmosfera inerte, injetando-se gás nitrogênio a um fluxo de 1 L min^{-1} . A temperatura do sistema foi elevada a uma taxa de $25^\circ\text{C min}^{-1}$ e, ao atingir 400°C , assim permaneceu por 1 h. Após o resfriamento natural, o material foi lavado sucessivas vezes com água destilada a 80°C e, em seguida, com água destilada à temperatura ambiente, objetivando a remoção das cinzas formadas durante o processo de pirólise. Finalizado o processo de lavagem, o material foi seco em estufa a 105°C por 24 h, obtendo-se assim o carvão ativado (CA- H_3PO_4), que foi classificado granulometricamente, reservada e armazenada a fração em maior quantidade retida na peneira de 100 mesh para posterior utilização nos ensaios de adsorção. O rendimento do CA- H_3PO_4 e o C-BIO produzidos foram calculados pela razão entre a massa final de adsorvente obtida e massa inicial de biomassa *in natura*, conforme Eq. (9).

$$\% \text{Rendimento} = \left(\frac{m_{\text{adsorvente}}}{m_{\text{precursor}}} \right) \times 100 \quad (9)$$

3.3 Caracterização dos adsorventes (C-BIO e CA- H_3PO_4)

3.3.1 Análise elementar

A composição da fração orgânica dos materiais adsorventes e *in natura* foi determinada por meio de um analisador elementar LECO, modelo CHN628. O equipamento operou com hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%), com temperatura do forno de 950°C e

temperatura de pós-combustão de 850°C. A calibração foi realizada com EDTA Standard (41,0% C, 5,5% H e 9,5% N), usando massas na faixa de 10 a 200 mg. As amostras foram analisadas usando 25 mg em folha de estanho.

3.3.2 Fluorescência de raios-X por dispersão de energia

A composição química da fração inorgânica dos adsorventes foi analisada utilizando-se a técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia – EDX, por meio de um equipamento Shimadzu, modelo EDX-720HS. O aparelho utiliza raios-X e opera com tensão de 5 a 50 kV e corrente de 1 a 1000 μ A, detecção de Si (Li) no estado sólido refrigerado com nitrogênio líquido.

Quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios-X, os átomos presentes desprendem raios-X característicos que são emitidos da amostra. Tais raios são conhecidos como raios-X "fluorescentes" e possuem comprimento de onda e energia específicas, característicos de cada elemento. Consequentemente, a análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios-X emitidos. Como a intensidade dos raios-X fluorescentes é função da concentração, a análise quantitativa também é possível pela medição da quantidade de raios-X com o comprimento de onda específico de cada elemento (SHIMADZU, 2018).

3.3.3 Determinação dos parâmetros texturais

As propriedades texturais foram analisadas pela técnica da fisissorção de nitrogênio a 77 K, utilizando um analisador de adsorção física, Quantachrome NOVA, modelo 1200e. A amostra foi degaseificada sob vácuo a 200°C por 2 h, antes da medição. A área superficial específica (S_{BET}) foi determinada pelo método proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET).

O método de Dubinin-Radushkevich (DR) foi utilizado para calcular a área superficial microporosa (S_{micro}). Já a área superficial mesoporosa (S_{meso}) foi calculada pela diferença entre a S_{BET} e S_{micro} ($S_{meso} = S_{BET} - S_{micro}$). O volume total de poros (V_T) foi estimado como sendo o volume de poros ocupados sob alta pressão relativa ($P/P_0 \sim 0,99$). O volume de microporo (V_{micro}) foi obtido pelo método DR e o volume de mesoporo (V_{meso}) foi calculado subtraindo V_{micro} de V_T ($V_{meso} = V_T - V_{micro}$). A distribuição do tamanho de poros foi determinada pelo método proposto por Barrett, Joyner e Halenda (BJH) e o diâmetro médio dos poros (D_p) foi calculado a partir de $D_p = 4V_T / S_{BET}$ (KUMAR E JENA, 2016).

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para avaliar a textura da superfície e o desenvolvimento da porosidade, utilizando o equipamento Carry Scope, modelo JCM-5700, operando com um feixe de elétrons de 5 kV. O material foi previamente metalizado com prata durante 10 minutos, antes de ser analisado.

3.3.5 Determinação do ponto de carga zero

O ponto de carga zero (PCZ), foi determinado pelo método denominado “Experimento dos 11 pontos” (REGALBUTO e ROBLES, 2004). Foram pesados 0,05 g de $\text{CA-H}_3\text{PO}_4$ e adicionados a 50 mL de solução aquosa (água destilada), sob onze diferentes condições de pH inicial: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, o pH foi corrigido com solução de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl). A mistura permaneceu sob agitação a 25°C, por 24 h. Em seguida, foi medido o pH final de cada solução, a fim de encontrar o ponto de carga zero do adsorvente, obtido por diferença entre o pH inicial e o final.

3.4 Experimentos de adsorção

Os ensaios de adsorção foram baseados no estudo de Yang *et al.* (2015), realizados em batelada. Inicialmente, preparou-se uma solução estoque de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) a 1000 mg L⁻¹, dissolvendo-se 2,83 g do soluto em água destilada e completando-se o volume a 1 L. Soluções padrões de trabalho foram obtidas por diluição da solução estoque, as quais foram colocadas em recipientes contendo quantidades pré-definidas do adsorvente e agitadas durante intervalos pré-estabelecidos. As concentrações de íons Cr(VI) no equilíbrio foram determinadas pelo método da difenilcarbazida (YANG *et al.*, 2015), a partir da absorbância lida a 540 nm, utilizando um espectrofotômetro Biospectro, modelo SP-220, sendo a quantidade adsorvida por massa de adsorvente, no equilíbrio, q_e (mg g⁻¹), calculada pela equação 10:

$$q_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{m} \right] \times V \quad (10)$$

Onde C_0 e C_e (mg L^{-1}) são as concentrações de Cr(VI) inicial e final (equilíbrio) em solução, respectivamente, m é a massa de adsorvente utilizada (g) e V o volume da solução (L).

Com a finalidade de encontrar o pH ideal que favorecesse o processo de adsorção, os materiais adsorventes foram testados em diferentes pH (2, 4, 6, 8 e 10). Os ensaios foram realizados adicionando-se 0,05 g de carvão a 100 mL de solução contendo íons Cr(VI) a 50 mg L^{-1} . O material adsorvente permaneceu em contato com a solução por 2 h, sob agitação a 150 rpm, à temperatura de 25°C . O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), ambos a 1 mol L^{-1} , conforme o pH de interesse. O percentual de remoção (R_e) foi calculado pela equação 11:

$$R_e = \left[\frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \right] \times 100 \quad (11)$$

Onde C_0 e C_e são as concentrações inicial e de equilíbrio, respectivamente.

3.4.1 Cinética de adsorção

Para o estudo cinético, 0,05 g de material adsorvente foi adicionado a 100 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 50 mg L^{-1} e submetidos à agitação a 150 rpm, sob temperatura constante de 25°C . Amostras foram coletadas e analisadas em diferentes intervalos de tempo na faixa de 5 a 360 min. A cinética de adsorção foi avaliada utilizando-se os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens.

3.4.2 Isotermas de adsorção

Com o objetivo de investigar a capacidade de adsorção de Cr(VI) em CA- H_3PO_4 , as isotermas foram obtidas utilizando-se o seguinte procedimento: 0,05 g de adsorvente foi adicionado a 100 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, em diferentes concentrações iniciais (25, 40, 50, 75, 100, 150, 200 e 250 mg L^{-1}), e submetidos à agitação a 150 rpm, sob temperatura constante de 25°C . As amostras foram coletadas e analisadas após o tempo de equilíbrio, determinado conforme item 3.4.1. O equilíbrio de adsorção foi posteriormente avaliado utilizando-se dois modelos de isotermas: Langmuir e Freundlich.

3.4.3 Termodinâmica do processo de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos, ΔG , ΔS e ΔH , para o processo de adsorção foram obtidos pelo procedimento descrito no item 3.4.2, em diferentes temperaturas (15, 25 e 35°C), calculados pelo conjunto de equações apresentadas no item 2.5.3.

3.5 Regeneração do adsorvente

O CA-H₃PO₄ foi primeiro saturado com o adsorvato, deixando-se 0,05 g de adsorvente em contato com 100 mL de solução contendo Cr(VI) a 150 mg L⁻¹, sob agitação constante (a 150 rpm) por 6h a temperatura ambiente (25°C). A dessorção foi realizada pela transferência do carvão saturado, separado por filtração, para um béquer contendo uma solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹. Para cada 0,15 g de adsorvente saturado foram utilizados 100 mL de solução lixiviante, agitando-se o sistema por 12h a temperatura ambiente. Em seguida, foi feito o enxágue com água destilada, seguido da imersão em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ por 2 h a temperatura ambiente, posterior filtração, enxágue com água destilada e secagem a 105°C, obtendo-se o CA-H₃PO₄ regenerado (ZHOU *et al.*, 2016). Todos os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata, calculando-se o desvio padrão em cada ponto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rendimento

O rendimento de produção dos adsorventes, definido como massa de adsorvente por unidade de massa de biomassa bruta, foram de 40,5% e 32,1% para o carvão ativado e o *biochar*, respectivamente. Os resultados para o carvão ativado CA-H₃PO₄ apresentaram-se bastante similares aos encontrados por Niazi *et al.* (2018), que relataram 54% de rendimento; Kumar e Jena (2016), aproximadamente 31% e Yorgun e Yildiz (2015) com 30%, sob as seguintes condições de processo: temperatura, 450, 600 e 400°C; razão de impregnação, 1:1, 2:1 e 4:1; tempo de carbonização e ativação, 150, 60 e 60 minutos, respectivamente.

Os precursores lignocelulósicos são constituídos por hemicelulose, celulose e lignina, principais componentes, como visto anteriormente. Na ativação ou carbonização, essas estruturas poliméricas se decompõem e liberam a maioria dos elementos não-carbono, principalmente hidrogênio, oxigênio e nitrogênio na forma de líquido (chamado de alcatrão) e gases, originando um esqueleto de carbono rígido na forma de folhas e tiras aromáticas (YAKOUT e EL-DEEN, 2016), acarretando assim, rendimentos individuais que estão associados aos parâmetros de processo e a composição orgânica da matéria prima.

4.2 Propriedades físico-químicas dos adsorventes

4.2.1 Composição da fração orgânica

A matéria-prima (M. P.), o *biochar*, o carvão ativado virgem (CA-H₃PO₄) e o carvão saturado com Cr(VI) foram analisados quanto à composição elementar da fração orgânica. Os resultados dessas caracterizações encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição da matéria prima *in natura* e dos adsorventes virgens e saturados – fração orgânica

Elementos	M. P. <i>in natura</i> Massa (%)	C-BIO Massa (%)	CA-H ₃ PO ₄ Massa (%)	CA-H ₃ PO ₄ -Cr(IV) Massa (%)
C	89,29	83,5	57,83	55,93
H	2,76	2,95	4,31	4,99
N	0,48	0,44	0,31	0,29
O*	7,47	7,83	26,01	23,57

* Obtido por diferença

Matérias-primas com alto teor de carbono são preferidas para a produção de carvão ativado (GONZÁLES-GARCÍA, 2018). Nesse contexto, o fruto da amendoeira (*Terminalia Catappa L.*) é um precursor apropriado para a produção dos adsorventes, já que é constituído por 89,29% de carbono. Após a pirólise e a ativação, observa-se um aumento na quantidade de oxigênio e um decréscimo do teor de carbono, principalmente para o carvão ativado. Este fato está associado ao agente ativador, pois o processo de ativação com H_3PO_4 promove uma reação de desidratação, resultando na formação de diferentes grupos oxigenados, principalmente fosfato e polifosfato, incrementando o teor de oxigênio na estrutura e perda permanente de carbono (DUAN *et al.*, 2017). A composição orgânica do *biochar* permanece sem alterações significativas. A sorção do Cr(VI) não alterou significativamente os teores de CHNO, visto que ela altera a composição apenas dos componentes inorgânicos.

4.2.2 Composição da fração inorgânica

A Tabela 5 apresenta a composição da fração inorgânica do *biochar*, do carvão ativado virgem e após o processo de adsorção. Nota-se que o percentual mais representativo para o CA- H_3PO_4 foi o de P_2O_5 , advindo do processo de ativação química. Os demais componentes, com exceção do cromo, estão presentes na composição de biomassas lignocelulósicas (HUANG *et al.*, 2014), que, mesmo após as etapas de carbonização e ativação, permanecem na estrutura do carvão ativado. A fração de cromo presente no carvão saturado com Cr(VI) [CA- H_3PO_4 -Cr(VI)] é resultante do processo de adsorção.

Tabela 5 – Composição do C-BIO e do CA- H_3PO_4 antes e após adsorção – fração inorgânica

Componentes	C-BIO Massa (%)	CA-H_3PO_4 [massa(%)]	CA-H_3PO_4-Cr(VI) [massa(%)]
K ₂ O	2,42	0,01	0,03
P ₂ O ₅	0,48	10,60	6,29
SO ₃	0,20	0,17	0,14
Fe ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02
SiO ₂	N/D*	0,74	0,27
Cr ₂ O ₃	N/D*	N/D*	8,47
Na ₂ O	1,22	N/D*	N/D*
CaO	0,67	N/D*	N/D*
MgO	0,28	N/D*	N/D*

*Não detectado

4.2.3 Características texturais

As características texturais dos adsorventes, tais como área superficial (S_{BET}), volume total de poros (V_{T}), características microporosas (S_{micro} e V_{micro}), características mesoporosas (S_{meso} e V_{meso}) e diâmetro médio dos poros (D_p) são apresentados na Tabela 6. O *biochar* apresentou área superficial e volume de poros relativamente baixos comparado com amostras de carvão ativado, entretanto, esse resultado já era esperado, tendo em vista que a ausência da etapa de ativação impede o desenvolvimento da porosidade do material, alcançando $114,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ de área superficial, sendo 63% constituída por mesoporos. Em contrapartida, o carvão ativado apresentou uma área superficial e volume total de poros bem desenvolvidos ($1.489,72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,823 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente), deixando evidente a eficiência do processo de ativação. Os dados mostram que 53,7% da área total quantificada são constituídos por mesoporos.

Tabela 6 – Resultados da caracterização textural do C-BIO e o CA- H_3PO_4

	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	S_{meso} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{T} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	D_p (nm)
C-BIO	114,75	42,16	72,59	0,069	0,028	0,041	2,40
CA- H_3PO_4	1489,72	689,73	799,99	0,823	0,379	0,444	2,21

A Figura 5 apresenta a distribuição do tamanho de poros, da qual depreende-se que ambos os adsorventes são constituídos majoritariamente por microporos ($< 2\text{nm}$) e mesoporos (2 nm a 50 nm), entretanto, o volume mesoporoso ocupa 59,4% e 53,9% do total, para o *biochar* e o carvão ativado, respectivamente. Essa predominância micro e mesoporosa observada no CA- H_3PO_4 pode ser explicada pela ativação com ácido fosfórico, que permite o desenvolvimento exclusivamente de poros nessa faixa (KUMAR e JENA, 2016).

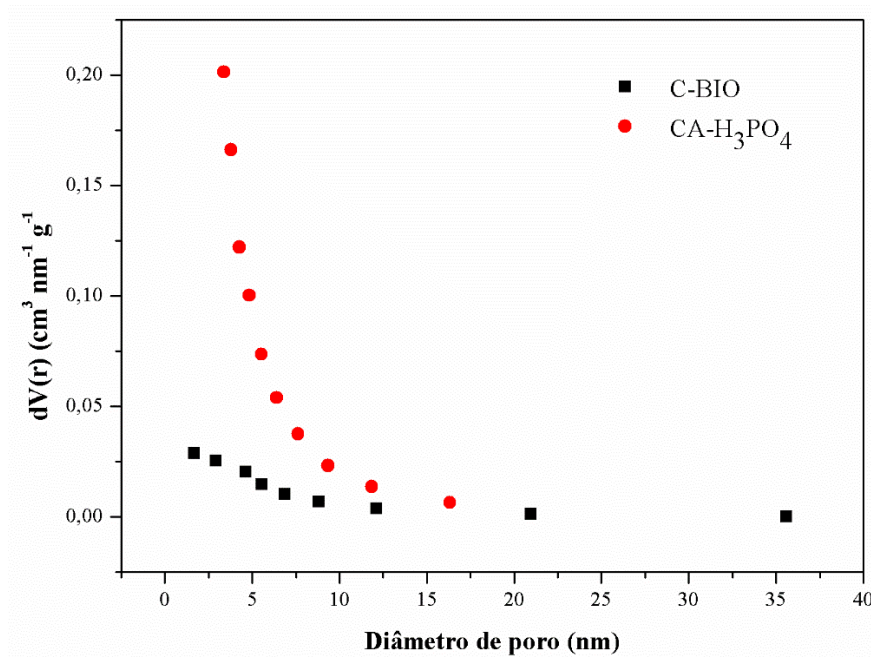


Figura 5 – Distribuição de poros C-BIO e CA-H₃PO₄

4.2.4 Morfologia dos adsorventes

A Figura 6 (a e b) apresenta o resultado da análise morfológica do *biochar* e do CA-H₃PO₄, caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), cujas micrografias indicam claramente uma superfície homogênea, irregular e porosa.

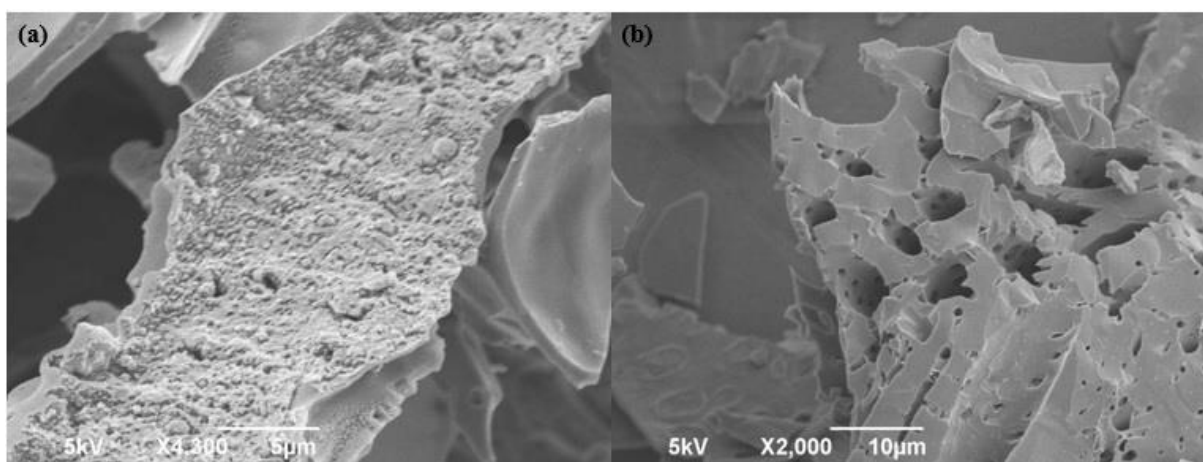


Figura 6 – Micrografias das amostras (a) C-BIO e (b) CA-H₃PO₄

É possível observar uma diferença significativa entre as duas imagens. A micrografia do *biochar* (a) indica que o material apresenta uma estrutura porosa predominante, porém pouco desenvolvida e com poros parcialmente obstruídos. Já a imagem do carvão ativado (b) mostra

uma porosidade mais desenvolvida, limpa e sem obstruções, podendo-se assim inferir que sua rede de poros é maior, com formato cilíndrico, ampliados pelo agente ativador. Além disso, é possível observar a criação de poros menores em seu interior, o que tornou o adsorvente altamente poroso.

4.2.5 Ponto de carga zero (PCZ)

Os resultados obtidos no ensaio para determinação do pH de carga zero encontram-se na Figura 7 (a e b). Observa-se que o pH em que houve a neutralização de cargas entre a superfície do adsorvente e a solução foi igual a 2, para ambos materiais, similar ao encontrado por Niaze *et al.* (2018) e Gueye *et al.* (2014), valor esse que desfavorece a troca de íons entre a superfície do adsorvente e o meio aquoso. O mesmo comportamento é notado em pH próximo de 12. Uma característica específica do CA-H₃PO₄ é sua superfície protonada em toda a faixa de pH estudada, favorecendo a adsorção de moléculas com sítios negativamente carregados.

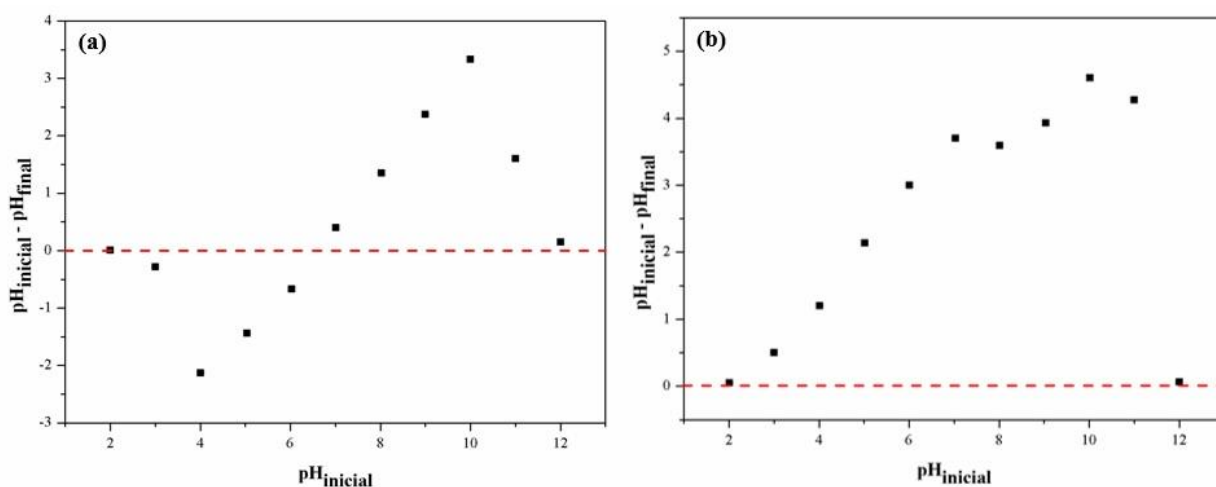


Figura 7 – Ponto de carga zero (a) C-BIO e (b) CA-H₃PO₄

Diferente do comportamento do carvão ativado, o *biochar* apresentou variações de cargas em sua superfície; pH abaixo de 7 faz com que a estrutura seja carregada negativamente e pH acima de 7 torna a superfície protonada, podendo adsorver moléculas negativas e positivas, dependendo do pH de trabalho.

4.3 Experimentos de adsorção

4.3.1 Efeito do pH na remoção de Cr(VI)

O pH da solução aquosa é um parâmetro importante para o controle do processo de adsorção de metais pesados (ZHOU *et al.*, 2016). A influência do pH foi primeiramente avaliada para uma concentração de Cr(VI) de 50 mg L^{-1} e dosagem de $0,05 \text{ g}$ de material adsorvente, em diferentes valores iniciais de pH, como mostrado na Figura 8.

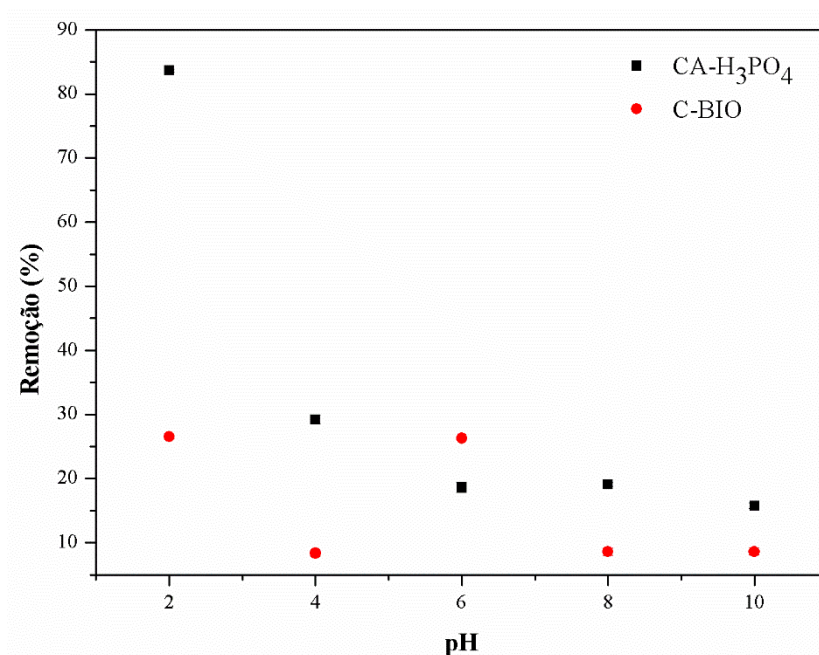


Figura 8 – Efeito do pH na adsorção de Cr(VI) em C-BIO e CA-H₃PO₄

A capacidade de adsorção de Cr(VI) é maior em pH 2 ($83,7$ e $26,52 \text{ mg g}^{-1}$ para o CA-H₃PO₄ e o C-BIO, respectivamente) e diminui com o aumento do pH. A razão desta adsorção dependente do pH deve-se à composição química superficial dos adsorventes e às espécies iônicas contendo Cr(VI) dissolvidos, que mudam conforme o pH do meio. Com base no diagrama de distribuição, as espécies químicas do Cr(VI) em solução são: CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2CrO_4 e HCrO_4^- . Em meio ácido, as espécies aniônicas (como HCrO_4^-) são dominantes e, portanto, podem ser adsorvidas na superfície positiva do adsorvente, por atração eletrostática. Com o incremento do pH, as espécies dominantes de Cr(VI) são convertidas em CrO_4^{2-} . Portanto, o percentual de remoção é reduzido devido à repulsão entre os ânions de cromo e a superfície do CA-H₃PO₄. Outro motivo que explica o decréscimo da adsorção está correlacionado ao CrO_4^{2-} , pois a espécie ocupa dois sítios ativos livres da estrutura carbonácea,

enquanto o HCrO_4^- apenas um (NIAZI *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2016 e YANG *et al.*, 2015). Dessa forma, todos os ensaios de adsorção foram realizados em pH 2.

4.3.2 Cinética de adsorção

O efeito do tempo de contato na adsorção de Cr(VI) por C-BIO e CA- H_3PO_4 em pH 2 foi investigado e os resultados encontram-se na Figura 9. A taxa de adsorção para o carvão ativado é rápida no estágio inicial, alcançando uma capacidade de $70,5 \text{ mg g}^{-1}$ em 1 h. Ao prolongar o tempo de contato, as taxas de adsorção tornam-se mais lentas, de modo que o equilíbrio é atingido em 5 h. A fim de estudar a cinética de adsorção de Cr(VI) em ambos adsorventes, os modelos cinéticos comumente aplicados, pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, foram utilizados para ajustar os dados cinéticos.

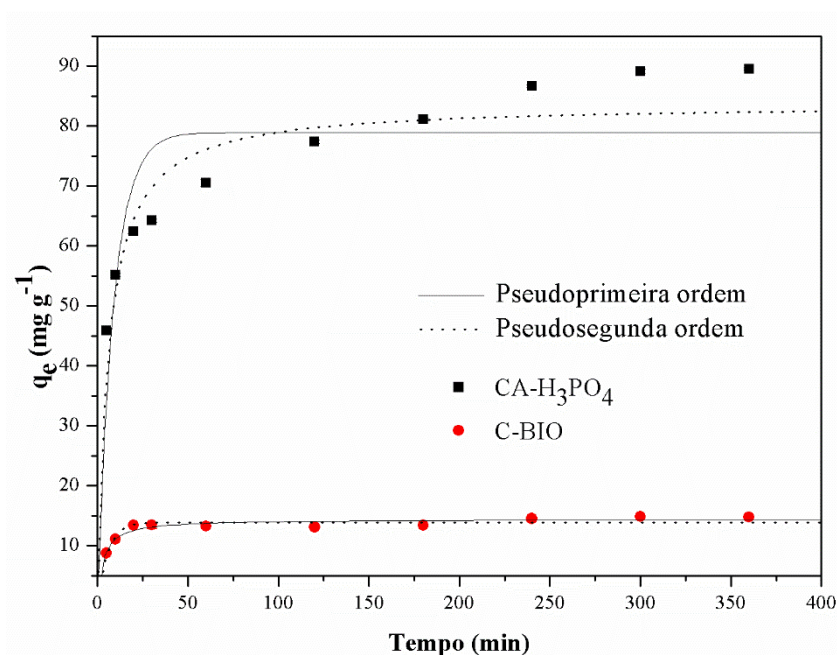


Figura 9 – Curva cinética de adsorção de Cr(VI) em C-BIO e CA- H_3PO_4

Similar ao CA- H_3PO_4 , a adsorção do *biochar* também ocorre de forma rápida nos minutos iniciais, influenciada pela disponibilidade de sítios ativos, alcançando o equilíbrio em 240 min. Entretanto, vale ressaltar que, em termos práticos, um tempo de contato de 40 min é suficiente para o processo, visto que a quantidade adsorvida nesse intervalo é relativamente equiparada à alcançada no equilíbrio.

Os valores das constantes e taxas foram calculadas utilizando o Software GAMS (*General Algebraic Modelling System*) versão 145x86/MS, cujos resultados estão apresentados

na Tabela 7. O modelo de pseudosegunda ordem descreveu melhor os dados experimentais para ambos os adsorventes ($R^2 = 0,996$ e $0,980$), confirmado pelo teste estatístico chi-quadrado (χ^2) com nove graus de liberdade e 95% de nível de confiança, cujo valor teórico seria de 3,325 (SCHWAAB e PINTO, 2007), contra o valor obtido de 1,319 para o carvão ativado e 0,247 para o *biochar*. Além disso, os valores de $q_{e,cal}$ (83,7 e 14,4 mg g^{-1}), obtidos a partir da equação do modelo pseudosegunda ordem é semelhante ao alcançado experimentalmente ($q_{e,exp} = 85,3$ e 14,5 mg g^{-1} CA- H_3PO_4 e C-BIO, respectivamente), indicando que o modelo de pseudosegunda ordem é adequado para a cinética observada.

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos para a adsorção de Cr(VI) em C-BIO e CA- H_3PO_4

	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	Modelo pseudoprimeira ordem				Modelo pseudosegunda ordem			
		$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	χ^2	$q_{e,cal}$ (mg g^{-1})	k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2	χ^2
C-BIO	14,5	13,9	0,181	0,934	0,308	14,4	0,023	0,996	0,247
CA- H_3PO_4	85,3	78,9	0,113	0,903	6,133	83,7	0,002	0,980	1,319

4.3.3 Isotermas de adsorção

Com o objetivo de investigar a capacidade e a termodinâmica do processo de adsorção de Cr(VI) em CA- H_3PO_4 , isotermas foram obtidas em três temperaturas diferentes (15, 25 e 35°C). Vale ressaltar que as análises sequenciais foram realizadas somente para o adsorvente com maior eficiência (CA- H_3PO_4).

Na Figura 10, pode-se constatar que as isotermas são do tipo “favorável” (HUANG *et al.*, 2014), exibindo alta afinidade entre o carvão ativado e os íons de Cr(VI), mesmo em baixas concentrações, devido ao grande número de sítios acessíveis, seguida de um platô, representando a máxima capacidade de saturação na monocamada, o que pode ser melhor visto na curva correspondente à temperatura de 15°C. Para as demais temperaturas, o sistema não saturou na faixa de concentrações estudada. No entanto, pode-se afirmar que as máximas capacidades de adsorção foram as seguintes: 148,0 mg g^{-1} (a 15°C), 173,7 mg g^{-1} (a 25°C) e 187,8 mg g^{-1} (35°C). Ademais, nota-se que o processo de adsorção foi favorecido pelo aumento da temperatura, o que pode ser atribuído como uma vantagem ao adsorvente.

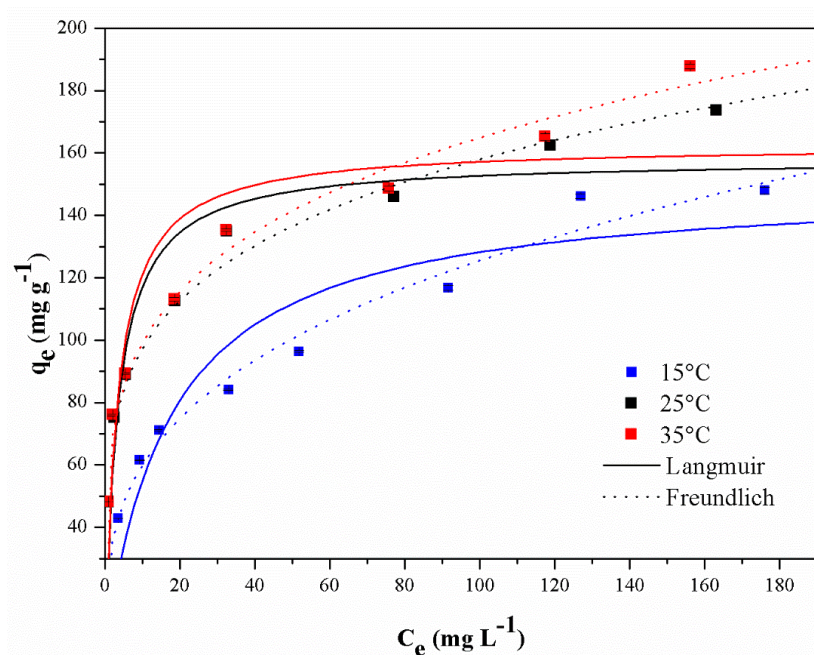


Figura 10 – Isotermas de equilíbrio de adsorção de Cr(VI) em CA-H₃PO₄

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, os modelos de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. A Tabela 8 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste para a adsorção de Cr(VI) em CA-H₃PO₄, em todas as temperaturas estudadas.

Tabela 8 - Parâmetros isotérmicos para adsorção de Cr(VI) em CA-H₃PO₄

Temperatura (°C)	Modelo Langmuir					Modelo Freundlich			
	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R_L	R^2	χ^2	K_f	n	R^2	χ^2
15	150,3	0,058	0,065	0,946	20,955	28,679	3,119	0,990	1,906
25	158,0	0,287	0,014	0,955	15,188	60,102	4,754	0,991	1,906
35	162,5	0,294	0,013	0,933	22,420	59,700	4,533	0,990	2,007

Para o modelo de Freundlich nas três temperaturas estudadas, o mínimo valor do coeficiente de correlação de Pearson (R^2) foi de 0,99, e o teste estatístico chi-quadrado com sete graus de liberdade e 95% de nível de confiança, cujo valor teórico seria de 2,167 (SCHWAAB e PINTO, 2007), demonstram que esse modelo foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais de equilíbrio, descrevendo uma adsorção não ideal e reversível, não restrita apenas à formação da monocamada (FOO e HAMEED, 2010). Valores de n na faixa de 2 a 10 representam boa afinidade entre adsorvente e adsorvato; de 1 a 2 implicam em afinidade

moderada e valores menores que 1 baixa afinidade (GOTTIPATI e MISHRA, 2016). Dessa forma, o processo de adsorção de Cr(VI) por CA-H₃PO₄ é favorável em toda a faixa de temperatura avaliada.

Para justificar a viabilidade do carvão ativado preparado e utilizado com adsorvente para remoção de Cr(VI), comparou-se a capacidade de adsorção do CA-H₃PO₄ com a eficiência de outros adsorventes de baixo custo encontrados na literatura, envolvendo processos em batelada, semelhantes aos aqui realizados. Os dados da Tabela 9, apresentam um resumo da capacidade de remoção de Cr(VI), pH ótimo e agente ativador utilizado.

Tabela 9 - Comparação das capacidades de adsorção de Cr(VI) de alguns adsorventes com a do CA-H₃PO₄

Material precursor	Agente ativador	pH	q _e (mg g ⁻¹)	Referência
Semente de manga <i>Sterculia guttata</i>	H ₃ PO ₄	2	7,8	Rai <i>et al.</i> , 2016
Cascas de <i>Prosopis Juliflora</i>	H ₂ SO ₄	6	9,5	Kumar e Tamilarasan, 2017
Cascas de maçã	H ₃ PO ₄	2	36,0	Enniya <i>et al.</i> , 2018
Cascas de <i>Aegle Marmelos</i>	ZnCl ₂	2	43,5	Gottipati e Mishra, 2016
Cascas de nozes <i>Euryale ferox</i>	ZnCl ₂	2	46,2	Kumar e Jena, 2017a
Cascas de nozes <i>Euryale ferox</i>	H ₃ PO ₄	2	74,9	Kumar e Jena, 2017b
Cascas de castanha	H ₃ PO ₄	2	85,5	Niazi <i>et al.</i> , 2018
Cascas <i>Sterculia Guttata</i>	ZnCl ₂	2	90,9	Rangabhashiyam e Selvaraju, 2015
Cascas de amendoim	H ₃ PO ₄	2	106,4	Gueye <i>et al.</i> , 2014
Madeira de <i>Jatropha</i>	KOH	2	140,8	Gueye <i>et al.</i> , 2014
Cascas de maçã	H ₂ SO ₄	1,8	151,5	Doke e Khan, 2017
Sementes de Longan	NaOH	3	169,5	Yang <i>et al.</i> , 2015
Fruto da amendoeira <i>Terminalia Catappa L.</i>	H ₃ PO ₄	2	173,7	Presente estudo

A capacidade de adsorção do CA-H₃PO₄ foi consideravelmente maior do que a de vários adsorventes relatados, com capacidade de adsorção superior a 150 mg g⁻¹, competindo com adsorventes produzidos a partir de precursores lignocelulósicos com alta capacidade de remoção para cromo hexavalente.

4.3.4 Termodinâmica do processo de adsorção

Os dados de $1/T$ versus $\ln K_C$ foram representados graficamente, Figura 11, tendo apresentado uma boa correlação linear ($R^2 = 0,974$), e, a partir dos valores da inclinação e do intercepto foram calculados os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔS e ΔH , os quais estão relacionados na Tabela 10. Pode-se observar que os valores negativos de ΔG aumentam lentamente com a diminuição da temperatura, revelando que o processo de adsorção é espontâneo nas temperaturas de 298 e 308 K. O ΔS positivo indica um aumento no grau de liberdade (ou desordem) do Cr(VI) adsorvido no CA-H₃PO₄ e que o processo de adsorção é controlado por contribuições entrópicas e não por contribuições entálpicas (KUMAR e JENA, 2017b e BANERJEE *et al.*, 2013). Além disso, o valor positivo de ΔH confirma a natureza endotérmica da adsorção, sendo o processo favorecido pelo incremento da temperatura.

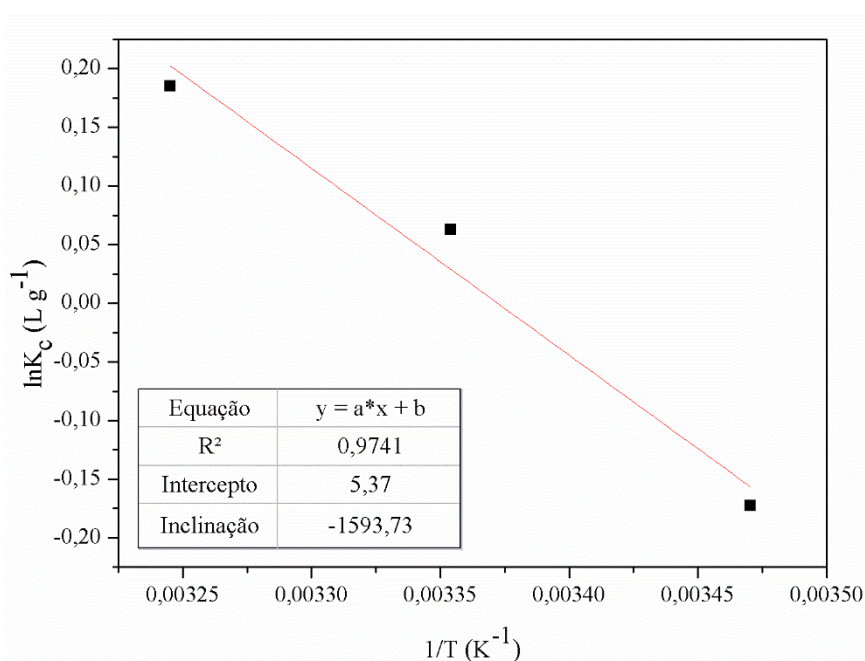


Figura 11 – Relação entre a constante da taxa de adsorção e temperatura de Cr(VI) em CA-H₃PO₄.

Tabela 10 – Parâmetros termodinâmicos para adsorção de Cr(VI) em CA-H₃PO₄

Temperatura (K)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
288	0,414	13,250	44,682
298	-0,156		
308	-0,474		

O valor de ΔG para a temperatura de 288K é positivo, indicando a não espontaneidade do processo. O mesmo comportamento foi observado por Li *et al.* (2016) em seu estudo relacionado à adsorção de Cr(VI) em líquidos iônicos (ILs) hidroxi-funcionalizados modificados com quitosana magnética / óxido de grafeno (MG-ILs-OH).

4.3.5 Ciclos de regeneração

O carvão ativado pode ser regenerado utilizando-se NaOH 0,5 mol L⁻¹ como solução lixiviante, garantindo uma eficiência de 95% no primeiro ciclo, como mostrado na Figura 12. A capacidade de adsorção de Cr(VI) ainda se manteve em 83,6 mg g⁻¹, com 55% da capacidade inicial após o quarto ciclo de regeneração. Mesmo perdendo 45% da eficiência, o adsorvente permanece com capacidade de adsorção expressiva quando comparado a outros estudos relatados na literatura, já apresentados na Tabela 9. Essa propriedade regenerativa do CA-H₃PO₄ contribui para a redução do custo do processo de adsorção, podendo o mesmo ser aplicado na remoção de Cr(VI) por cinco ciclos, mantendo a capacidade adsorptiva superior a 80 mg g⁻¹.

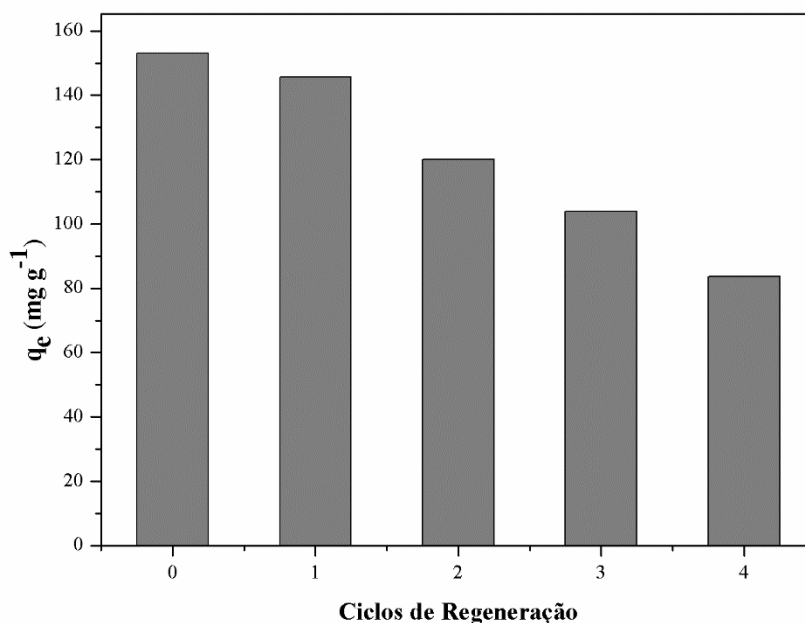


Figura 12 - Estudo da regeneração da adsorção de Cr(VI) pelo H₃PO₄ com quatro ciclos

5 CONCLUSÕES

No presente estudo, *biochar* e carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico, micro e mesoporoso foram produzidos a partir do fruto da amendoeira (*Terminalia Catappa L.*). Após a avaliação dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

i. O *biochar* apresentou área superficial pouco desenvolvida, com poros parcialmente obstruídos, resultando assim em uma baixa capacidade de remoção de Cr(VI). Em contrapartida, o carvão ativado apresentou elevada área superficial, aproximadamente treze vezes maior, e estrutura de poros bem desenvolvida, deixando evidente a eficiência do processo de ativação;

ii. Ambos os adsorventes sintetizados foram aplicados na adsorção de cromo hexavalente em meio líquido. Os resultados mostraram que tanto o C-BIO quanto o CA-H₃PO₄ apresentaram altas eficiências de remoção do metal em pH 2;

iii. A partir da análise do PCZ, foi observado que a superfície do carvão ativado quimicamente é protonada em toda a faixa de pH avaliada, favorecendo a adsorção de espécies com carga negativa. Já o *biochar* apresentou características distintas frente ao pH do meio, podendo ser utilizado em processos adsorptivos de espécies com carga negativa e positiva;

iv. Ambos os adsorventes possuem uma capacidade de adsorção elevada no estágio inicial, alcançando a saturação em 4 e 5 h, C-BIO e CA-H₃PO₄, respectivamente. Os dados cinéticos são melhores representados pelo modelo de pseudosegunda ordem;

v. A capacidade de adsorção do CA-H₃PO₄ atingiu o valor máximo de 173,7 mg g⁻¹, superior a alguns estudos relatados na literatura, com condições de trabalho semelhantes ao da presente pesquisa;

vi. Os parâmetros termodinâmicos ΔG , ΔS e ΔH , determinados para o carvão ativado, indicaram uma adsorção viável, espontânea e endotérmica na faixa de 25 a 35°C. Devido à sua natureza endotérmica, o processo de adsorção é favorecido com o aumento da temperatura, conferindo ao adsorvente o potencial para aplicações em efluentes reais sem resfriamento prévio.

vii. A alta eficiência de regeneração do carvão produzido permite o seu reuso em vários ciclos de adsorção-dessorção, o que pode significar um aumento de viabilidade econômica do produto para futuras aplicações industriais.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliando-se de forma geral o desenvolvimento desta pesquisa e, baseando-se nos assuntos nela abordados, as seguintes sugestões podem ser apresentadas para a continuidade deste estudo:

- Realizar um estudo cinético para o processo de regeneração, a fim de otimizar o tempo de contato entre adsorvente e solução lixiviante;
- Avaliar o comportamento e a eficiência do carvão ativado frente outros íons de metais pesados inerentes a efluentes industriais típicos;
- Avaliar a eficiência dos adsorventes na remoção de metais pesados em processo contínuo (coluna de leito fixo);
- Estudar o tratamento de efluentes contaminados por vários metais, por meio de processos adsortivos, com objetivo de identificar a seletividade do processo;
- Avaliar o comportamento do carvão ativado sintetizado aplicado a um efluente real contendo cromo hexavalente.

REFERÊNCIAS

- ABBASZADEH, S.; ALWI, S. R. W.; WEBB, C.; GHASEMI, N.; MUHAMAD, I. I. Treatment of lead-contaminated water using activated carbon adsorbent from locally available papaya peel biowaste. **Journal of Cleaner Production**, v. 118, p. 210-222, 2016.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E. ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19-33, 2014.
- ALJEBOREE, A. M.; ALSHIRIFI, A. N.; ALKAIM, A. F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3381-S3393, 2017.
- ATKINS, P; DE PAULA, J. **ATKINS Físico-Química**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 427 p.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 47-52, 2004.
- BANERJEE, S.; UMA.; SHARMA, Y. C. Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1099-1105, 2013.
- BOLAN, N. S.; THANGARAJAN, R.; SESHADRI, B.; JENA, U.; DAS, K. C.; WANG, H.; NAIDU, R. Landfills as a biorefinery to produce biomass and capture biogás. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 578-587, 2013.
- BRITO, M. J. P.; VELOSO, C. M.; SANTOS, L. S.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. C. I. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. **Powder Technology**, v. 339, p. 334-343, 2018.
- CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2782-2799, 2017.
- CAZZETTA, A. L.; PEZOTI, O.; BEDIN, K. C.; SILVA, T. L.; JUNIOR, A. P.; Asefa, T.; Almeida, V. C. Magnetic Activated Carbon Derived from Biomass Waste by Concurrent Synthesis: Efficient Adsorbent for Toxic Dyes. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, p. 1058-1068, 2016.
- CHA, J. S.; PARK, S. H.; JUNG, S.; RYU, C.; JEON, J.; SHIN, M.; PARK, Y. Production and utilization of biochar: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 40, p. 1-15, 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.

DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S252-S260, 2017.

DUAN, X.; SRINIVASAKANNAN, X. W.; WANG, X.; WANG, F.; LIU, X. Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H_3PO_4 activation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 70, p. 374-381, 2017.

ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 7, p. 9-16, 2018.

FLORES, E. Z.; ABATAL, M.; BASSAM, A.; TRUJILLO, L.; SMITH, P. J.; HAMZAoui, Y. E. Modeling the adsorption of phenols and nitrophenols by activated carbon using genetic programming. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 860-870, 2017.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.

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

GOTTIPATI, R.; MISHRA, S. Preparation of microporous activated carbon from Aegle Marmelos fruit shell and its application in removal of chromium(VI) from aqueous phase. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 355-363, 2016.

GUEYE, M. RICHARDSON, Y.; KAFACK, F. T.; BLIN, J. High efficiency activated carbons from African biomass residues for the removal of chromium(VI) from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 273-281, 2014.

GUL, S.; WHALEN, J. K.; THOMAS, B. W.; SACHDEVA, V.; DENG, H. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 206, p. 46-59, 2015.

HO, Y. S.; MCKAY, G.; Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HUANG, Y.; LI, S.; CHEN, J.; ZHANG, X.; CHEN, Y. Adsorption of Pb(II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using H_3PO_4 activation: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies. **Applied Surface Science**, v. 293, p. 160-168, 2014.

IBI, disponível em: <<http://www.biochar-international.org/>>, consultado em: 19/08/2017.

INYANG, M.; DICKENSON, E. The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. **Chemosphere**, v. 134, p. 232-240, 2015.

JOBBY, R.; JHA, P.; YADAV, A. K.; DESAI, N. Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 207, p. 255-266, 2018.

JUNG, K.; CHOI, B. H.; HWANG, M.; CHOI, J.; LEE, S.; CHANG, J.; AHN, K. Adsorptive removal of anionic azo dye from aqueous solution using activated carbon derived from extracted coffee residues. **Journal of Cleaner Production**, v. 166, p. 360-368, 2017.

KOPAC, T.; KIRCA, Y.; TOPRAK, A. Synthesis and characterization of KOH/boron modified activated carbons from coal and their hydrogen sorption characteristics. **International Journal of Hydrogen Energy**, in press, 2017.

KUMAR, A.; JENA, H. M. Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H₃PO₄. **Results in Physics**, v. 6, p. 651-658, 2016.

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**, v. 109, p. 63-71, 2017a.

KUMAR, A.; JENA, H. M.; Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H₃PO₄. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2032-2041, 2017b.

KUMAR, M.; TAMILARASAN, R. Kinetics, equilibrium data and modeling studies for the sorption of chromium by *Prosopis juliflora* bark carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1567-S1577, 2017.

LAKSACI, H.; KHELIFI, A.; TRARI, M.; ADDOUN, A. Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides. **Journal of Cleaner Production**, v. 147, p. 254-262, 2017.

LARGITTE, L.; BRUDEY, T.; TANT, T.; DUMESNIL, P. C.; LODEWYCKX, P. Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 265-275, 2016.

LEITE, D. M.; SILVA, A. P. de F.; MATTOS, M. A. de.; SOUSA, A. P. M.; SANTANA, R. A. C. de S. Caracterização Física e Química de Terminalia catappa Linn, Utilizadas na Arborização de Áreas Urbanas de Cuité – PB. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 3, p. 1-7, 2015.

LI, L.; LIU, F.; DUAN, H.; WANG, X.; LI, J.; WANG, Y.; LUO, C. The preparation of novel adsorbent materials with efficient adsorption performance for both chromium and methylene blue. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 141, p. 253-259, 2016.

LI, S.; HAN, K.; LI, J.; LI, M.; LU, C. Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfweed by KOH activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 291-300, 2017.

LIU, J.; LIU, B.; WANG, C.; HUANG, Z.; HU, L.; KE, X.; LIU, L.; SHI, Z.; GUO, Z. Walnut shell – Derived activated carbon: Synthesis and its application in the sulfur cathode for lithium–sulfur batteries. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 718, p. 373-378, 2017.

MARSH, H.; REINOSO, F. R. **Activated Carbon**. 1 ed. Elsevier Science, 2006. 554 p.

MASOUD, M. S.; SARAF, W. M. E.; HALIM, A. M. A.; ALI, A. E.; MOHAMED, E. A.; HASAN, H. M. I. Rice husk and activated carbon for waste water treatment of El-Mex Bay, Alexandria Coast, Egypt. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. 1590-1596, 2016.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5 th ed. New York: MCGRAW-HILL International Editions, 1993. 1130 p.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, p. 244-254, 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA A. C. A. de.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

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

NIAZI, L.; LASHANIZADEGAN, A.; SHARIFIFARD, H. Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 554-561, 2018.

ORHA, C.; PODE, R.; MANEA, F.; LAZAU, C.; BANDAS, C. Titanium dioxide-modified activated carbon for advanced drinking water treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 108, p. 26-33, 2017.

OZDEMIR, I.; SAHIN, M.; ORHAN, R.; ERDEM, M. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200-206, 2014.

PAL, A.; KIL, H.; MITRA, S.; THU, K.; SAHA, B. B.; YOON, S.; MIYAWAKI, J.; MIYAZAKI, T.; KOYAMA, S. Ethanol adsorption uptake and kinetics onto waste palm trunk and mangrove based activated carbons. **Applied Thermal Engineering**, v. 122, p. 389-397, 2017.

PAP, S.; KNUDSEN, T. S.; RADONIC, J.; MATETIC, S.; IGIC, S. M.; SEKULIC, M. T. Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 958-972, 2017.

PEREIRA, R. G.; VELOSO, C. M.; SILVA, N. M. da.; SOUZA, L. F. de.; BONOMO, R. C. F.; SOUZA, A. O. de.; SOUZA, M. O. da. G.; FONTAN, R. da. C. I. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H_3PO_4 and $ZnCl_2$ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 476-486, 2014.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2-13, 2009.

QIAN, K.; KUMAR, A.; ZHANG, H.; BELLMER, D.; HUHNKE, R. Recent advances in utilization of biochar. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1055-1064, 2015.

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

RANGABHASHIYAM, S.; SELVARAJU, N. Adsorptive remediation of hexavalent chromium from synthetic wastewater by a natural and $ZnCl_2$ activated *Sterculia guttata* shell. **Journal of Molecular Liquids**, v. 207, p. 39-49, 2015.

REGALBUTO J.R.; ROBLES J. The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation [final report]. University of Illinois: Chicago, 2004.

REINOSO, F. R.; ALBERO, J. S.; Activated Carbon and Adsorption. **Materials Science and Materials Engineering**, 2016.

RENGGA, W. D. P.; CHAFIDZ, A.; SUDIBANDRIYO, M.; NASIKIN, M.; ABASAEED, A. E. Silver nano-particles deposited on bamboo-based activated carbon for removal of formaldehyde. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1657-1665, 2017.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química**. 2 ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2013. 678 p.

SHIMADZU EXCELLENCE IN SCIENCE, disponível em: <www.shimadzu.com.br>, consultado em: 10/08/2018.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254-263, 2016.

THOMSON, L.A.J.; EVANS B. *Terminalia catappa* (tropical almond). ver. 2.2. In: Elevitch, C.R. (ed.). Species Profiles for Pacific Island Agroforestry. Permanent Agriculture Resources (PAR), Holualoa, Hawaii, 2006.

ULLAH, A.; HENG, S.; MUNIS, M. F. H.; FAHAD, S.; YANG, X. Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: A review. **Environmental and Experimental Botany**, v. 117, p. 28-40, 2015.

UYSAL, T.; DUMAN, G.; ONAL, Y.; YASA, I.; YANIK, J. Production of activated carbon and fungicidal oil from peach stone by two-stage process. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 108, p. 47-55, 2014.

WAHID, F.; MOHAMMADZAI, I. U.; KHAN, A.; SHAH, Z.; HASSAN, W.; ALI, N. Removal of toxic metals with activated carbon prepared from *Salvadora persica*. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 2205-2212, 2017.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin/Boston: De Gruyter, 2012. 344 p.

XU, J.; CHEN, L.; QU, H.; JIAO, Y.; XIE, J.; XING, G. Preparation and characterization of activated carbon from reedy grassleaves by chemical activation with H_3PO_4 . **Applied Surface Science**, v. 320, p. 674-680, 2014.

YAKOUT, S. M.; EL-DEEN, G. S. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1155-S1162, 2016.

YANG, J.; YU, M.; CHEN, W. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by activated carbon prepared from longan seed: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 414-422, 2015.

YORGUN, S.; YILDIZ, D. Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H_3PO_4 . **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 53, p. 122-131, 2015.

YUE, Z.; ECONOMY, J. Carbonization and activation for production of activated carbon fibers. In: CHEN, J. Y. (ed) **Activated Carbon Fiber and Textiles**, 1 ed., chap. 4, Duxford: Woodhead Publishing, 2016.

ZHANG, L.; XU, C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 5, p. 969-982, 2010.

ZHOU, J.; WANG, Y.; WANG, J.; QIAO, W.; LONG, D.; LING, L. Effective removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on mesoporous carbon microspheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 462, p. 200-207, 2016.