

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDO LIMA CARVALHO

**POLIMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS ATRAVÉS DA
ADSORÇÃO COM BIOCHAR PROVENIENTE DE
RESÍDUOS DA VINIFICAÇÃO**

Santa Maria, RS
2023

Fernando Lima Carvalho

**POLIMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS ATRAVÉS DA ADSORÇÃO COM
BIOCHAR PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA VINIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Prof. Dr. Felipe Ketzer

Santa Maria, RS
2023

Fernando Lima Carvalho

**POLIMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS ATRAVÉS DA ADSORÇÃO COM
BIOCHAR PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA VINIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Aprovado em 10 de fevereiro de 2023:

Guilherme Luiz Dotto, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)

Felipe Ketzer, Dr. (IFFar)
(Coorientador)

Evandro Stoffels Mallmann, Dr. (UFSM)

Prof. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr., Dr. (FURG)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar condições e oportunidades de estar sempre buscando o melhor e não me abater pelas pedras que existem no meio do caminho.

Agradeço aos meus pais e meu irmão pelo apoio e compreensão, sempre me incentivando a trilhar meus próprios passos e me dar todo suporte possível e necessário.

Agradeço minha esposa Juliana, por ser minha parceira e minha base para todos os momentos, inclusive neste trabalho que sem ela, não seria a mesma.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Guilherme Luiz Dotto, pela paciência, orientação e por abraçar junto essa ideia que hoje se concretiza neste trabalho.

Agradeço ao meu co-orientador e amigo Felipe Ketzer que me propôs este desafio lá no início de 2020 e me acompanhou na caminhada até este presente momento.

Agradeço a Rejiane Schio e a Jaqueline Pozzada pelo apoio na parte técnica e experimental, pois foram fundamentais para realização dessa dissertação. Elas têm minha eterna gratidão.

Ao Professor Evandro Stoffels Mallmann e a professor Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Jr Gonçalves por serem banca e avaliarem esse trabalho.

Aos demais professores e funcionários do PPGEQ.

“Se eu vi mais longe, foi por estar
sobre ombros de gigantes.”

(Isaac Newton)

RESUMO

POLIMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS ATRAVÉS DA ADSORÇÃO COM BIOCHAR PROVENIENTE DE RESÍDUOS DA VINIFICAÇÃO

Autor: Fernando Lima Carvalho
Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Felipe Ketzer

O uso do biochar no tratamento de água vem ganhando interesse devido a sua sustentabilidade e baixo custo de produção. Desse modo, esse trabalho propõe a utilização do Biochar proveniente da Serra Gaúcha (BSG) como elemento de adsorção de zinco (Zn) e níquel (Ni) de um efluente industrial. A carga de metais presentes nesse efluente é essencialmente originada no processo de pré-tratamento e pintura E-coat de uma empresa do ramo metalmeccânico do noroeste do estado do Rio grande do Sul – Brasil. O adsorvente BSG foi caracterizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), análise Termogravimétrica (TGA), técnicas as quais mostraram a viabilidade de utilização do adsorvente, como a presença de cavidades irregulares, a área de superfície e volume do poro foram determinadas pelo método de BET e BJH, capacidade de adsorção de espécies catiônicas e estabilidade térmica. Nos ensaios em batelada, obteve-se melhor desempenho em pH alcalino. A cinética de adsorção indicou que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 60 minutos de adsorção. Ambos os modelos cinéticos de pseudo primeira e de pseudo segunda ordem, se ajustaram aos dados experimentais de maneira satisfatória. As isotermas de adsorção apresentaram comportamento linear entre a concentração e a capacidade de adsorção; sendo assim, o modelo de Henry foi escolhido para representar o ajuste dos dados experimentais. Os valores de energia de Gibbs ($-42 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta G^0 < -27 \text{ kJ mol}^{-1}$), de entropia ($\Delta S^0 = 0,26 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e de entalpia ($\Delta H^0 = 42,43 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicaram que o processo é espontâneo e endotérmico, o que mostra que a remoção de níquel e de zinco é favorecida pelo aumento da temperatura de adsorção. Por fim, os ensaios em leito fixo para a adsorção do níquel encontraram condições ótimas uma altura de leito, concentração inicial de níquel e vazão. O adsorvente (BSG) se mostrou promissor para remoção dos metais, atendendo as condições da licença de operação da indústria de 0,2 mg L-1 de níquel e 2,0 mg L-1 de zinco.

Palavras chave: Biocarvão. Níquel. Zinco. Isoterma. Cinética. Leito fixo.

ABSTRACT

POLISHING OF INDUSTRIAL EFFLUENTS THROUGH ADSORPTION WITH BIOCHAR FROM VINIFICATION RESIDUES

Author: Fernando Lima Carvalho

Advisor: Guilherme Luiz Dotto

Coadvisor: Felipe Ketzer

The applicability of biochar in water treatment has been gaining interest due to its sustainability and low production cost. Thus, this work proposes the use of Biochar from Serra Gaúcha (BSG) as an adsorption element for zinc (Zn) and nickel (Ni) from industrial effluent. A load of metals present in this effluent originates essentially in the pre-treatment and E-coat painting process of a metalworking company in the northwest of the state of Rio Grande do Sul – Brazil. The BSG adsorbent was characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA), techniques which showed the feasibility of using the adsorbent, such as the presence of irregular cavities, surface area and pore volume were determined by the BET and BJH method, adsorption capacity of cationic species and thermal stability. In batch tests, better performance was obtained at alkaline pH. Adsorption kinetics indicated that equilibrium was reached after approximately 60 minutes of adsorption. Both pseudo-first and pseudo-second-order kinetic models fit the experimental data satisfactorily. Adsorption isotherms showed linear behavior between concentration and adsorption capacity; therefore, Henry's model was chosen to represent the fit of the experimental data. The values of Gibbs energy ($-42 \text{ kJ mol}^{-1} < \Delta G^0 < -27 \text{ kJ mol}^{-1}$), entropy ($\Delta S^0 = 0,26 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) and enthalpy ($\Delta H^0 = 42,43 \text{ kJ mol}^{-1}$) indicated that the process is spontaneous and endothermic, the which shows that the removal of nickel and zinc is favored by increasing the adsorption temperature. Finally, the tests in fixed bed for adsorption of the nickel found optimal conditions a bed height, initial concentration and a system flow rate. The adsorbent (BSG) proved to be promising for removing metals, meeting the conditions of the legislation of 0.2 mg L^{-1} of nickel and 2.0 mg L^{-1} of zinc.

Keywords: Biochar, Nickel. Zinc. Isotherm. Kinetics. Fixed bed

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Concentração de metal solúvel em função do pH para precipitação	19
Figura 2 - Curva de ruptura típica para adsorção de leito fixo	24
Figura 3 - FTIR dos espectros vibracionais do BSG	42
Figura 4 - Padrões de DRX para BSG	43
Figura 5 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o adsorvente BSG em ampliação de 250 X (a) e 1000 X (b)	44
Figura 6 - Curvas TGA (a) e DSC (b) para BSG.	45
Figura 7 - Efeito da massa de BSG para o zinco (a) e para o Níquel (b); e estudo do pH do efluente (c).	47
Figura 8 - Curvas da Cinética para BSG na adsorção de Níquel e Zinco (T=298 K, 200 rpm, V=50 mL, pH=8.0 and m=0.0125 g).	49
Figura 9 - Isotermas do BSG para adsorção de Ni (a) e Zn (b) (pH=8,0, 200 rpm e m=0,25- 10 g L ⁻¹).	51
Figura 10 - Gráficos de Pareto para a resposta Zm	56
Figura 11 - Gráficos de Pareto para a resposta Veff.....	56
Figura 12 - Gráficos de Pareto para a resposta R	57
Figura 13 - Gráficos de Pareto para a resposta q _{eq}	57
Figura 14 - Superfície de resposta para a máxima capacidade da coluna em função das variáveis independentes (vazão e altura do leito).....	58
Figura 15 - Superfície de resposta para a máxima capacidade da coluna em função das variáveis independentes (concentração inicial e vazão).....	59
Figura 16 - Superfície de resposta para a máxima capacidade da coluna em função das variáveis independentes (concentração inicial e altura do leito)	59
Figura 17 - Curva de ruptura experimental e prevista para a condição experimental ideal	61
Figura 18 – Curva de ruptura obtida no experimento 01.....	62
Figura 19 - Curva de ruptura obtida no experimento 02	63
Figura 20 - Curva de ruptura obtida no experimento 03	63
Figura 21 - Curva de ruptura obtida no experimento 04	63
Figura 22 - Curva de ruptura obtida no experimento 05	64
Figura 23 - Curva de ruptura obtida no experimento 06	64

Figura 24 - Curva de ruptura obtida no experimento 07	64
Figura 25 - Curva de ruptura obtida no experimento 09	65
Figura 26 - Curva de ruptura obtida no experimento 10	65
Figura 27 - Curva de ruptura obtida no experimento 11	65
Figura 28 - Curva de ruptura obtida no experimento 12	66
Figura 29 - Curva de ruptura obtida no experimento 13	66
Figura 30 - Curva de ruptura obtida no experimento 14	66
Figura 31 - Curva de ruptura obtida no experimento 15	67
Figura 32 - Curva de ruptura obtida no experimento 16	67
Figura 33 - Curva de ruptura obtida no experimento 17	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagem e desvantagens de cada processo unitário no tratamento de efluentes...	17
Tabela 2 - Níveis práticos de concentração em efluentes obtidos na remoção de metais pesados por precipitação.....	19
Tabela 3 - Diferentes materiais adsorventes para Ni ⁺² e sua capacidade máxima na literatura.....	30
Tabela 4 – Padrões de lançamento de efluentes	31
Tabela 5 - Parâmetros presentes na licença de operação.....	35
Tabela 6 – Níveis e intervalos experimentais.....	38
Tabela 7 – Caracterização do efluente do processo de pintura.....	40
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para BSG na adsorção de Zn e Ni.	50
Tabela 9 - Parâmetros de equilíbrio para BSG na adsorção de Ni e Zn.	52
Tabela 10 - Parâmetros Termodinâmicos para BSG na adsorção de Ni e Zn.	53
Tabela 11 - Resultados do desempenho do leito fixo para a adsorção de Ni em biochar	54
Tabela 12 - Parâmetros dinâmicos para a adsorção de Ni segundo os modelos BDST, Thomas e Yoon–Nelson.	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BDST	Bed Depth Service Time
BSG	<i>Biochar da Serra Gaúcha</i>
COMANA	<i>Conselho Nacional de Meio Ambiente</i>
CONSEMA	Conselho Estadual de Meio Ambiente
FEPAM	<i>Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler – RS</i>

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
1. OBJETIVOS	15
1.1. OBJETIVO GERAL	15
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1. REMOÇÃO DE METAIS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA	16
2.2. REMOÇÃO DE METAIS POR ADSORÇÃO	20
2.2.1. Adsorção em batelada	21
2.2.2. Adsorção em leito fixo	24
2.3. MATERIAIS ADSORVENTES	27
2.3.1. Carvão Ativado	27
2.3.2. Biochar	28
2.4. LEGISLAÇÃO BRASILEIRA	31
3. MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1. MATERIAL	33
3.1.1. Efluente industrial	33
3.1.2. Biochar da Serra Gaúcha (BSG)	33
3.1.2.1. Caracterização do BSG	34
3.2. PARÂMETROS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES	35
3.3. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	36
3.3.1. Modelagem Experimental	37
3.4. EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO	37
3.4.1. Adsorção em coluna de leito fixo	37
3.4.2. Projeto de experimentos para otimização	38
3.4.3. Modelos dinâmicos	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	40
4.1.1. Características do efluente	40
4.1.2. Características do BSG	41
4.2. EXPERIMENTOS EM BATELADA	46
4.2.1. Estudo da dosagem do BSG e do pH do efluente	46

4.2.2. Estudo cinético de adsorção em batelada	48
4.2.3. Equilíbrio termodinâmico	50
4.2.4. Estudo termodinâmico da adsorção em batelada	52
4.3. EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO	54
4.3.1. Superfície de Resposta (RSM)	55
4.3.2. Modelo Dinâmico	60
5. CONCLUSÕES.....	68
REFERÊNCIAS	69

INTRODUÇÃO

As águas residuais industriais podem conter uma variedade de poluentes orgânicos, inorgânicos, materiais flutuantes e oleosos, sólidos em suspensão e substâncias dissolvidas, as quais, caso entrem em contato com algum corpo d'água, podem alterar gravemente suas características (CAVALCANTI, 2012). São compostos prejudiciais ao meio ambiente, causando uma série de danos aos organismos vivos, incluindo o ser humano. Os poluentes inorgânicos são caracterizados principalmente por metais como prata, o astato, o cádmio, o cobalto, o cromo, o cobre, o mercúrio, o manganês, o níquel, o chumbo, o antimônio e o zinco, e a presença de metais está normalmente associada aos despejos de indústrias de galvanoplastia, indústrias químicas, indústrias metalmeccânicas (VON SPERLING, 2014).

A precipitação química é um dos processos convencionais que comumente é empregado para a remoção de metais de águas residuais. Esse processo conta com a adição de produtos químicos para alterar o estado físico dos sólidos dissolvidos e suspensos, facilitando a sua remoção por sedimentação ou filtração. A técnica consiste em adicionar um coagulante para desestabilizar as partículas coloidais do meio, reduzindo as forças atrativas entre as partículas, porém quando aplicada a baixas concentrações de íons metálicos não se torna tão efetivo (METCALF; EDDY, 2016)

Outras tecnologias para a remoção de metais têm sido propostas, as quais utilizam processos baseados na recuperação de compostos e/ou de meios de tratamento como troca iônica, filtração por membranas e extração líquido-líquido que, geralmente, possuem altos custos de investimento, inviabilizando a maioria das aplicações principalmente em empresas de pequeno e médio porte. Em contrapartida, técnicas de adsorção permitem o reuso dos adsorventes e a recuperação do material adsorvido, e têm sido utilizadas para o tratamento de águas residuais industriais em função de seu baixo custo, fácil operação e alta eficiência (SESSAREGO et al., 2019). Os adsorventes aplicados nos diferentes ramos podem ser naturais (orgânicos e inorgânicos) e sintéticos. A maioria são materiais especialmente fabricados, como o carvão ativado e outros estão naturalmente disponíveis, como os zeólitas, mas os adsorventes naturais geralmente têm um tratamento extensivo para atingir sua forma mais eficaz. Exemplos de alguns materiais usados incluem: sílica, alumina ativada, carvão ativado, zeólitas, argilas e adsorventes poliméricos (TAREQ et al., 2019).

Recentemente, algumas tecnologias promissoras de produção de adsorventes pela síntese do biochar vem sendo desenvolvidas para produzir produtos de valor agregado a partir de resíduos de biomassa. Biochar é um material funcional preparado sob decomposição térmica controlada de matérias-primas orgânicas (residuais ou não), resíduos florestais, lodo de esgoto, biomassa de algas e esterco de aves (JAGADEESH e SUNDARAM, 2023). Biochar derivado de resíduos de biomassa com diferentes estruturas especiais são adsorventes ideais para remover poluentes aquosos devido à sua hidrofobicidade, extensa estrutura de poros, grupos funcionais de superfície abundantes, precursores prontamente disponíveis e custo de produção relativamente baixo (DOU et al., 2022).

Nesse contexto, este trabalho propõe o uso de biochar proveniente de subprodutos orgânicos da indústria vinícola como elemento adsorvente de metais de um efluente industrial. O efluente já tratado, objeto do estudo, passou por precipitação química para retirada de metais, porém não atendeu aos padrões exigidos pela legislação vigente. Para aplicação industrial, é fundamental que, após a filtração com o adsorvente, o efluente atenda às condições da licença de operação vigente, que limita o lançamento de poluentes no solo agrícola a $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para Ni e $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ a Zn. A avaliação da eficiência da remoção do níquel e do zinco ocorre por meio do ajuste de modelos de isothermas de adsorção. Além disso, são estimados parâmetros termodinâmicos do processo. Em um segundo momento, é avaliado o sistema de adsorção em leito fixo com o objetivo de determinar dados de operação de uma coluna em escala laboratorial. O grande desafio deste trabalho é a condução dos experimentos com a utilização de um efluente real, e não sintético. Desse modo, é possível avaliar a interferência de outros compostos na adsorção, como por exemplo ferro, zinco, manganês e outros metais em relação ao níquel e o zinco do efluente em estudo.

O documento está dividido em um capítulo inicial de introdução, seguido pela apresentação dos objetivos e pela revisão bibliográfica, onde são apresentados aspectos gerais sobre a remoção de metais por adsorção, a característica de materiais adsorventes e aspectos de legislação relacionados ao descarte de efluentes industriais. Na sequência, o capítulo sobre material e métodos destaca características do material e da condução dos experimentos, cujos resultados são apresentados no capítulo de resultados e discussão. Ao final, são apresentadas as principais conclusões, retomando os principais resultados do trabalho.

1. OBJETIVOS

1.1.OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo investigar a eficiência de remoção dos poluentes industriais utilizando biochar como adsorvente em batelada e leito fixo.

1.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Remoção de poluentes metálicos como Zinco, Níquel, Ferro do efluente industrial real, atendendo a legislação vigente;
- Caracterizar o biochar proveniente de resíduos da vinificação com:
 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
 - Difração de raio-X (DRX);
 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR);
 - Calorimetria de varredura diferencial (DSC);
 - Análise Termogravimétrica (TGA);
 - Método BET (Brunauer, Emmett, Teller).
- Aplicar o adsorvente em operações descontínuas (batelada):
 - Estudar os efeitos da massa de adsorvente e do pH na adsorção;
 - Construir curvas cinéticas de adsorção em diferentes concentrações de adsorvente e curvas de equilíbrio experimentais e ajustar a modelos da literatura;
 - Estimar os parâmetros termodinâmicos de adsorção.
- Aplicar o adsorvente em operações contínuas (leito fixo):
 - Determinar a condição ótima de adsorção através de um planejamento experimental DCCR;
 - Aplicar os modelos dinâmicos para o leito fixo, na melhor condição.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será apresentada uma visão geral sobre a remoção de metais por adsorção e sua utilização no tratamento de efluentes de processos industriais, como o de pintura industrial, operando de modo descontínuo (batelada) e contínuo (leito fixo). Serão apresentadas, também, características dos efluentes gerados nesse tipo de indústria e aspectos relacionados à legislação associada a efluentes.

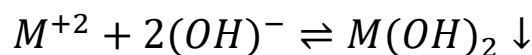
2.1.REMOÇÃO DE METAIS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

A presença de metais pesados em águas residuais aumentou nos últimos anos devido ao crescimento da indústria e das atividades humanas. Os metais pesados geralmente encontrados em cursos de água são originários de processos de galvanoplastia, cerâmica, vidro, mineração e produção de baterias (KAMARZAMANN et al., 2022). Nesse contexto, se insere a operação de pintura industrial, cujos padrões ambientais estão cada vez mais rigorosos. Segundo Rivera e Reyes-Carrillo (2016), durante a operação de pintura automotiva, é gerado efluente de tinta que contém aditivos, produtos químicos para enxágue e resíduos de tinta resultantes da lavagem do equipamento. Agentes coagulantes e floculantes, removedores de pegajosidade, agentes de ajuste de pH, biocidas e outros produtos químicos são adicionados com frequência para separar a borra de tinta da água de processo em unidades de pulverização de tinta automotiva (SALIHOGU e SALIHOGU, 2016). Atualmente, o tratamento químico é o método comumente implementado nas unidades de tratamento de efluentes de pintura automotiva (WAHAAB, 2001). Em geral esses efluentes possuem íons metálicos em sua composição que podem ser prejudiciais à saúde humana e o meio ambiente se não tratados corretamente.

Um das técnicas utilizadas para tratamento físico-químico de águas residuais contaminadas com metais é a precipitação química. A técnica consiste em alterar o pH do meio, fazendo com que os metais que se encontram dissolvidos, se tornem insolúveis e sejam precipitados, geralmente utilizando materiais que contenham íon hidroxila de fácil liberação no meio. A precipitação química é um dos conceitos mais difundidos pois é de fácil operação e simples controle de tratamento. O mecanismo conceitual de remoção de metais pesados é apresentado na Esquema 1, Onde M^{2+} e OH^- representam os íons

metálicos dissolvidos e o precipitante, respectivamente, enquanto $M(OH)_2$ é o hidróxido metálico insolúvel (WANG et al., 2004).

Esquema 1 – Mecanismo de remoção de metais



Na Tabela 1 são apresentadas algumas técnicas de tratamento com suas vantagens e desvantagens (BARAKAT, 2011; BILAL et al., 2013).

Tabela 1 - Vantagem e desvantagens de cada processo unitário no tratamento de efluentes

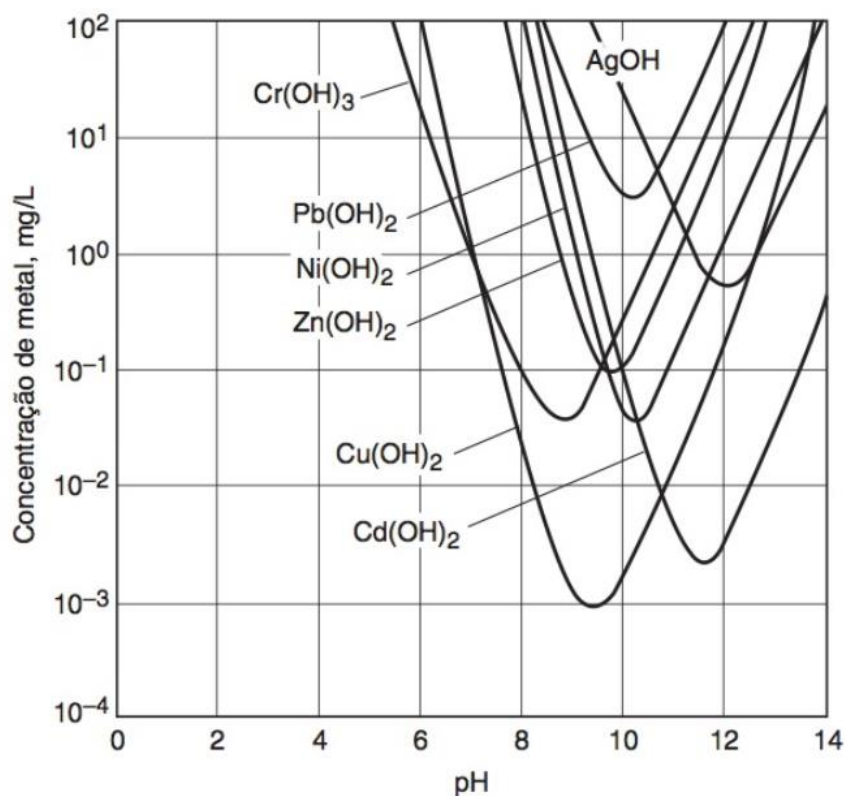
Método	Vantagem	Desvantagem
Troca iônica	<ul style="list-style-type: none"> • Grande capacidade de tratamento • Alta eficiência de exclusão • Cinética rápida 	<ul style="list-style-type: none"> • Muito caro devido às resinas artificiais • A recuperação das resinas leva pode levar a uma poluição secundária • Criação de resíduos
Precipitação Química	<ul style="list-style-type: none"> • Fácil operação • Baixo custo de investimento 	<ul style="list-style-type: none"> • Formação de lodo • Custo adicional para despejo de lodo • Inútil para baixas concentrações de metais pesados
Membranas de filtração	<ul style="list-style-type: none"> • Grande seletividade de segregação • Pouca necessidade de espaço • Necessidade de pressão menor 	<ul style="list-style-type: none"> • Incrustação da membrana leva a alto custo operacional • Processo complicado • Baixo fluxo de permeado
Eletrodialise	<ul style="list-style-type: none"> • Alta seletividade de separação 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo operacional muito alto por causa da energia consumo e incrustação de membrana

Fotocatálise	<ul style="list-style-type: none"> • Eliminação de metais, bem como poluentes orgânicos simultaneamente • Subprodutos não tóxico 	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicação Restrita • Tempo de duração extenso
Coagulação e floculação	<ul style="list-style-type: none"> • Destrói a turbidez junto com o metal pesado exclusão • Lodo formado com conjunto decente de lodo características de enchimento e desidratação 	<ul style="list-style-type: none"> • Maior geração de volume de lodo • Não pode tratar as águas residuais em termos de pesadas metais, e deve ser seguido por outro tratamento prática
Flotação	<ul style="list-style-type: none"> • Grande seletividade de metais • Alta eficácia de remoção • Estágio de detenção curta • Custo-benefício 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo de investimento preliminar • Os custos de manutenção e operação são muito altos
Adsorção	<ul style="list-style-type: none"> • Condições de operação fáceis • Mais recursos de ligação de metal • Ampla faixa de pH • Funciona com um custo muito baixo 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor Seletividade

FONTE: Barakat, 2011, Bilal et al., 2013

A maioria dos metais pode ser precipitada na forma de hidróxidos ou sulfetos, geralmente nas estações de tratamento, metais são precipitados na forma de hidróxidos através da adição de cal a um pH de solubilidade mínima. O valor do pH á solubilidade mínima varia com o metal em consideração, conforme ilustrado na figura XXX para precipitação de hidróxido (METCALF; EDDY, 2016).

Figura 1 - Concentração de metal solúvel em função do pH para precipitação



Fonte: METCALF; EDDY, 2016).

Na tabela 02 podemos encontrar níveis de concentração de metais utilizando a precipitação conforme a utilização do produto e pH.

Tabela 2 - Níveis práticos de concentração em efluentes obtidos na remoção de metais pesados por precipitação

Metal	Concentração obtida no efluente (mg.L^{-1})	Tipo de precipitação e tecnologia
Arsênico	0,05	Precipitação de Sulfeto com Filtração
	0,005	Co-Precipitação com hidróxido férrico
Bário	0,5	Precipitação de Sulfeto
Cádmio	0,05	Precipitação com hidróxido pH 10 - 11
	0,05	Co-Precipitação com hidróxido férrico
Cobre	0,02 – 0,07	Precipitação com hidróxido
	0,01 – 0,02	Precipitação com Sulfeto
Mercúrio	0,01 – 0,02	Precipitação com Sulfeto
	0,001 – 0,01	Co-precipitação com alumen

Níquel	0,12	Precipitação com hidróxido pH 10
Selênio	0,05	Precipitação com Sulfeto
Zinco	0,1	Precipitação com hidróxido pH 11

Fonte: METCALF; EDDY, 2016).

Assim observa-se que para os metais em questão comecem a precipitar é necessário atingir um $\text{pH} \geq 10$.

2.2. REMOÇÃO DE METAIS POR ADSORÇÃO

Dentro dos mecanismos de tratamento existentes tem-se a adsorção, que se configura com boa performance e fácil operação frente aos já existentes. O processo de adsorção é um fenômeno de superfície no qual o adsorvato é acumulado na superfície do adsorvente. O processo é baseado no princípio de que a adsorção diminui a energia da interface, que pode ser uma interface sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gás, líquido-líquido ou líquido-gás (DĄBROWSKI, 2001).

A sorção física ou fisissorção envolve a formação de interações físicas fracas, onde nenhuma troca de elétrons é observada. Além disso, apenas forças de van der Waals de longo alcance relativamente fracas são formadas entre a superfície e o adsorvato, bem como entre as espécies de adsorvato. Como as interações adsorvato-superfície são fracas, esse tipo de adsorção pode ser facilmente revertido por aquecimento (SAHOO e PRELOT, 2020). A fisissorção geralmente apresenta baixo calor de adsorção, variando de 15 a 30 kJ/mol; portanto, este tipo de adsorção é estável apenas para temperaturas abaixo de 150° C (KOLASINSKI e KOLASINSKI, 2012).

A sorção química ou quimissorção envolve a formação de novas ligações químicas entre o adsorvato e o local da superfície. Na sorção química, ocorre uma troca de elétrons entre a molécula adsorvida e o local da superfície. Este mecanismo de sorção é caracterizado por maior energia de interação, equivalente a fortes ligações químicas (100 kJ/mol), e por isso pode ser mais estável em altas temperaturas (SAHOO e PRELOT, 2020).

A adsorção pode ser uma boa alternativa para polimento final do tratamento de efluentes pois pode ser aplicada a baixas concentrações de metais e é de fácil operação.

Além disso, apresenta vantagens do ponto de vista ambiental uma vez que podem ser utilizados resíduos agrícolas e industriais como adsorventes (DOTTO e PINTO, 2011).

2.2.1. Adsorção em batelada

Na adsorção em batelada, em um recipiente de volume finito, a concentração do fluido no recipiente diminui com o progresso da adsorção (SUZUKI, 1990). Assim, é possível estimar a quantidade de adsorbato que foi adsorvido no sólido através do balanço de massa apresentado na Equação 1, onde, q a capacidade de adsorção ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_0 a concentração inicial do adsorbato, C é a concentração de adsorbato (mg L^{-1}), V o volume de fluido (L) e m a massa de adsorvente (mg). Geralmente, os processos de adsorção em sistemas descontínuos são estudados em relação às suas condições de equilíbrio, cinética e termodinâmica (CRINI e BADOT, 2008).

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} V \quad (1)$$

Isoterma de adsorção estima a relação entre a concentração de adsorbato no seio da solução e nas partículas do adsorvente, mantidas todas em condições constantes, ou seja, descrevem a capacidade de adsorção de um adsorvente específico, no seu estado de equilíbrio (McCABE et al., 1998). Essa condição de equilíbrio é descrita através de gráficos que relacionam a quantidade de soluto adsorvida e a concentração de soluto que permanece em solução no equilíbrio (GILES et al., 1960). A escolha da melhor isoterma que representa o comportamento para o processo de adsorção é utilizada na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto de equipamentos industriais e na determinação das condições de operações em planta (PERUZZO, 2003). É possível encontrar diversos modelos matemáticos na literatura como Langmuir, Freundlich, BET, Temkin, Sips, Redlich-Peterson, Henry, entre outros.

O modelo de isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em uma monocamada, com superfície plana e com um número fixo de sítios ativos idênticos (LANGMUIR, 1918). Tendo o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinada substância, a saturação da monocamada (com C_e tendendo ao infinito) pode ser representada pela Equação X (ZHANG et al., 2010).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + (k_L C_e)} \quad (2)$$

Sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e a concentração do adsorbado no equilíbrio (mg L^{-1}), q_m a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e k_L a constante de Langmuir (L mg^{-1}).

Já o modelo de isoterma de Freundlich considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas (FREUNDLICH, 1906). O modelo pode ser representado pela Equação 3.

$$q_e = K_F C_e^{1/n_f} \quad (3)$$

Sendo, K_F a constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e $1/n_f$ o fator de heterogeneidade.

A isoterma de Henry é utilizada quando a superfície do adsorvente pode ser considerada uniforme e a solução for diluída, para que as moléculas se encontrem quase sem efeito de interação com as moléculas vizinhas. A relação entre a quantidade de adsorbato na fase fluída e a quantidade de adsorbato na fase sólida é linear, com uma constante de proporcionalidade chamada de constante de equilíbrio de Henry (K_H) e pode ser representada pela Equação 4, sendo, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}), e C_e a concentração da fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}) (PICCIN et al., 2012).

$$q_e = K_H C_e \quad (4)$$

De maneira complementar aos resultados obtidos pela análise do ajuste das isotermas de adsorção as quais informam a quantidade de material adsorvido, se faz necessária a avaliação da adsorção em função do tempo de contato entre adsorvente e adsorbato. Dessa maneira, o estudo cinético se faz necessário para que taxa em que a adsorção acontece seja avaliada (CRINI e BADOT, 2008). Existem vários modelos para representar a cinética de adsorção, entre os quais é possível destacar modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem baseia-se na capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizado em processos de adsorção em sistemas sólido/líquido (LAGERGREN, 1898). Este modelo assume que adsorção ocorre devido a uma força motriz gerada por uma diferença de concentração e é expresso pela Equação 5, onde q_t e q_1 os valores teóricos das capacidades de adsorção (mg g^{-1}) e k_1 a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) (ANNADURAI et al., 2008).

$$q_t = k_1(1 - \exp(-C_1 t)) \quad (5)$$

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem leva em consideração que a adsorção ocorre por natureza química e além de envolver apenas o processo de difusão como no modelo de pseudo-primeira ordem, também envolve o mecanismo de difusão interna (SKODRAS et al., 2008). A Equação 6 representa o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, onde k_2 a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

$$q_t = \frac{1}{\left(\frac{1}{k_2 q_2^2}\right) + \left(\frac{t}{t_2}\right)} \quad (6)$$

A termodinâmica do processo de adsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos obtidos em diferentes temperaturas e concentrações. A partir dessa análise, é possível estabelecer informações importantes para o entendimento do processo de adsorção em relação a espontaneidade do processo, se o processo é exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta ou baixa afinidade com o adsorbato. Os parâmetros termodinâmicos podem ser estimados pelas equações de Gibbs, de Van't Hoff e de relação termodinâmica entre as variáveis, conforme as Equações 7, 8 e 9, respectivamente, onde ΔG° a variação da energia livre de Gibbs padrão (kJ mol^{-1}), ΔH° a variação da entalpia padrão (kJ mol^{-1}), ΔS° a variação da entropia padrão ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), K_e a constante de equilíbrio, R a constante universal dos gases ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T a temperatura (K) (ATKINS e PAULA, 2010).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_e) \quad (7)$$

$$\ln(k_e) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (8)$$

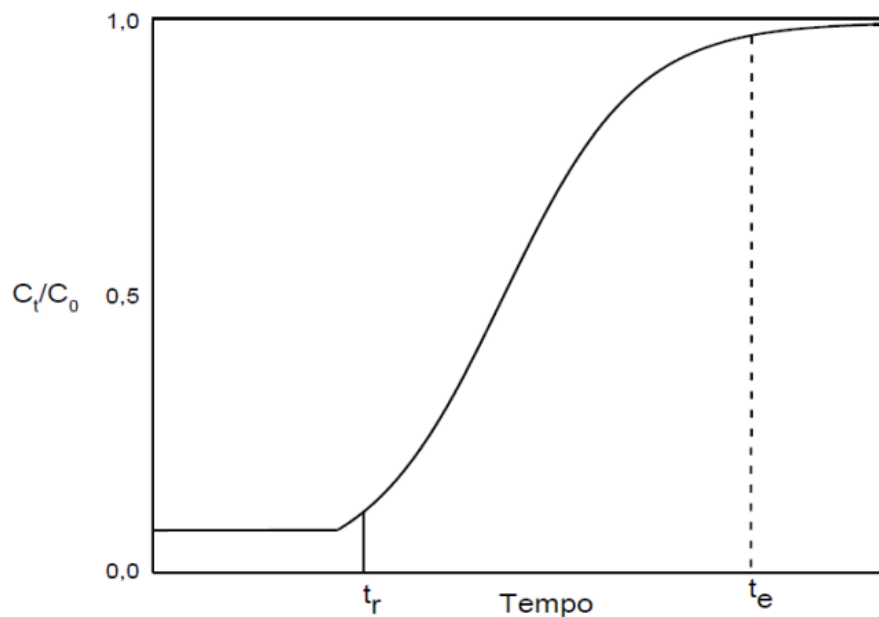
$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

2.2.2. Adsorção em leito fixo

Para a aplicação industrial da adsorção, o leito fixo é modelo mais empregado pois é formado por uma coluna que contém um sólido adsorvente que irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O leito é considerado como fixo quando sua vazão de operação é suficientemente baixa não permitindo que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna (KLEINUBING, 2006). O processo de adsorção em leito fixo em uma escala industrial apresenta diferentes aplicações, a saber: purificação de efluentes; recuperação de solutos e separação de uma mistura (RODRIGUES, 2004).

O desempenho da coluna de leito fixo é descrito por meio do estudo de curvas de ruptura. Essa curva é uma relação entre a razão da concentração de saída (C_t) pela concentração da alimentação (C_0), e o tempo, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Curva de ruptura típica para adsorção de leito fixo



Fonte: (FRANCO, 2016).

Através da curva de ruptura é possível obter o tempo de ruptura (t_r) que ocorre quando a concentração de saída atinge 5% da concentração inicial e, o tempo de exaustão (t_e) que ocorre quando a concentração de saída atinge 95% da concentração inicial. Para o presente estudo, o tempo de ruptura foi considerado quando o leito atingiu uma quantidade específica dos poluentes que estão previstos na legislação local e brasileira de lançamento de efluentes.

De acordo com Geankoplis (1993), a zona de transferência de massa é representada pela região curvilínea da curva de ruptura delimita uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão do leito e quanto menor o comprimento da zona de transferência, mais próximo da idealidade o sistema se encontra. O comprimento da zona de transferência de massa (Z_m) pode ser calculado utilizando a Equação 8, onde Z a altura da coluna (cm), t_r o tempo de ruptura (min) e t_e o tempo de exaustão (min).

$$Z_m = Z \left(1 - \frac{t_r}{t_e} \right) \quad (10)$$

Além disso, outros parâmetros importantes a serem estudados em relação a adsorção em coluna de leito fixo, e que também podem ser estimados através da curva de ruptura, são: a área correspondente a área acima da curva de ruptura (A) (Equação 11), que é utilizada para calcular a capacidade de adsorção da coluna (q_{eq}) (Equação 12) e o percentual de remoção R (Equação 13); e o volume de efluente total tratado (V_{eff}) (Equação 14), onde Q a vazão de alimentação (mL min^{-1}), m a massa de adsorvente (g), C_0 a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}) e t_{total} o tempo total de adsorção (GEANKOPLIS, 1993).

$$A = \int_0^{t_{total}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) dt \quad (11)$$

$$q_{eq} = \frac{(QC_0/1000) \int_0^{t_{total}} \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) dt}{m} \quad (12)$$

$$R = \frac{\int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_t}{C_0} \right) dt}{t_b} 100 \quad (13)$$

$$V_{eff} = Qt_{total} \quad (14)$$

A dinâmica de adsorção que ocorre no leito é complexa e de difícil modelagem, por isso, geralmente, para a determinação do comportamento da curva de ruptura de um leito, são usados modelos simplificados com solução analítica. Alguns modelos empíricos propostos na literatura são os de tempo de serviço de altura do leito (BDST), Thomas e Yoon-Nelson (HAMDAOUI, 2009).

O modelo BDST baseia-se na equação de Bohart-Admas (1920) e correlaciona a profundidade da coluna em função do tempo de operação. O modelo pode ser representado pela Equação 15, onde N_0 a capacidade de adsorção (mg L^{-1}), h a altura do leito fixo (cm) e K a constante de adsorção ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

$$\frac{c_0}{c_t} = 1 + \exp\left(\frac{KN_0h}{u} - KC_0t\right) \quad (15)$$

O modelo de Thomas permite determinar a capacidade máxima de adsorção do leito fixo, bem como a taxa em que ocorre a adsorção. A solução analítica do modelo pode é apresentada na Equação 16, onde k_{Th} a constante de Thomas ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_{eq} a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}) e m a massa de adsorvente na coluna (g) (THOMAS, 1944).

$$\frac{c_0}{c_t} = 1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_{eq}m}{Q} - k_{Th}C_0t\right) \quad (16)$$

O modelo de Yoon-Nelson permite determinar o tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação. O modelo pode ser descrito pela Equação 17, onde k_{YN} a constante de Yoon-Nelson (min^{-1}) e τ o tempo necessário para 50% da curva de ruptura (min^{-1}) (YOON e NELSON, 1984).

$$\frac{c_0}{c_t} = 1 + \exp(k_{YN}\tau - k_{YN}t) \quad (17)$$

2.3.MATERIAIS ADSORVENTES

Diversos materiais com diversos precursores podem ser utilizados em processos de remoção de metais por adsorção. Na sequência, serão abordados alguns dos mais utilizados, como carvão ativado, resinas poliméricas, zeólitas e biochar.

2.3.1. Carvão Ativado

O carvão ativado é uma forma processada de carbono com pequenos poros em microescala, resultando em maior área de superfície exposta às moléculas de adsorvato. Materiais carbonáceos, coque, petróleo, ossos, cascas de coco etc., são as matérias-primas mais comuns para o carvão ativado (TAREQ, 2019). O carvão ativado é o adsorvente mais popular, pois pode remover uma ampla gama de poluentes, como metais pesados, corantes, detergentes, pesticidas e orgânicos e contaminantes inorgânicos, mesmo quando presentes em pequenas quantidades (LEIMKUEHLER e SUPPES, 2010; HELBIG, 1946).

Saeed et al. (2016) estudaram a remoção de Ni (II) em solução aquosa utilizando carvão ativado. O sistema apresentou bom desempenho, atingindo valor acima de 99% de remoção de Ni⁺² e as condições ótimas de operação no leito fixo foram de 5 mL.min⁻¹, pH =7,0, concentração inicial = 5 mL.L⁻¹, temperatura = 35 °C e altura do leito de 12 cm. Nos testes, os autores detectaram que o processo de adsorção é feito em duas etapas, onde no primeiro estágio ocorreu uma adsorção rápida devido aos sítios ativos abundantes que estão prontos para adsorver o Ni. No segundo estágio, a eficiência de adsorção diminuiu devido à diminuição dos sítios ativos disponíveis nas camadas superficiais, assim as moléculas de Ni (II) precisam entrar nas subcamadas para alcançar os locais vazios, o que, por sua vez, aumenta a resistência à transferência de massa e reduz a eficiência de adsorção.

Samrane e Bouhaouss (2022) também realizaram experimentos de adsorção de cádmio comparando diferentes materiais adsorventes, entre eles o carvão ativado impregnado com enxofre (10% m/m), onde utilizaram colunas de 9 cm de comprimento e 28 cm² de área para leito fixo. A escolha do carvão ativado foi devido à sua grande superfície específica (528 m².g⁻¹), bem como à sua impregnação de enxofre, que pode ativar a quimissorção de cádmio e outros metais como o arsênio, cobre e zinco formando

ligações covalentes em consequência das suas afinidades químicas com o enxofre. Os resultados não foram promissores pois a dopagem com enxofre estava em uma forma mineral inativa com o carvão, impossibilitando a técnica de adsorção.

Na literatura encontram-se exemplos de utilização de carvão ativado modificado para melhoria de performance, como no caso mostrado por ShamsiJazeyi e Kaghazchi (2010), que modificaram quimicamente com ácido nítrico para adsorver Hg(II). Para o tratamento com ácido nítrico foi usado 20g do adsorvente seco banhados com 500 mL de ácido nítrico concentrado (65%) por 3 h. Com a modificação a capacidade de adsorção do material para o mercúrio foi dobrada e isso foi verificado pela formação de grupos de ácido carboxílico na superfície, o que resulta em uma maior dissociação ácida e tendência quelante com íons metálicos.

2.3.2. Biochar

O biochar é um material carbonáceo heterogêneo obtido a partir da decomposição termoquímica da biomassa que desempenha um papel importante atendendo às demandas atuais de adsorventes. O material é obtido usando várias tecnologias termoquímicas, como pirólise lenta e rápida, torrefação, carbonização hidrotérmica, carbonização instantânea e gaseificação. Biochar tem atraído a atenção em todo o mundo como um adsorvente útil, de baixo custo e ecologicamente correto para várias remediações de poluentes devido à sua grande área de superfície, alta capacidade de adsorção, microporosidade e capacidade de troca iônica (TAREQ, 2019).

A área superficial e a porosidade são propriedades físicas importantes que influenciam na capacidade de adsorção. O tamanho do poro é importante para a adsorção de poluentes porque, independentemente da polaridade ou da carga de biochar com o tamanho de poro pequeno não pode capturar adsorvatos grandes (TAREQ, 2019).

O pH do Biochar também difere um do outro, dependendo da temperatura de pirólise e do tipo de matéria-prima. A maioria dos biochars são alcalinos, com algumas exceções devido à composição da matéria-prima. O pH do biochar aumenta à medida que a temperatura de pirólise aumenta (JIN et al., 2016; CHEN et al., 2014). A carga superficial é a propriedade mais importante para a adsorção de inorgânicos. Como biochar é aplicado em meio aquoso para remediação de íons inorgânicos, sua carga superficial é fortemente influenciada pelo pH da solução (TAREQ, 2019).

Os conteúdos minerais como Ca, Mg, K e P no biochar são muito importantes para a remoção de íons metálicos. A presença desses minerais promove a troca catiônica e a precipitação de poluentes direcionados (UCHIMIYA et al., 2010; CAO et al., 2009).

Em resumo, a temperatura de pirólise e o tipo de biomassa governam todas as propriedades físico-químicas do biochar. Altas temperaturas de pirólise resultam em biochar com área específica relativamente alta, microporosidade e hidrofobicidade, e são mais eficazes na sorção de contaminantes orgânicos (RAJAPAKSHA et al., 2014; KONG et al., 2011B).

A aplicação de biochar para tratamento de águas residuais contendo vários tipos de poluentes cresce à medida que se faz necessário a utilização de materiais de baixo custo. O biochar oriundo de resíduos possui uma estrutura com alta porosidade e grande área superficial específica, o que facilita a adsorção física de metais pesados (Hg, Pb, Ni, Cu) (ANASTOPOULOS et al., 2017). Ao mesmo tempo, contém algumas substâncias ativas, como pectina, celulose, hemicelulose, e lignina, que pode reagir com íons de cádmio (SAXENA et al., 2017, SINGH e SINGH, 2017, YAN et al., 2014). Sud et al. (2008) revisaram o status do sequestro de íons de metais pesados em água/águas residuais usando resíduos agrícolas contendo componentes de celulose e lignina.

Krishnan et al. (2011) estudou a remoção de Níquel (II) utilizando como adsorventes o bagaço da cana-de-açúcar, o bagaço carbonizado e carvão ativado comercial. O referido estudo utilizou efluente da galvanoplastia após realizar os testes de bancada e os resultados dos experimentos mostraram que uma dose mínima do bagaço carbonizado de 25 mg em 50 mL de efluente ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) é suficiente para a remoção de 40,1% e 34,8% de Ni(II) de efluentes simulados e industriais respectivamente. Já na coluna de leito fixo foi utilizada uma solução contendo Ni(II) de concentração inicial de 50 mg/L, com fluxo ascendente a uma taxa fixa de $5,4 \text{ mL.min}^{-1}$. O tempo de retenção foi de cerca de 1,2 h e a operação ocorreu por 7 dias e assim traçada curva de ruptura. Com os experimentos realizados, a autor chega à conclusão de o biochar utilizado se torna mais efetivo para remoção de Ni(II) em soluções aquosas do que o carvão ativado comercial.

O tipo de adsorvente utilizado no processo de tratamento tem papel fundamental na eficiência de remoção. Vários tipos de carvão ativado preparados a partir de diferentes fontes têm sido investigados nos últimos anos e tem sido relatado que eles possuem vários grupos funcionais em suas superfícies, como polissacarídeos, lignina e celulose, que são os principais fatores responsáveis na adsorção de Ni^{+2} (HASAR, 2003; LI et al., 2018).

Na Tabela 3 são apresentados materiais que foram utilizados para adsorção do elemento níquel.

Tabela 3 - Diferentes materiais adsorventes para Ni⁺² e sua capacidade máxima na literatura.

Material Adsorvente	Concentração Inicial mg/L	Capacidade Máxima de Adsorção (mg/g)	Referências
Casca de arroz tratada termicamente	120,0	1,57	Farhan (2016)
Casca de banana	5,0	6,88	Annadurai et al. (2003)
Miolo de coco	10,0 - 60,0	24,39	Ratan et al. (2016)
Casca de amendoim	100,0	9,7	Ajmal et al. (2006)

FONTE: SAEED et al., 2016

Demiral e Güngör (2016), também estudaram o biochar obtido a partir do bagaço de uva, utilizando ácido fosfórico para ativação, com o objetivo de remover cobre (II). Os estudos em batelada mostraram que a capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 31,25 mg.g⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos ΔG° , ΔH° e ΔS° mostraram uma adsorção quimicamente favorecida, espontânea e endotérmica e a capacidade de regeneração do carvão ativado pode ser realizado sem perda significativa de sua capacidade de adsorção de Cu (II). A dessorção foi realizada em quatro ciclos e sua capacidade reduziu de 99,42% para 88,19%, o que indica que o adsorvente pode ser utilizado repetidas vezes.

Vanni (2017) contribuiu para os estudos de biocarvão resultantes de resíduos da indústria de vinho. O autor tinha como objetivo a remoção corantes Azul Brilhante (AB), Vermelho Amaranço (VA) e também íons de prata em meio aquoso, no processo em batelada. Para a caracterização do material foram aplicados os métodos de ponto de carga zero (pH_{ZPC}), titulação de Boehm, espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) e mapeamento de raio-X. Os materiais usados como adsorventes foram casca de uva, semente de uva, e engaço de uva. Na remoção de ions de prata a biossorção foi favorecida em pH 7, a dosagem de biossorvente de 3,0 g.L⁻¹, a

cinética representada pelo modelo de pseudo-primeira ordem e o equilíbrio pelo modelo de Sips. As máximas capacidades de biossorção encontradas em temperatura de 298 K foram: 41,7; 61,4; e 46,4 mg.g⁻¹ para casca, semente, e engaço respectivamente, a operação foi espontânea, favorável, exotérmica e controlada pela entalpia, configurando sorção física. O autor conclui que os resíduos da indústria do vinho contêm caráter ácido e p_{H_{zpc}} inferior a 6,85, sendo mais adequados para captar espécies catiônicas e a caracterização dos materiais revelou que esses resíduos transformados em adsorventes, possuem grande potencial de biossorção, uma vez que possuem diversos grupos funcionais em suas superfícies, cavidades e protuberâncias.

2.4.LEGISLAÇÃO BRASILEIRA

O Brasil conta com o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente. Este órgão define resoluções que atuam nas três esferas que circundam o meio ambiente que são a geração de efluentes, geração de resíduos sólidos e emissões atmosféricas. No que tange a geração de efluentes, existe a resolução CONAMA n° 430 (2011), a qual dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução CONAMA n° 357 (2005). Para lançamento de efluentes em corpos hídricos, a resolução CONAMA n° 430 (2011) deve atender os padrões de metais apresentados na Tabela 4. Nessa tabela, são apresentados apenas alguns metais presentes na resolução, bem como os que são alvo no estudo: zinco e níquel.

Tabela 4 – Padrões de lançamento de efluentes

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Zinco total	5,0 mg/L Zn
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe

Fonte: CONAMA n° 430, 2011

No Rio Grande do Sul existe o Conselho Estadual do Meio Ambiente – CONSEMA, o qual regulamenta o meio ambiente. Para a questão dos efluentes, existe a resolução CONSEMA n° 355 (2017), que dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

Além das dos conselhos citados, é importante ressaltar a existência da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler – FEPAM, órgão ambiental do estado do Rio Grande do Sul responsável por fiscalizar os empreendimentos e emitir as autorizações para operação industriais.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

3.1.1. Efluente industrial

O efluente real foi obtido da estação de tratamento de águas residuais de uma empresa local, oriundo do processo de pré-tratamento e pintura E-coat. O efluente gerado nas etapas de fosfatização passa por um tratamento físico-químico e biológico e, posteriormente, é lançado em solo agrícola. O material a ser descartado no solo carrega um residual de metais pesados (Níquel-Ni, Ferro-Fe, Manganês-Mn e Zinco-Zn) que precisa atender os parâmetros e padrões da legislação vigente.

3.1.2. Biochar da Serra Gaúcha (BSG)

A amostra de bagaço de uva Chardonnay foi cedida por um produtor da Serra Gaúcha - Rio Grande do Sul, Brasil, na safra de 2017. O material, após esmagamento, foi compostado por 3 anos através do processo de compostagem Beifiur®. O processo de pirólise foi conduzido em forno cúbico (Beifiur Ltda) com controle de temperatura e vazão de produtos. Cerca de 5 kg da biomassa foi alimentada no reator e aquecida desde a temperatura atmosférica (20 °C) até a respectiva temperatura de pirólise (550 °C) a uma taxa de aquecimento em torno de 1 °C / min. O tempo de residência foi de 24 h para permitir tempo suficiente para a pirólise completa, sob condições limitadas de oxigênio. As amostras foram então deixadas esfriar lentamente até a temperatura ambiente no pirolisador. O Biochar da Serra Gaúcha (BSG) obtido foi condicionado a um pré-tratamento ácido/básico antes das análises. O pré-tratamento foi realizado pelas seguintes etapas: tratamento ácido (H₂SO₄ – 0,1 mol/L), lavagem da amostra com água destilada (1:2), tratamento básico (NaOH – 0,1 mol/L), lavagem das amostras (neutralizar o pH), secagem (24 h em temperatura ambiente e 48 h em estufa à 60 °C) e peneiramento (1 mm).

3.1.2.1. Caracterização do BSG

Os grupos funcionais do BSG foram identificados por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) (Shimadzu, Prestige, 21210045, Japão) dentro do intervalo de 400–4000 cm^{-1} . A Difração de Raios-X (DRX) (Rigaku, Miniflex 300, Japão) foi utilizada para verificar a cristalinidade da amostra e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Tescan, Vega 3, República Tcheca) com 250 e 1000 \times de ampliação para analisar sua morfologia. A área de superfície e o volume de poro do BSG foi medido em um analisador de adsorção volumétrica (Micromeritics, ASAP 2020, EUA) por meio de isotermas de adsorção / dessorção de nitrogênio à 77.3 K pelos métodos BET e BJH.

Os grupos funcionais oxigenados da superfície do biochar foram determinados por titulação de Boehm. A análise foi realizada adicionando 1 g de biochar em 50 mL de soluções de HCl (0,1 mol/L), NaOH (0,1 mol/L), NaHCO_3 (0,1 mol/L) e Na_2CO_3 (0,05 mol/L). As amostras foram misturadas em 200 rpm e 298 K por 48 h. Após, titulações ácidas e básicas foram realizadas com HCl (0,1 mol/L) e NaOH (0,1 mol/L). A acidez superficial total foi calculada como os moles neutralizados por NaOH, os grupos de ácido carboxílico como os mols neutralizados por NaHCO_3 e os grupos lactônicos como aqueles neutralizados por Na_2CO_3 . A diferença entre NaOH molar e Na_2CO_3 foi assumida como sendo o conteúdo do grupo fenólico, conforme descrito por Boehm (2008). A determinação do ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi realizada em diferentes valores de pH no intervalo de 1 a 9. O biochar (1,0 g /L) foi diluído em NaCl 0,1 mol/L, agitado a 200 rpm e 298 K por 24 h (Franciski et al., 2018). O ponto de carga zero correspondeu a média aritmética entre os pontos que tendem a um mesmo valor.

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) do BSG foi determinada usando um calorímetro de varredura diferencial (DSC -60 Shimadzu, Japão) em panela de alumínio hermeticamente fechada com cerca de 10 mg de amostra. A análise foi realizada em triplicado em temperaturas entre 25 e 200 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A atmosfera usada foi o nitrogênio com uma taxa de fluxo de 50 mL min^{-1} . A estabilidade térmica do BSG foi avaliada por meio de analisador termogravimétrico (TGA50 – Shimadzu), com temperatura variando de 20 a 810 $^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de nitrogênio. A taxa de aquecimento foi de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.2. PARÂMETROS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Como referência para o limite de concentração de metais após os ensaios de adsorção, foram adotados os padrões de efluentes presentes na Licença de Operação de uma empresa do ramo metalmeccânico do noroeste do Rio Grande do Sul, emitida pela FEPAM. O efluente do estudo tinha sua disposição final em solo agrícola para manejo de eucaliptos, onde os padrões são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros presentes na licença de operação

Parâmetro	Padrão de Lançamento
Alumínio	5,0 mg.L ⁻¹
Arsênio	0,1 mg.L ⁻¹
Bário	5,0 mg.L ⁻¹
Boro	0,5 mg.L ⁻¹
Cádmio	0,01 mg.L ⁻¹
Chumbo	0,5 mg.L ⁻¹
Cianeto	0,2 mg.L ⁻¹
Cloreto	106,5 mg.L ⁻¹
Cobalto	0,05 mg.L ⁻¹
Cobre	0,2 mg.L ⁻¹
Cromo	0,10 mg.L ⁻¹
Ferro	5,0 mg.L ⁻¹
Fluoreto	10,0 mg.L ⁻¹
Manganês	0,20 mg.L ⁻¹
Mercúrio	0,01 mg.L ⁻¹
Molibdênio	0,5 mg.L ⁻¹
Níquel	0,2 mg.L ⁻¹
Selênio	0,02 mg.L ⁻¹
Sulfeto	1,0 mg.L ⁻¹
Vanádio	0,10 mg.L ⁻¹
Zinco	2,0 mg.L ⁻¹

Fonte: Autor (2023)

3.3.EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em batelada a 200 rpm em agitador termostatizado (Marconi, MA 093, Brasil). Primeiramente, foi investigado o efeito da massa do adsorvente BSG na sorção dos metais. A dosagem do adsorvente foi variada de 0,25 a 10 g L⁻¹, utilizando pH 8 (pH natural do efluente), a 298 K durante 2 h. O estudo do efeito do pH foi verificado na faixa de 4 a 8 (NaOH and HCl (0.1 mol L⁻¹)). Os experimentos foram realizados com a melhor quantidade de massa de adsorvente, a 298 K durante 2 h. Posteriormente foram construídas curvas cinéticas (tempo de contato de 0 a 140 min), utilizando pH natural do efluente, a melhor quantidade de massa de adsorvente e volume de solução de 50 mL, à 298 K. Por fim, curvas de equilíbrio foram obtidas em diferentes temperaturas (298, 308, 318 e 328 K), variando-se a dosagem de adsorvente de 0,25 a 10 g L⁻¹, já que a concentração inicial do efluente real é fixa. Os experimentos foram realizados no pH natural do efluente, com a melhor quantidade de massa de BSG por 6 h. Após cada ensaio de adsorção, as concentrações dos metais remanescentes em fase líquida foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica com chama em um equipamento Agilent Technologies (modelo 240FS AA). Para garantir a precisão experimental, reprodutibilidade e confiabilidade dos dados coletados, os ensaios foram realizados em triplicata.

A capacidade de adsorção no tempo t (q_t , mg g⁻¹), a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , mg g⁻¹) e o percentual de remoção dos metais (R , %) foram determinados pelas Equações 18, 19 e 20, respectivamente, onde C_0 é a concentração inicial do metal (mg L⁻¹), C_t é a concentração do metal no tempo t (mg L⁻¹), C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg L⁻¹), V é o volume da solução (L) e m é a massa do BSG (g).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad (18)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (19)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (20)$$

3.3.1. Modelagem Experimental

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PFO) (Equação 5) e pseudo-segunda ordem (PSO) (Equação 6) foram utilizados para representar as curvas cinéticas. O equilíbrio do processo de adsorção foi avaliado a partir do modelo de Henry (Equação 4), o qual se baseia na proposta de que a capacidade de adsorção é diretamente proporcional com concentração de soluto em aquoso meio. Já os parâmetros termodinâmicos variação da energia livre de Gibbs padrão (ΔG^0 , kJ mol⁻¹), variação de entropia padrão (ΔS^0 , kJ mol⁻¹ K⁻¹) e variação da entalpia padrão (ΔH^0 , kJ mol⁻¹) foram estimados de acordo com a metodologia proposta por Lima et al. (2019) (Equações 7, 8 e 9). Para tanto, a constante de equilíbrio K_e foi estimada a partir da constante de Henry (K_H), massa molecular de cada metal e coeficientes de atividade em solução.

3.4. EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO

3.4.1. Adsorção em coluna de leito fixo

Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema contínuo utilizando uma coluna de cilíndrica (diâmetro interno de 2,5 cm) e uma bomba peristáltica (Master Flex, 07553-75, Canada). As curvas de ruptura foram construídas variando vazão, altura do leito e concentração de níquel em 5 níveis diferentes. A altura do leito foi ajustada com esferas de vidro encapsulando o biochar. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo regulares até atingir a saturação do leito (concentração de saída igual a concentração de entrada), e então analisadas por espectroscopia de adsorção atômica com chama (Agilent Technologies equipment, 240FS A.). Os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata, e a partir desses dados foram construídas curvas de ruptura.

As curvas de ruptura (C_t/C_0 versus tempo) foram plotadas a fim de expressar o desempenho da coluna. E dessa forma, no presente estudo, o tempo de ruptura (t_b , min) foi considerado quando a concentração de Ni na saída atingiu 0,2 mg L⁻¹ (condição necessária para descarte da solução de Ni em solo agrícola) e o tempo de exaustão (t_e , min) foi considerado quando a concentração de Ni na saída atingiu 95% da concentração de entrada. O desempenho do leito também foi avaliado através dos valores da zona de transferência de massa (Equação 10), do volume de efluente tratado (Equação 14), da capacidade máxima de adsorção da coluna (Equação 12) e da remoção de Ni até o ponto

de ruptura (Equação 13) (GEANKOPLIS, 1998). A integral na Equação (11) é a área acima da curva de ruptura, sendo estimada pelo software Microcal Origin 8.0®.

3.4.2. Projeto de experimentos para otimização

A otimização do processo de adsorção em leito fixo do Ni em biochar foi realizada pela metodologia de superfície de resposta (RSM) (DOTTO et al., 2015). Os efeitos da vazão do sistema (Q), altura do leito/ massa de biochar (Z/m) e concentração inicial de Ni (C_0) na porcentagem de remoção de Ni (R), capacidade de máxima de adsorção do biochar (q_{eq}) e volume de efluente tratado (V_{eff}) foram avaliados por meio de um delineamento composto central rotacional (CCRD) através do software Statistic versão 9.1 (StatSoft Inc., EUA) (SALLET et al., 2019; RESKE et al., 2020). A Tabela 4 mostra os cinco níveis ($-\alpha$, low, central, high e α) em que cada variável foi dividida, resultando em seis pontos axiais e três repetições do ponto central, totalizando 17 experimentos (Tabela 4).

Tabela 6 – Níveis e intervalos experimentais.

Variável	Níveis				
	$-\alpha$ (-1.68)	Low (-1)	Central (0)	Hight (+1)	$+\alpha$ (1.68)
Q	10	12	15	18	20
Z/m	1,64/ 3,7	3/ 6,7	5/ 11,2	7/ 15,7	8,36/ 18,7
C_0	0,16	0,5	1	1,5	1,84

3.4.3. Modelos dinâmicos

Os modelos dinâmicos de Thomas (Thomas, 1944), Yoon–Nelson (Yoon e Nelson, 1984) e o modelo BDST (Bed Depth Service Time) (Hutchins, 1973) foram ajustados aos dados experimentais nas condições ótimas. Esses modelos são apresentados, respectivamente, nas Equações 16, 17 e 15, onde K é a taxa constante de adsorção ($\text{mL mg}^{-1}\text{min}^{-1}$), N_0 é a capacidade de adsorção (mg L^{-1}), h é a profundidade do leito do leito fixo (cm), u é a vazão linear (cm min^{-1}), k_{Th} é a taxa constante do modelo Thomas ($\text{mL mg}^{-1}\text{min}^{-1}$), q_{eq} é a capacidade de adsorção de equilíbrio do modelo Thomas (mg g^{-1}), m é a quantidade de adsorvente na coluna (g), k_{YN} é a taxa constante do modelo

Yoon-Nelson (min^{-1}) e τ é o tempo necessário para 50% de avanço do adsorbato do modelo Yoon-Nelson (min).

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{KN_0h}{u} - KC_0t\right) \quad (15)$$

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_{eq}m}{Q} - k_{Th}C_0t\right) \quad (16)$$

$$\frac{C_0}{C_t} = 1 + \exp(k_{YN}\tau - k_{YN}t) \quad (17)$$

Os parâmetros dinâmicos foram determinados por regressão não linear. A qualidade do ajuste foi medida de acordo com o coeficiente de determinação (R^2) e a soma dos erros quadrados (SSE) (El-Khaiary e Malash, 2011). Os cálculos foram realizados pelo método de estimativa Quasi-Newton usando o Software Statistic 9.1 (StatSoft Inc., EUA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.1.1. Características do efluente

O tratamento do efluente industrial proveniente na presente indústria automotivas é constituído principalmente pelo processo E-coat. Embora o processo seja bastante eficiente para a remoção de material em suspensão, a concentração de alguns metais pesados ainda é muito alta, não estando o efluente final adequado para o descarte. Testes preliminares foram realizados para os quatro metais pesados de interesse (Ni, Fe, Mn e Zn). Os metais Fe (0,137 mg/L) e Mn (0,113 mg/L) (Tabela 7), além de estarem com os valores dentro dos padrões exigidos para a aplicação em solo agrícola, também não apresentaram baixas significativas após os testes preliminares. Dessa forma, os estudos subsequentes foram prosseguidos apenas com os metais Zn (0,09 mg/L) e Ni (0,406 mg/L) (Tabela 7), tendo este último a concentração maior do que a exigida pelo órgão regulamentador (0,20 mg/L).

Tabela 7 – Caracterização do efluente do processo de pintura

Efluente tratado (Biológico)	Fevereiro 2021	Média 2020	Média 2019	Média 2018
Cálcio (mg/L)	39,6	54,650	58,833	128,153
Condutividade	1777	1294,250	1210,083	0
DBO (mg/L)	3	9,333	10,500	11,567
DQO (mg/L)	10,1	26,635	30,092	35,840
Fenol (mg/L)	0	0,003	0,010	0,04
Ferro (mg/L)	0,137	0,212	0,180	0,466
Fósforo total (mg/L)	0,26	1,145	2,483	1,244
Magnésio (mg/L)	1,54	2,169	1,685	2,392
Manganês (mg/L)	0,113	0,138	0,180	0,356
Níquel (mg/L)	0,406	0,414	0,499	0,576
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	2	1,992	2,000	5,000
NTK (mg/L)	4,42	3,741	4,217	5,267

Óleos e Graxas totais (mg/L)	5	4,500	6,039	10,000
pH	7,98	7,467	6,621	0
Sódio (mg/L)	280	177,300	183,667	191,108
Zinco (mg/L)	0,09	0,404	0,533	0,643

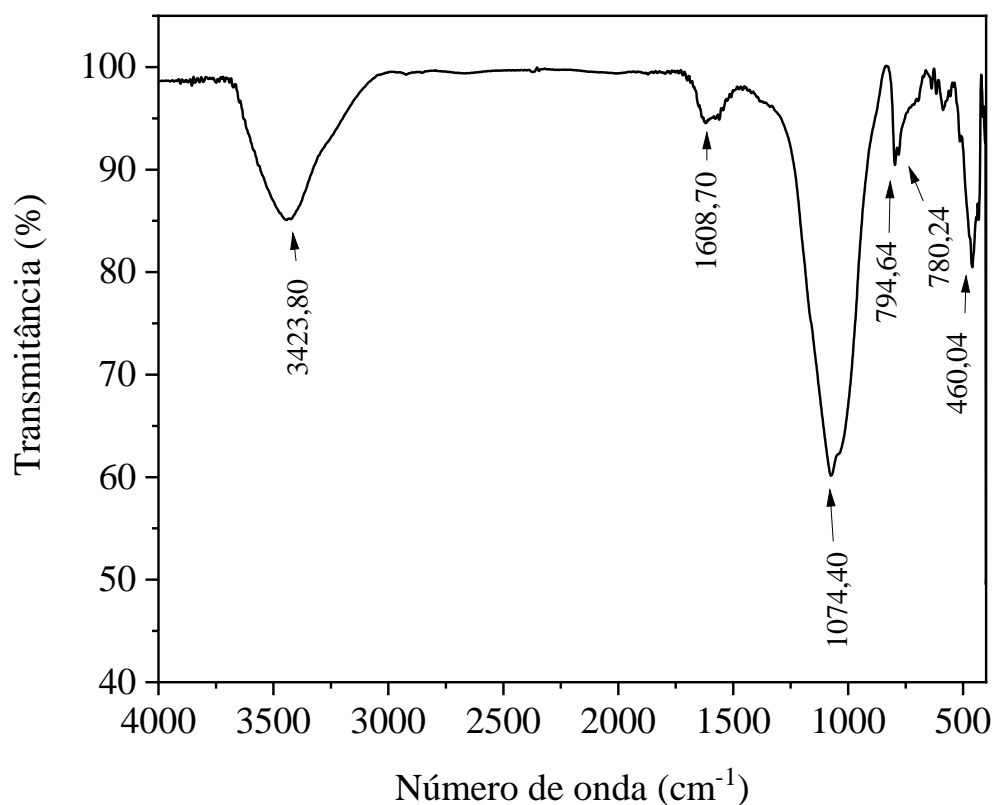
Fonte: Autor

Para o parâmetro de zinco, mostrado para o mês de fevereiro de 2021 na Tabela 7, a discrepância com os valores médios dos anos anteriores pode ser fruto de algum erro no momento da coleta ou até mesmo resultado de o sistema de tratamento não estar recebendo o efluente que continha zinco em sua composição.

4.1.2. Características do BSG

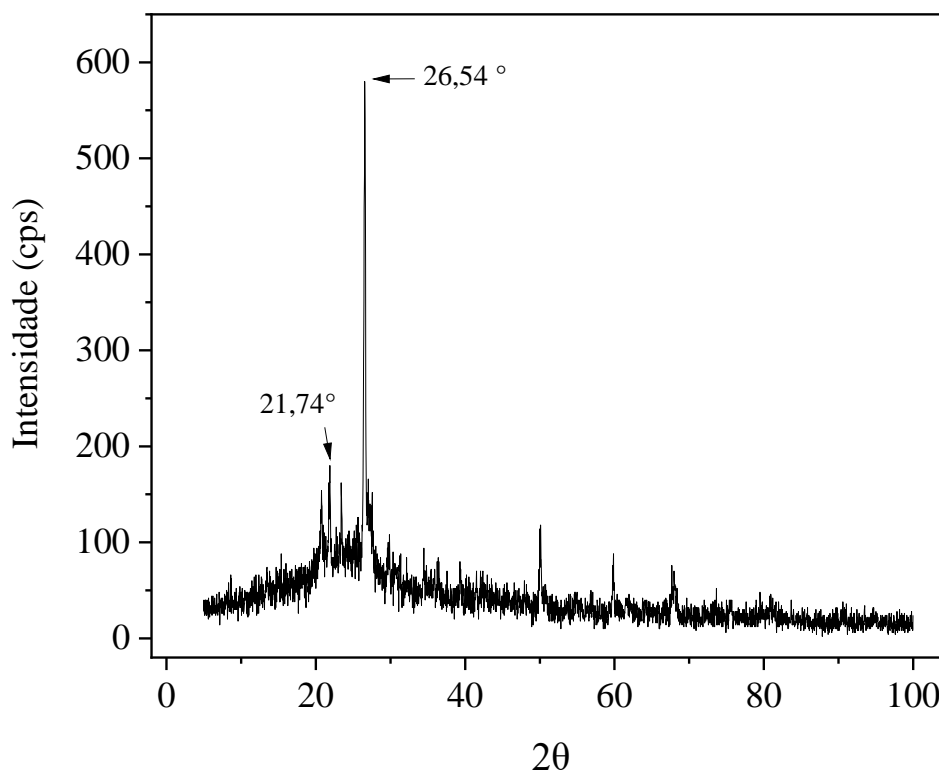
Os principais grupos funcionais estão apresentados no espectro de FTIR (Figura 3). O espectro do BSG tem muito em comum com aqueles relatados para materiais lignocelulósicos, apresentando características de polissacarídeos (Casazza et al., 2016). A fração carbônica e o silício também fazem parte de sua constituição. Assim, boa parte de sua matriz é mantida durante o processo de pirólise (FERRARI, 2019). As intensas bandas de alongamento OH em $3423,8\text{ cm}^{-1}$ e C–O em torno de 1070 cm^{-1} são típicos espectros de polissacarídeos, celulose e hemicelulose (SARDELLA et al. 2015). As bandas em 1608 e 1495 cm^{-1} foram atribuídas a ligações C–H aromáticas e bandas de alongamento C=C, respectivamente, o que são típicas de moléculas aromáticas. Relacionadas também com bandas em números de onda abaixo de 900 cm^{-1} , que são atribuídas a ligação C–H em estruturas aromáticas (ANIRUDHAN E SREEKUMARI, 2011). As bandas em $1074,4$, $796,6$, $780,2$ e $460,0\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas as vibrações de alongamento assimétrico e simétrico de ligações Si – O – Si, alongamento vibração, $\nu_{\text{asSi-OH}}$ e vibração de flexão ($\delta_{\text{Si-O-Si}}$), resultados semelhantes foram encontrados por (BREZOIU et al., 2019) para bagaços de uva vermelha da região do Mar Negro (Cabernet Saugvinon).

Figura 3 - FTIR dos espectros vibracionais do BSG



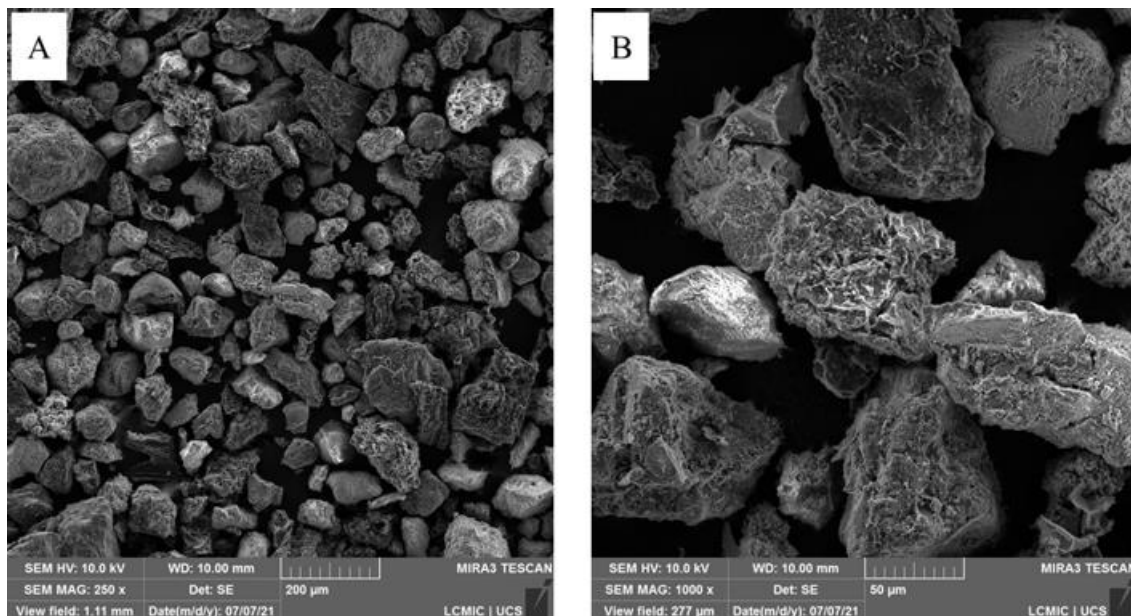
A Figura 4 mostra os padrões de DRX para o BSG. No difratograma é possível observar um pico de baixa intensidade importante na posição $2\theta = 21,7^\circ$ que pode estar relacionado a cristalinidade residual da celulose. Mulinari, Voorwald, Cioffi, Silva, & Luz (2009) relataram que este pico ($2\theta = 22^\circ$) foi encontrado em amostras de celulose. Além disso, o BSG apresentou uma reflexão intensa na posição do pico $2\theta = 26,54^\circ$. Este pico foi relacionado a estrutura de grafite, que é um indicativo do empilhamento de algumas camadas semelhantes ao grafeno no carvão ativado (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018). Além disso, uma região com picos cristalinos entre 20 e 26° (2θ) corresponde ao Si cristalino, também verificado por Pigatto et al. (2020) e Silva et al. (2021).

Figura 4 - Padrões de DRX para BSG



As micrografias MEV do biochar são mostradas em duas ampliações (250 e 1000x) e apresentadas nas Figuras 5 (a) e (b). O biochar obtido apresentou superfície irregular, de formas e tamanhos diversos e estrutura porosa que está claramente visível nas imagens relacionadas a ampliação de 1000x. Além disso, cavidades e protuberâncias, típicas de carvão ativado, podem ser observadas no material (SHAO et al., 2012). A presença de cavidades irregulares na estrutura adsorvente é favorável pois permitem a penetração das moléculas de adsorvato (LÜTKE et al., 2019). A área superficial, o volume total dos poros e o tamanho médio dos poros do BSG foram $7,84 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $0,017 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e $3,7 \text{ nm}$, respectivamente. Segundo a IUPAC, os poros de um adsorvente são classificados em microporos (diâmetro interno menor que 2 nm), mesoporos (diâmetro interno entre 2 e 50 nm) e macroporos (diâmetro interno maior que 50 nm) (SING, 1985). De acordo com essa classificação, o BSG pode ser classificado como mesoporoso.

Figura 5 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o adsorvente BSG em ampliação de 250 X (a) e 1000 X (b)



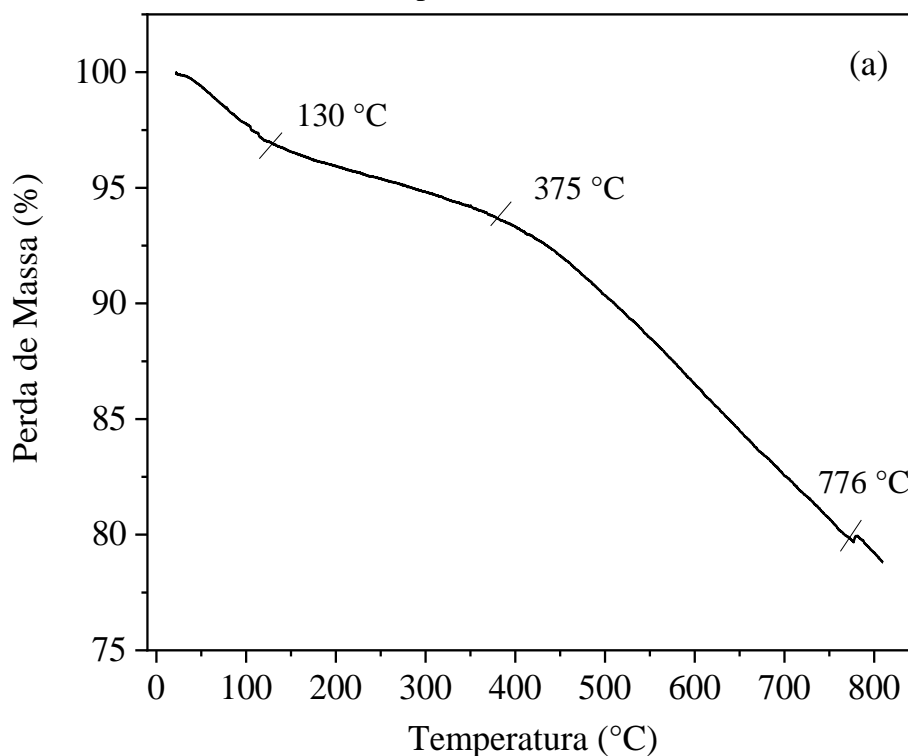
As titulações de Boehm foram usadas para determinar a basicidade e a acidez da superfície de carvões ativados (TANG & ZAINI, 2020). A concentração de grupos básicos totais foi de $0,80 \text{ mmol L}^{-1}$, os grupos carboxílicos foram de $0,55 \text{ mmol L}^{-1}$, os grupos lactônicos foram de $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$ e os grupos fenólicos foram de $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$. A acidez e a basicidade estão relacionadas aos grupos ácidos e básicos disponíveis na superfície do carvão ativado (AL-LAGTAH et al., 2016). O BSG apresentou grupos ácidos totais na superfície da amostra de $0,80 \text{ mmol L}^{-1}$ demonstrando um equilíbrio entre os grupos ácidos e básicos na superfície da amostra, o que pode estar relacionado as lavagens com intuito de neutralizar o pH realizado no preparo da amostra.

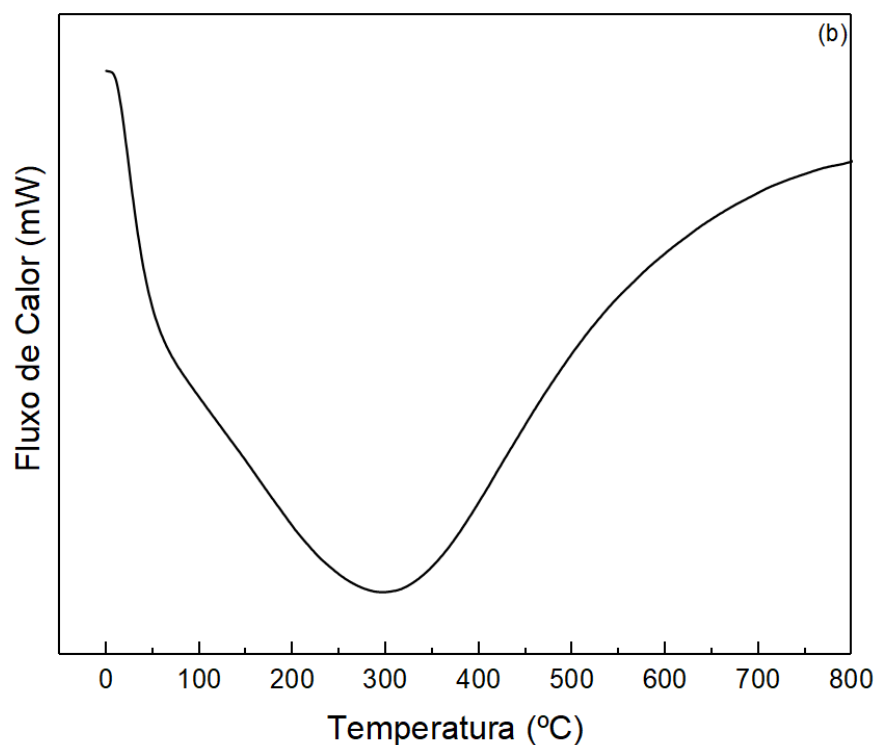
O ponto de carga zero (pH_{PZC}) corresponde ao valor de pH onde a carga líquida na superfície do adsorvente é igual a zero. Nesse caso o valor de pH apresenta as mesmas concentrações de íons positivos e negativo na superfície do material; assim, o pH_{PZC} fornece informações sobre o pH a ser usado para adsorver espécies aniônicas ou catiônicas (DIL et al., 2019). Além disso, devido a relação que o pH_{PZC} tem com os grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície da amostra é possível prever a natureza da superfície do adsorvente (AL-LAGTAH et al., 2016). O valor de pH_{PZC} para o BSG foi encontrado em 7,05, o que indica uma superfície neutralizada. Este resultado

corrobora com os resultados encontrados para a titulação de Boehm, confirmando a natureza neutra da superfície do BSG.

De acordo com o TGA realizado na amostra de BSG (Figura 6a) a curva foi dividida em três principais etapas. No primeiro evento térmico (22 – 130 °C) ocorre uma perda de massa de 3,1%, compatível com a volatilização de água (ROSA et al., 2017). No segundo estágio (130 – 375 °C) há uma perda de massa de apenas 3,2% que pode estar relacionada as moléculas de água que ficaram presas na matriz carbonácea; a perda de massa final (15,0%) entre as temperaturas de 375 – 776 °C é atribuído a decomposição parcial do esqueleto carbonáceo (SILVA et al., 2021; SANTOS et al., 2015). Além disso, é de grande importância notar que à 776 °C a massa residual da amostra BSG era de 79,7% em relação a massa inicial o que demonstra estabilidade térmica.

Figura 6 - Curvas TGA (a) e DSC (b) para BSG.





Uma degradação térmica significativa foi observada na curva de DSC (Figura 6b) com ampla intensidade começando em 100 °C até 300 °C. O pico exotérmico em 300 °C pode ser atribuído ao fenômeno exotérmico causado pela degradação térmica da celulose (FAN et al., 2016). Resultados semelhantes foram achados por Li et al. (2021), os quais ressaltaram que pequenas diferenças nos picos exotérmicos se dão devido a composição complexa do bagaço de uva que incluem: cascas de uva, sementes e caules da fruta e uma pequena quantidade de lascas de carvalho.

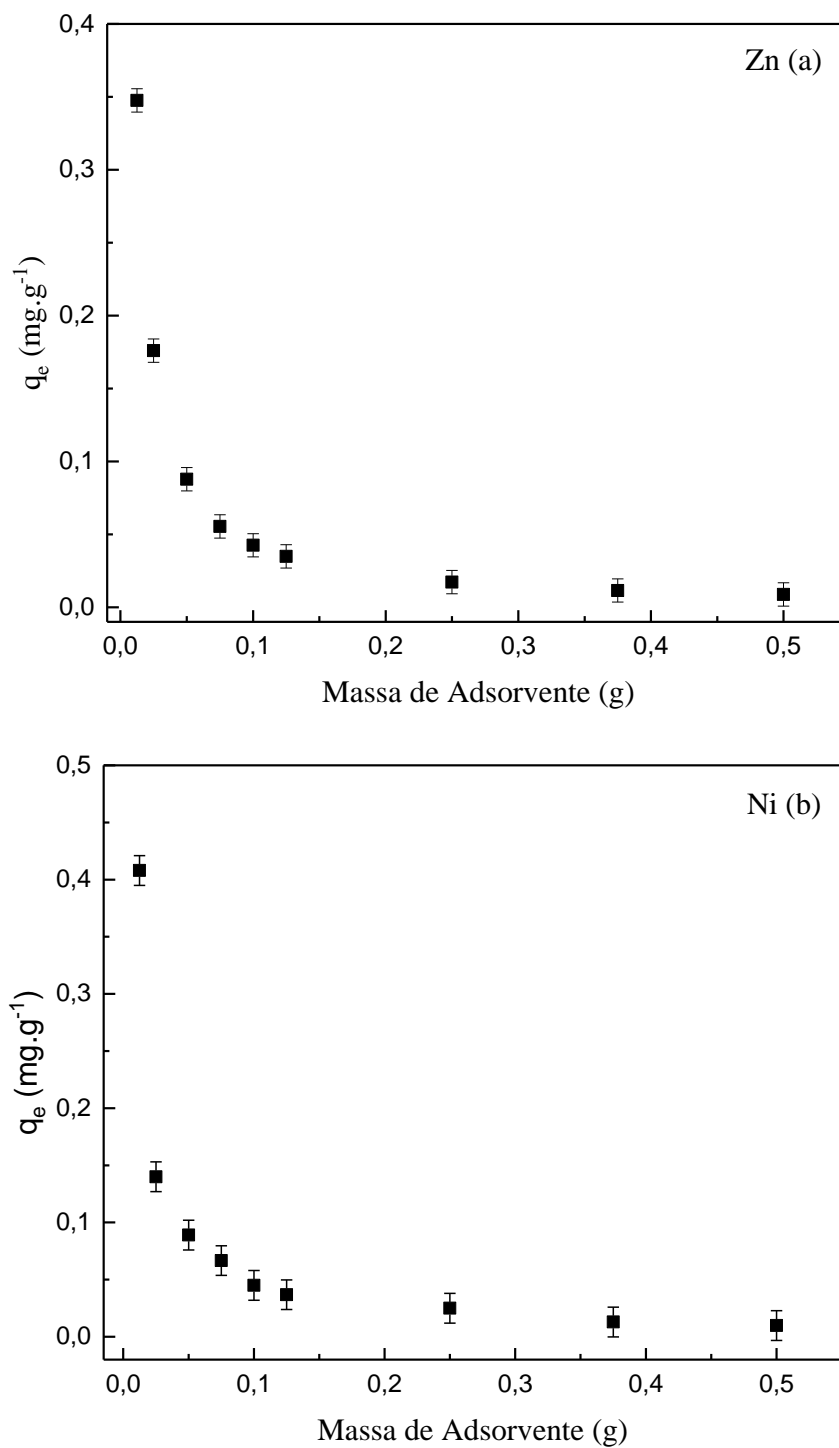
4.2. EXPERIMENTOS EM BATELADA

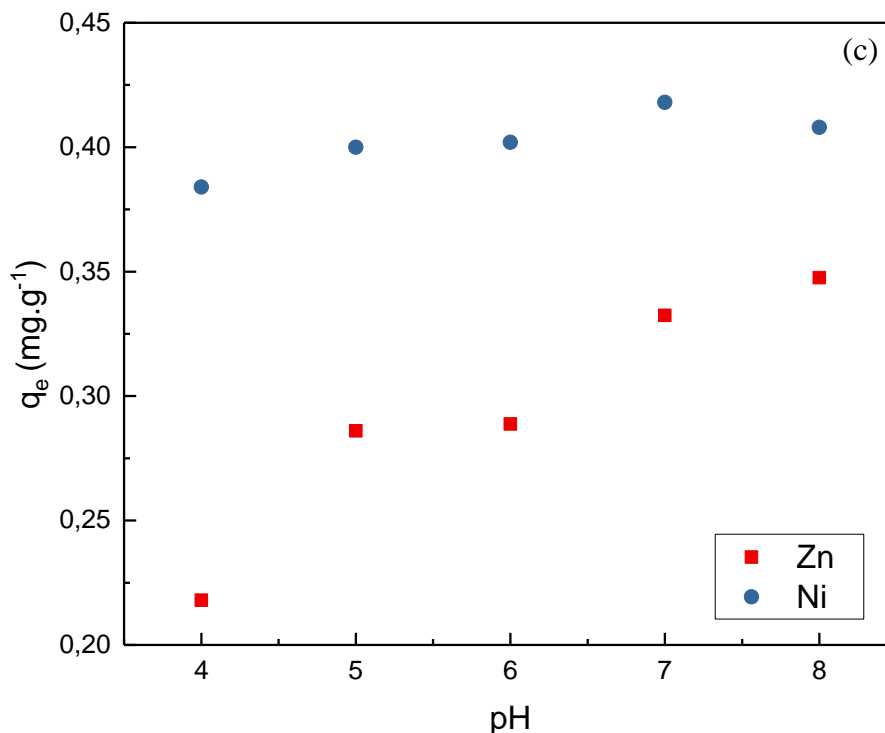
4.2.1. Estudo da dosagem do BSG e do pH do efluente

A influência da massa do adsorvente BSG e do pH do meio foram investigados e os resultados são apresentados na Figura 7 (a) e (b), respectivamente. A Figura 7 (a) mostra que a capacidade de adsorção do BSG diminuiu para ambos os sistemas (Ni e Zn) quando a massa do adsorvente foi aumentada de 0.0125 para 0.5 g. Esse efeito negativo do aumento da dosagem do adsorvente na capacidade de adsorção ocorre pois em dosagens mais elevadas do BSG, os sítios ativos de adsorção permanecem insaturados durante o processo (ROSSATO et al., 2020). Dessa forma, os estudos do efeito do pH e da cinética

de adsorção tanto para o níquel quanto para o zinco foram avaliados utilizando 0.0125 g de BSG.

Figura 7 - Efeito da massa de BSG para o zinco (a) e para o Níquel (b); e estudo do pH do efluente (c).





O efeito do pH na capacidade de adsorção do Ni e Zn é mostrado na Figura 7 (c). Pode-se verificar que em pHs básicos as capacidades de adsorção foram mais significativas. Esse comportamento ocorre, pois em condições ácidas, há competição entre os íons H^+ e os íons Ni e Zn pelos locais de adsorção. Já em pHs alcalinos, essa competição diminui e dessa forma, a adsorção ocorre mais facilmente (PERES et al., 2018). Todos os ensaios de adsorção subsequentes foram realizados em pH 8, pH real do efluente. A possibilidade de precipitação dos metais nos experimentos não é factível pois segundo diagrama da figura 01, as melhores condições de precipitação dos referidos metais, ocorrem com pH acima de 10.

4.2.2. Estudo cinético de adsorção em batelada

O estudo da cinética de adsorção foi observado através de curvas de capacidade de adsorção (q_t) em função do tempo (t). Os dados cinéticos experimentais foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO), os resultados foram apresentados na Figura 8 e Tabela 8.

Com base na Figura 8, o tempo de equilíbrio foi alcançado em torno dos primeiros 60 min para ambos os sistemas. Em tempos superiores ao equilíbrio foi observado apenas

uma pequena variação na capacidade máxima de adsorção, indicando uma possível saturação dos sítios ativos do BSG.

A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros encontrados nos ajustes das curvas cinéticas. Altos valores de coeficiente de determinação ($R^2 > 0.97$) e baixos valores de erro médio relativo ($ARE < 4.0$) indicaram que ambos os modelos descrevem de forma satisfatória a cinética de adsorção. Outro parâmetro observado foram as capacidades teóricas (q_1 e q_2) que apresentaram valores muito próximos as capacidades de adsorção experimental, confirmando o ajuste adequado dos modelos PFO e PSO.

Figura 8 - Curvas da Cinética para BSG na adsorção de Níquel e Zinco ($T=298\text{ K}$, 200 rpm , $V=50\text{ mL}$, $\text{pH}=8.0$ and $m=0.0125\text{ g}$).

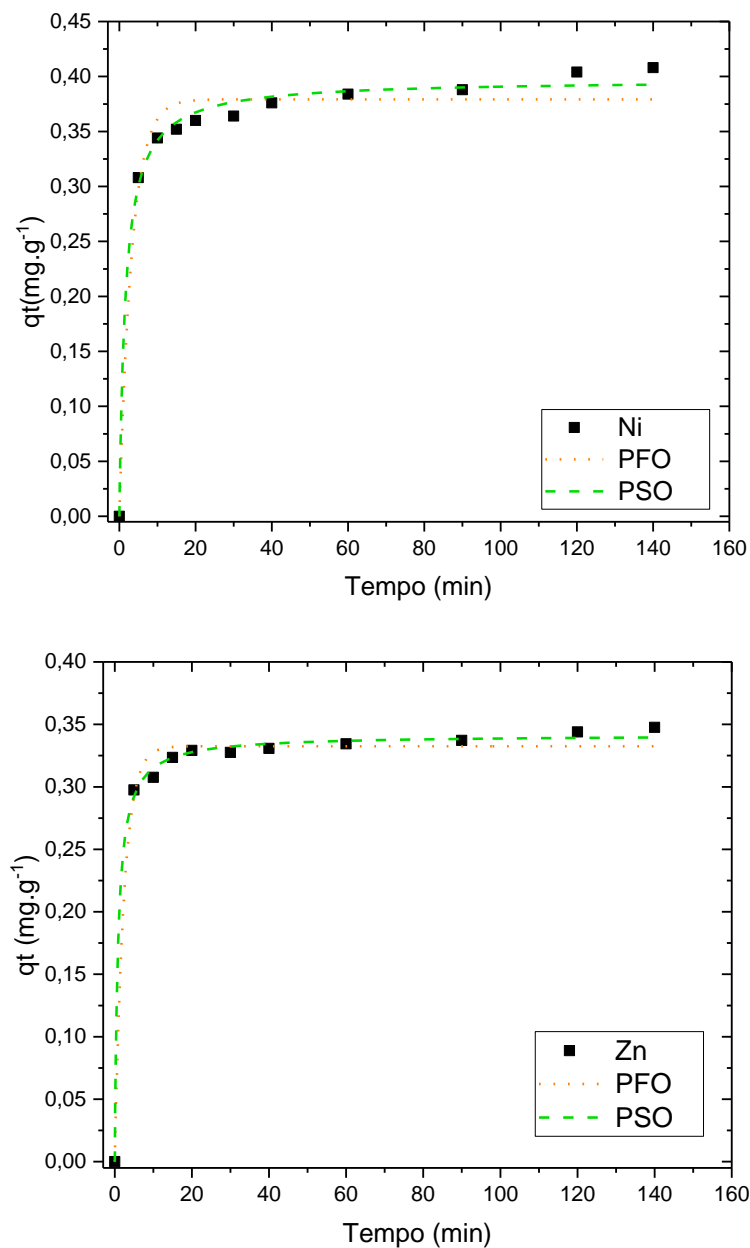


Tabela 8 - Parâmetros cinéticos para BSG na adsorção de Zn e Ni.

Metal	Modelos Cinéticos							
	Modelo PFO				Modelo PSO			
	q ₁ (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	ERRO (%)	q ₂ (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	ERRO (%)
Zn	0,332	0,423	0,9908	2,13	0,342	3,48	0,9978	1,09
Ni	0,379	0,304	0,9765	3,83	0,397	1,56	0,9942	1,83

4.2.3. Equilíbrio termodinâmico

As isotermas de adsorção dos metais Ni e Zn usando BSG como adsorvente são apresentados na Figura 9 e Tabela 9. De acordo com os resultados, é possível observar um comportamento semelhante para ambos os sistemas. O aumento da temperatura de 298 K para 328 K promoveu um aumento na capacidade de adsorção do BSG. Kayalvizhi et al. (2022) também relataram que o aumento de temperatura facilitou a adsorção de Ni. Neste estudo, os autores utilizaram um adsorvente em pó de nanocompósitos de serragem e quitosana ativado por biomaterial (SDNCB). Jiang et al. (2021) estudaram a adsorção de Zn utilizando um composto baseado em Montmorillonita (MMT) e substâncias derivadas do húmus (HLS) como adsorvente. Relataram que nos estudos das isotermas de adsorção o aumento da temperatura favoreceu o aumento da capacidade de adsorção, assim como no presente estudo.

As isotermas de adsorção apresentaram comportamento linear entre a concentração e a capacidade de adsorção, sendo assim, o modelo de Henry foi escolhido para representar o ajuste dos dados experimentais. Os valores dos coeficientes de determinação (R²) (Tabela 9) para ambos os sistemas foram superiores a 0,85 indicando um ajuste adequado aos dados. A constante de Henry (K_H) aumentou de forma crescente em relação a temperatura, demonstrando que a afinidade entre o BSG e os metais Ni e Zn foi maior em temperaturas mais elevadas (NETTO et al., 2019).

A adsorção dos metais Ni e Zn em BSG alcançou resultados satisfatórios, pois a concentração inicial dos contaminantes se encontrava fora dos limites padrões para

descarte do efluente em solo agrícola. Com base nas exigências emitidas pelo órgão controlador, o efluente líquido deve atingir no máximo 0,2 mg L⁻¹ de níquel e 2,0 mg L⁻¹ de zinco. Ambos os metais foram removidos com sucesso do efluente real, apresentando valores de concentração final dentro do limite permitido pela legislação. Além disso, é preciso ressaltar, o uso de um adsorvente desenvolvido a partir de um precursor natural (bagaço de uva) com propriedades muito interessantes no âmbito da adsorção.

Figura 9 - Isotermas do BSG para adsorção de Ni (a) e Zn (b) (pH=8,0, 200 rpm e m=0,25-10 g L⁻¹).

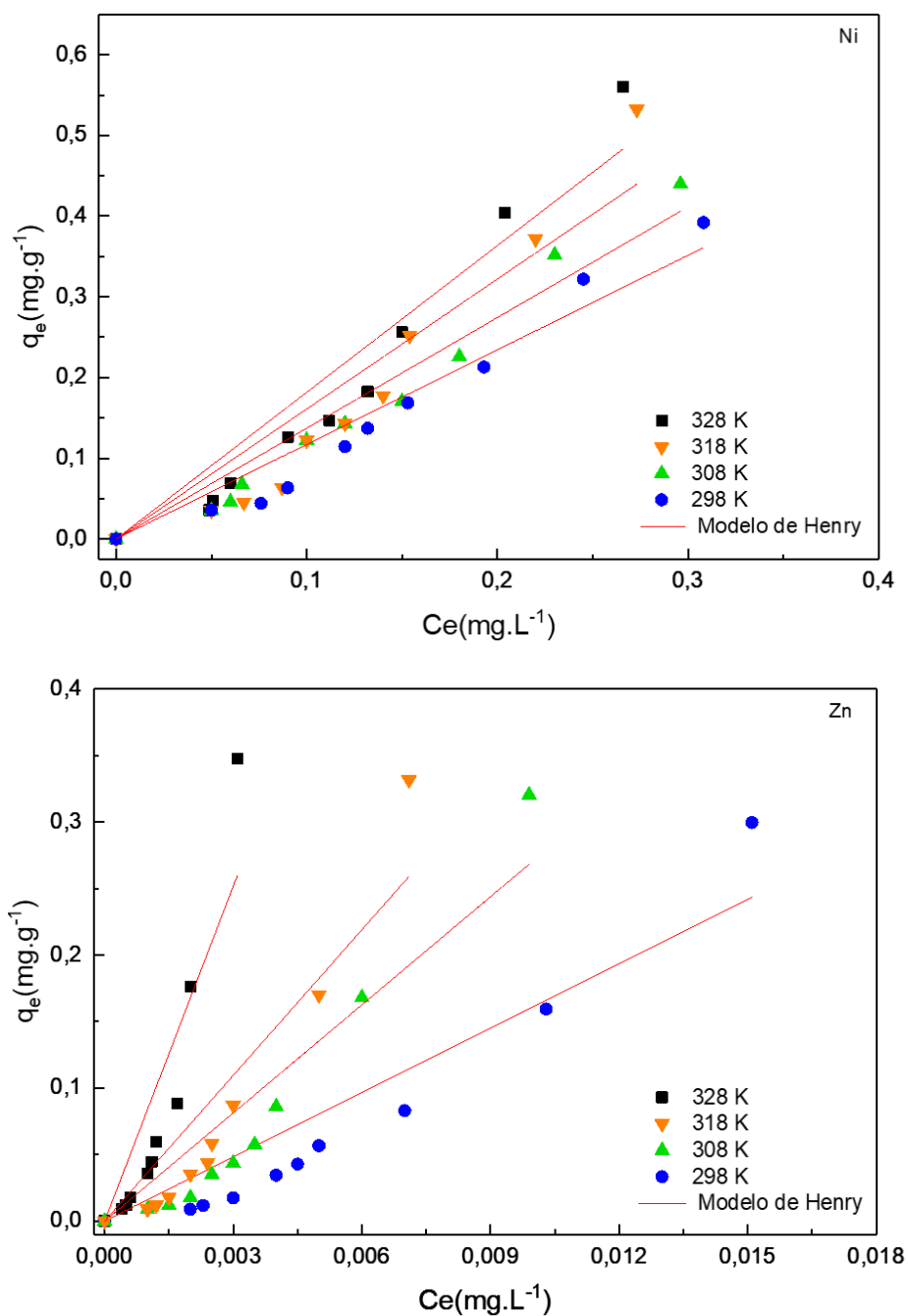


Tabela 9 - Parâmetros de equilíbrio para BSG na adsorção de Ni e Zn.

Modelo de Henry		T (K)			
		298	308	318	328
	k_H (L g ⁻¹)	1,17	1,37	1,61	1,82
Ni	R^2	0,9473	0,9249	0,9579	0,8944
	ERRO (%)	10,12	11,07	14,94	16,21
	k_H (L g ⁻¹)	16,12	27,09	36,49	83,91
Zn	R^2	0,8526	0,8581	0,8919	0,8894
	ERRO (%)	12,08	10,83	15,78	20,65

Outros modelos, Langmir e freundlich, foram testados, porém não tiveram bons ajustes aos dados experimentais pois os dados se apresentaram mais lineares, onde nos dois modelos são apenas na parte inicial do processo de adsorção.

4.2.4. Estudo termodinâmico da adsorção em batelada

Os parâmetros termodinâmicos de adsorção ΔG^0 , ΔS^0 e ΔH^0 (Tabela 10) foram obtidos a partir da constante de equilíbrio do modelo de Henry (KH) utilizado nas isotermas de adsorção, os parâmetros foram calculados conforme Lima et al. (2019).

Com base na Tabela 10, valores negativos de ΔG^0 indicam que o processo de adsorção foi favorável e espontâneo. Já para o ΔH^0 , foram encontrados valores positivos indicando que o processo foi endotérmico, confirmando que a adsorção é favorecida com o aumento da temperatura. Valores positivos também foram verificados para ΔS^0 , demonstrando que a perturbação do sistema na interface sólido-líquido aumentou durante a adsorção (GEORGIN et al., 2021).

Tabela 10 - Parâmetros Termodinâmicos para BSG na adsorção de Ni e Zn.

Materiais	T (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)
Ni	298	-34,21	42,43	0,26
	308	-36,78		
	310	-39,35		
	328	-41,92		
Materiais	T (K)	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)
Zn	298	-27,58	12,09	0,13
	308	-28,91		
	310	-30,24		
	328	-31,58		

Os resultados obtidos são semelhantes aos encontrados na literatura. Xavier (2018) avaliou a adsorção de Cu²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺, em sistema mono e multicomponente, em uma coluna de leito fixo utilizando o bagaço de cana de açúcar modificado quimicamente como adsorvente. A energia de Gibbs foi negativa e positiva para os valores da entropia e entalpia, indicando que o processo de adsorção, nessa mesma condição, é entropicamente dirigido. O aumento na entropia do sistema, obtido na adsorção dos íons metálicos em solução pelos sítios de adsorção da superfície do adsorvente, pode ser principalmente atribuído à liberação das moléculas de água na dessolvatação de ambos. Dessa forma, o ganho entrópico associado a esse fenômeno excede a perda entrópica da diminuição nos graus de liberdade dos íons metálicos quando estes são transferidos da solução para a superfície do adsorvente.

No entanto, alguns processos de adsorção com biochar se mostram exotérmicos, como o apresentado por Georgieva et al. (2020). Ao estudarem os parâmetros termodinâmicos do biochar de casca de nozes para remoção de Ni(II), obtiveram valores negativos de entalpia (ΔH^0), os quais indicam que o mecanismo de troca iônica ocorreu, dado o valor da de entalpia resultante ($\Delta H^0 < 40$ kJ mol⁻¹). Mesmo assim, o processo se mostrou espontâneo. e o valor positivo para a entropia (ΔS^0) indica a afinidade entre o

adsorvente e o adsorvato no sistema estudado e sugere um aumento da aleatoriedade na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção, devido ao fato de que a adsorção de cada íon Ni (II) é acompanhada pela liberação de dois íons H⁺ na solução.

4.3.EXPERIMENTOS EM LEITO FIXO

As condições e os resultados experimentais referentes aos 17 ensaios de adsorção de Ni utilizando biochar em coluna de leito fixo são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados do desempenho do leito fixo para a adsorção de Ni em biochar

Ensaio	Condições	t_b (min)*	t_e (min)*	Z_m (cm)*	V_{eff} (L)*	q_{eq} (mg g ⁻¹)*	R (%)*
1	3 cm/0,5 mg L ⁻¹ /12 mL min ⁻¹	50	320	2,53	5,76	0,028	60,00
2	3 cm/0,5 mg L ⁻¹ /18 mL min ⁻¹	60	420	2,57	8,64	0,139	62,22
3	7 cm/0,5 mg L ⁻¹ /12 mL min ⁻¹	180	420	4,0	6,48	0,057	56,77
4	7 cm/0,5 mg L ⁻¹ /18 mL min ⁻¹	300	360	1,17	7,56	0,091	50,11
5	3 cm/1,5 mg L ⁻¹ /12 mL min ⁻¹	6	360	2,95	4,32	0,091	93,11
6	3 cm/1,5 mg L ⁻¹ /18 mL min ⁻¹	2	285	2,98	4,86	0,112	88,00
7	7 cm/1,5 mg L ⁻¹ /12 mL min ⁻¹	25	285	6,38	3,6	0,141	84,00
8	7 cm/1,5 mg L ⁻¹ /18 mL min ⁻¹	185	350	3,30	9,72	0,452	92,71
9	5 cm/1 mg L ⁻¹ /10 mL min ⁻¹	15	285	4,74	3,6	0,089	66,67
10	5 cm/1 mg L ⁻¹ /20 mL min ⁻¹	20	285	4,65	7,2	0,154	70,00
11	1,64 cm/1 mg L ⁻¹ /15 mL min ⁻¹	2	110	1,61	2,7	0,098	84,50
12	8,36 cm/1 mg L ⁻¹ /15 mL min ⁻¹	255	630	4,98	10,8	0,255	80,39
13	5 cm/0,16 mg L ⁻¹ /15 mL min ⁻¹	300	480	1,87	8,1	0,026	40,09

14	5 cm/1,84 mg L ⁻¹ /15 mL min ⁻¹	2	270	4,96	4,5	0,109	89,00
15	5 cm/1 mg L ⁻¹ /15 mL min ⁻¹	30	400	4,62	6,3	0,278	84,63
16	5 cm/1 mg L ⁻¹ /15 mL min ⁻¹	25	400	4,69	6,2	0,271	81,56
17	5 cm/1 mg L ⁻¹ /15 mL min ⁻¹	33	400	4,59	6,4	0,291	86,03

*Valores médios para dois experimentos (o erro máximo para todos os valores foi de 4,2%).

O desempenho da coluna de adsorção foi analisado com base na Tabela 11. Os resultados apresentaram um bom grau de confiança, pois os valores referentes a triplicata (Experimentos 15, 16 e 17) mostraram apenas uma pequena diferença nos valores encontrados. A concentração de Ni foi o parâmetro que mais influenciou no percentual remoção, aumentando com o aumento da concentração. Pode-se observar maiores valores de capacidades máxima de adsorção em concentrações intermediárias de Ni. Já a altura do leito e a vazão do sistema não tiveram grande influência nos resultados finais. Esse resultado pode ser consequência da pequena variação na altura do leito, interferindo diretamente nos resultados de vazão do sistema. É importante ressaltar que nesse estudo o percentual de remoção é uma resposta chave no desempenho total do leito, já que o objetivo é enquadrar os valores da concentração de Ni na legislação ($< 0,2 \text{ mg L}^{-1}$). Nesse caso, os cálculos para remoção de Ni foram realizados com base em um tempo de ruptura quando a concentração de Ni na saída atingiu $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

4.3.1. Superfície de Resposta (RSM)

A superfície de resposta RSM foi utilizada a fim de obter condições ótimas de operação para coluna de adsorção de Ni em biochar. As respostas escolhidas, Z_m , V_{eff} , R e q_{eq} foram otimizadas em função de Z , Q e C_0 . Neste contexto, gráficos de Pareto (Figuras 10, 11, 12 e 13) foram construídos a fim de analisar a significância de Z , Q e C_0 nas respostas, considerando um $p < 0,05$.

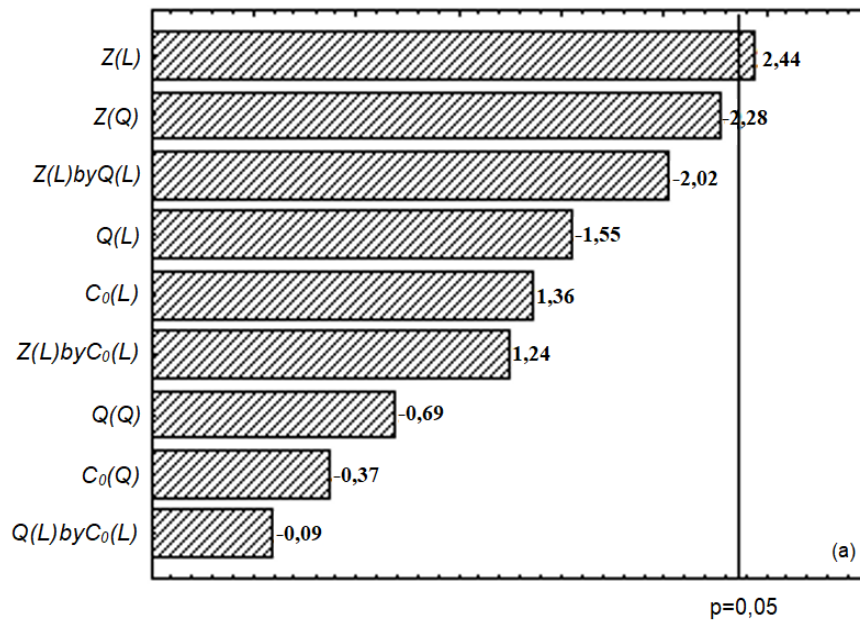
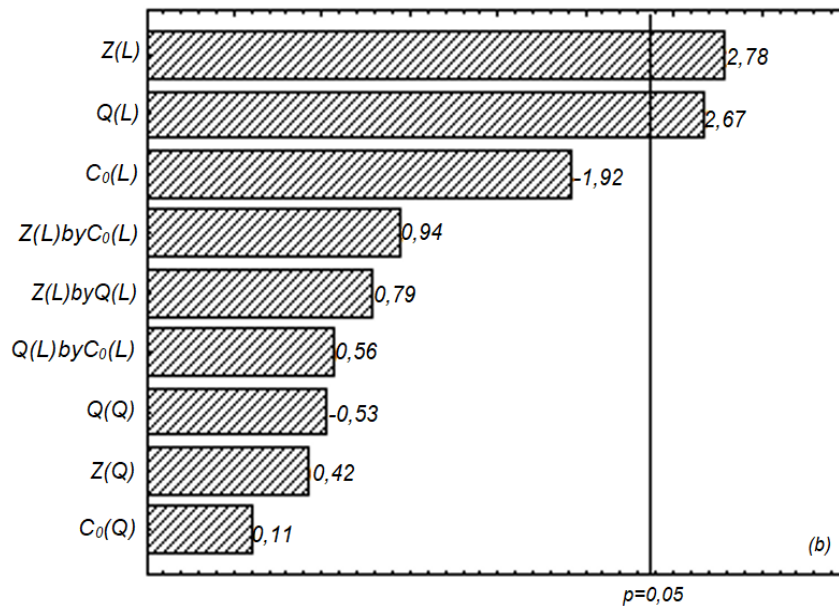
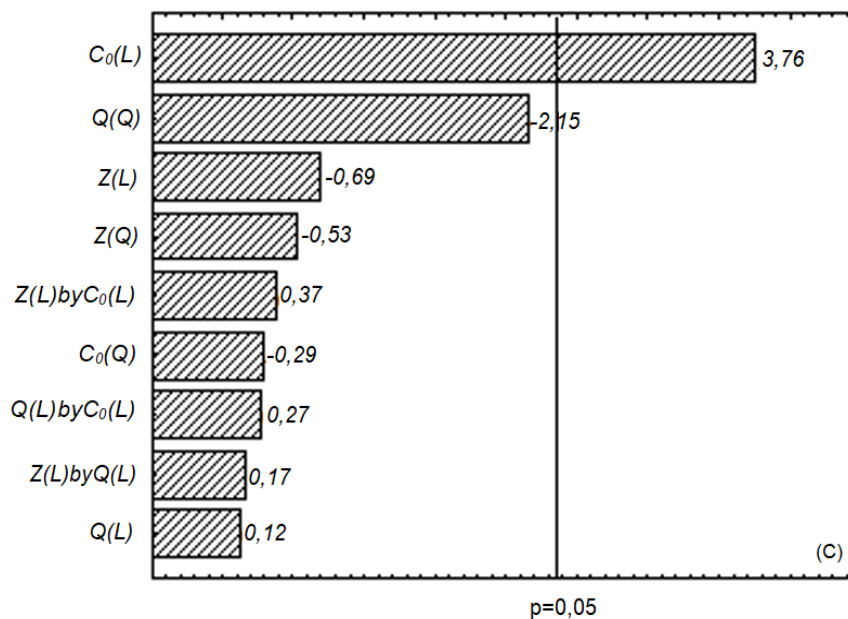
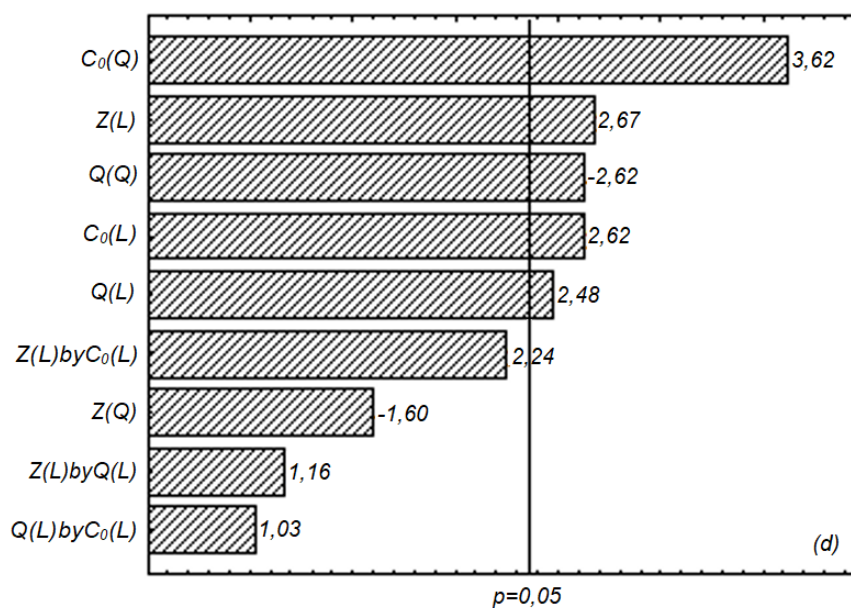
Figura 10 - Gráficos de Pareto para a resposta Z_m Figura 11 - Gráficos de Pareto para a resposta V_{eff} 

Figura 12 - Gráficos de Pareto para a resposta R

Figura 13 - Gráficos de Pareto para a resposta q_{eq} 

Com base na Figura 10 para Z_m apenas o efeito linear de Z foi significativo e para V_{eff} (Figura 11) os efeitos lineares de Z e Q foram significativos. Para a R (Figura 14) foi significativo o efeito linear positivo da C_0 , corroborando com conclusões encontradas no tópico anterior. Para q_{eq} (Figura 13) foram significativos os efeitos lineares positivos de Z, C_0 e Q; e os efeitos quadráticos negativos de C_0 e Q. Modelos de equações polinomiais foram usados para representar a dependência entre as variáveis, ignorando as variáveis não significativas (Equações 21, 22, 23 e 24).

$$Z_m = 4,71 + 0,69Z \quad (21)$$

$$V_{eff} = 6,28 + 1,27Z + 1,22Q \quad (22)$$

$$R = 84,39 + 10,54C_0 \quad (23)$$

$$q_{eq} = 0,28 + 0,046Z + 0,043Q + 0,045C_0 - 0,05Q^2 - 0,069C_0^2 \quad (24)$$

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) obtidos para os modelos matemáticos foram 0,751; 0,751; 0,737 e 0,861, respectivamente. O teste F de Fischer foi realizado e os resultados encontrados para os F calculados foram 2,35; 2,35; 2,18 e 4,83, respectivamente, enquanto o valor de F padrão foi de 3,68. O valor de F calculado só foi maior que o do F padrão para variável q_{eq} , portanto, o modelo foi preditivo, significativo e capaz de gerar uma superfície de resposta apenas para a capacidade máxima de adsorção da coluna como uma função da vazão, concentração inicial de Ni e altura do leito, conforme apresentado nas Figuras 14, 15 e 16.

Figura 14 - Superfície de resposta para a máxima capacidade da coluna em função das variáveis independentes (vazão e altura do leito)

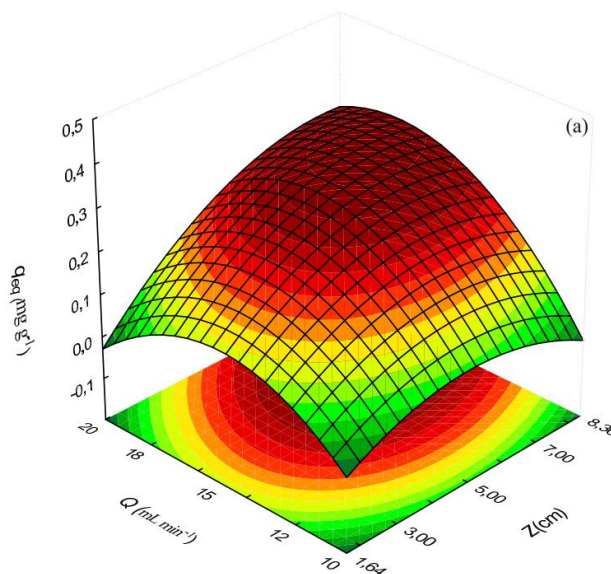


Figura 15 - Superfície de resposta para a máxima capacidade da coluna em função das variáveis independentes (concentração inicial e vazão)

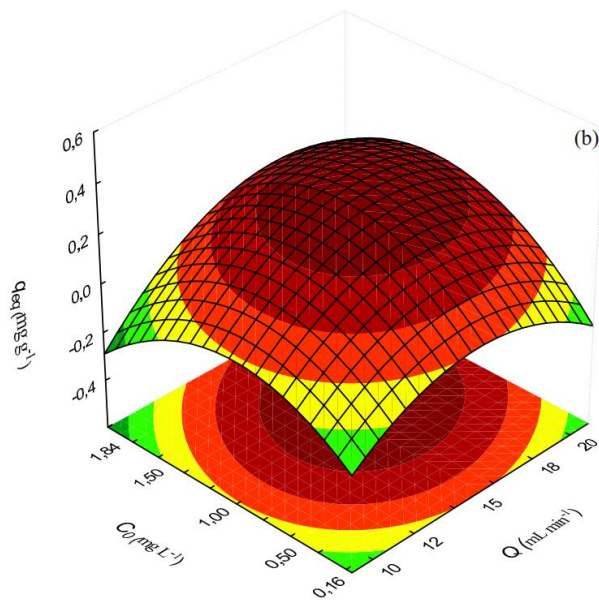
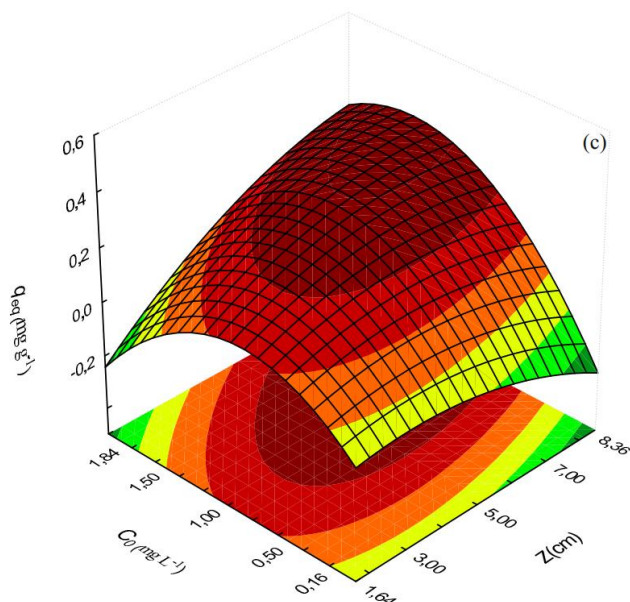


Figura 16 - Superfície de resposta para a máxima capacidade da coluna em função das variáveis independentes (concentração inicial e altura do leito)



De acordo com as superfícies de respostas (Figuras 14, 15 e 16), a capacidade máxima de adsorção da coluna foi maior para valores superiores ao ponto central de Z, Q e C_0 . Ou seja, as condições ótimas foram encontradas com 7 cm de altura do leito, 1,5 mg L^{-1} de concentração inicial de Ni e 18 $mL\ min^{-1}$ de vazão do sistema. Além disso,

considerando essas condições, Z_m foi de 3.3 cm, V_{eff} foi de 9.72 L e R foi de 92.71%. Na literatura foram encontrados alguns estudos como, Tyagi (2022) que utilizou o biochar derivado de *Vetiveria Zizanioides* para remoção de metais pesados, dentre eles, o Níquel, em uma coluna de adsorção com altura de 8 cm, vazão de 1.5 L h⁻¹ e uma concentração inicial de Ni de 50 mg L⁻¹. Ele encontrou uma capacidade máxima de adsorção de 123 mg g⁻¹ e remoção de 46.54%. Asadullah et al. (2022) utilizaram um biochar a partir da *Lepironia Articulate* para adsorção em leito fixo de Ni. Os ensaios de adsorção foram realizados com uma vazão de 5 mL min⁻¹, concentração inicial de Ni de 100 mg L⁻¹ e altura do leito de 4 cm. A capacidade máxima de adsorção encontrada nessas condições foi de 18.22 mg g⁻¹ e remoção de 84.19 %. Mahdi et al. (2018), estudaram o uso de biochar derivado de sementes de tâmaras na adsorção de Ni em coluna de leito fixo. As condições experimentais foram 1 mL min⁻¹ de vazão e 4 mM de concentração inicial de Ni. A capacidade máxima de adsorção foi de 0.125 mmol L⁻¹ e remoção de 56%. Com base nos estudos encontrados na literatura, pode-se afirmar que a adsorção em leito fixo de Ni em biochar é um campo de pesquisa para ser ainda muito explorado, uma vez que não se encontrou estudos utilizando baixas concentrações de Ni, como são encontrados em efluente reais.

4.3.2. Modelo Dinâmico

Modelos empíricos (Equações 15, 16 e 17) foram ajustados na curva de ruptura de 7 cm de altura do leito, 1.5 mg L⁻¹ de concentração inicial de Ni e 18 mL min⁻¹ de vazão, na qual foi escolhida como condição experimental ideal para o sistema e os resultados foram apresentados na Figura 17 e na Tabela 12.

Figura 17 - Curva de ruptura experimental e prevista para a condição experimental ideal

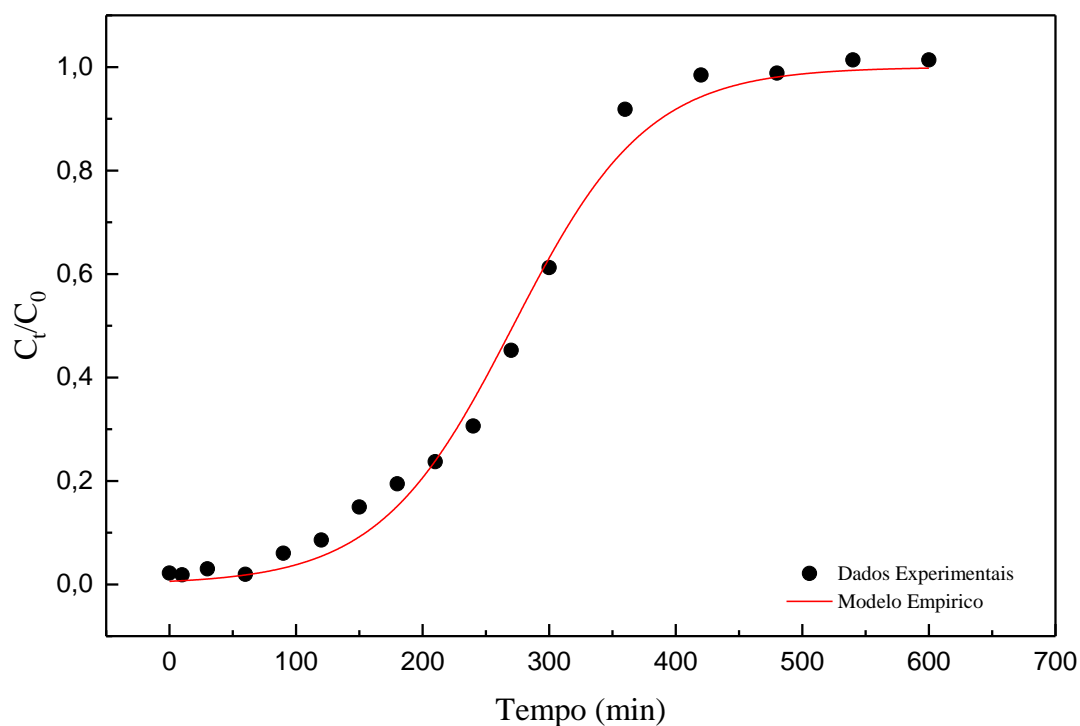


Tabela 12 - Parâmetros dinâmicos para a adsorção de Ni segundo os modelos BDST, Thomas e Yoon–Nelson.

BDST model	
K (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0002
N_0 (mg L ⁻¹)	14219,71
R^2	0,9923
SSE	0,0206
Thomas model	
k_{Th} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0002
q_{eq} (mg g ⁻¹)	31,17
$q_{eq (exp)}$ (mg g ⁻¹)	0,45
R^2	0,9923
SSE	0,0206

Yoon-Nelson model	
k_{YN} (min ⁻¹)	0,0188
τ (min)	271,52
$\tau_{(exp)}$ (min)	280
R^2	0,9923
SSE	0,0206

Altos valores de coeficiente de determinação ($R^2 > 0,99$) e baixos valores de erro quadrado ($SSE < 0,021$) foram obtidos para os três modelos. No entanto, de acordo com os resultados da Tabela 12, enquanto o tempo necessário para 50% de adsorção estimado por Yoon–Nelson (τ) foi bastante próximo do valor experimental (τ (exp)), o valor de q_{eq} estimado pelo modelo de Thomas foi muito diferente do valor encontrado para q_{eq} (exp). Sendo assim, os modelos de Yoon-Nelson e BDST, foram considerados mais adequados para prever a curva de ruptura experimental.

Nas figuras 18 a 33 são apresentadas as curvas de ruptura obtidas nos experimentos apresentados na tabela 11.

Figura 18 – Curva de ruptura obtida no experimento 01

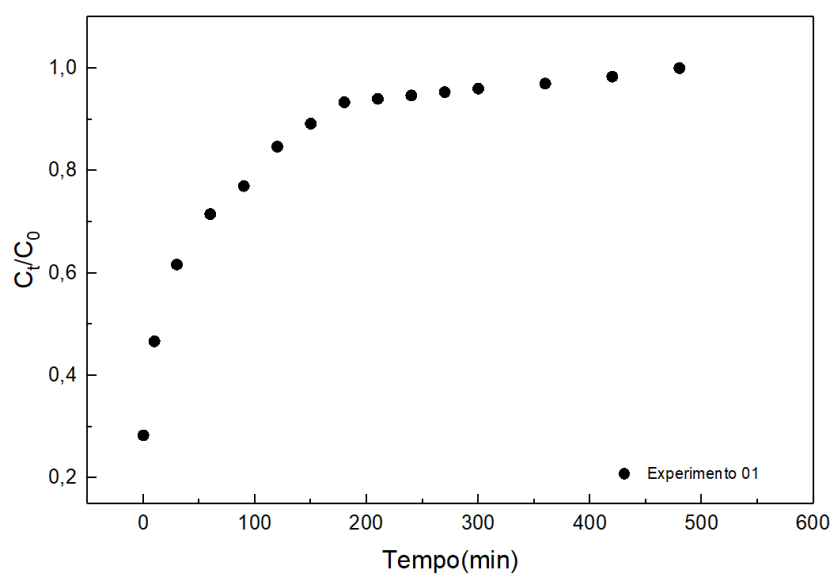


Figura 19 - Curva de ruptura obtida no experimento 02

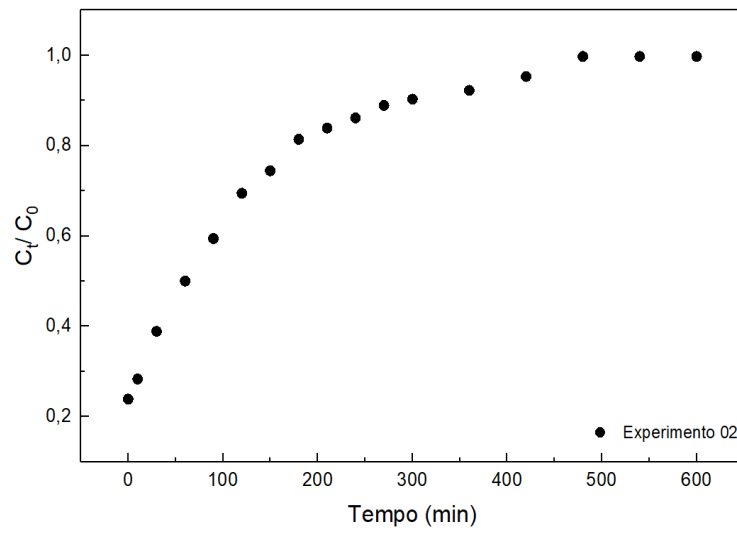


Figura 20 - Curva de ruptura obtida no experimento 03

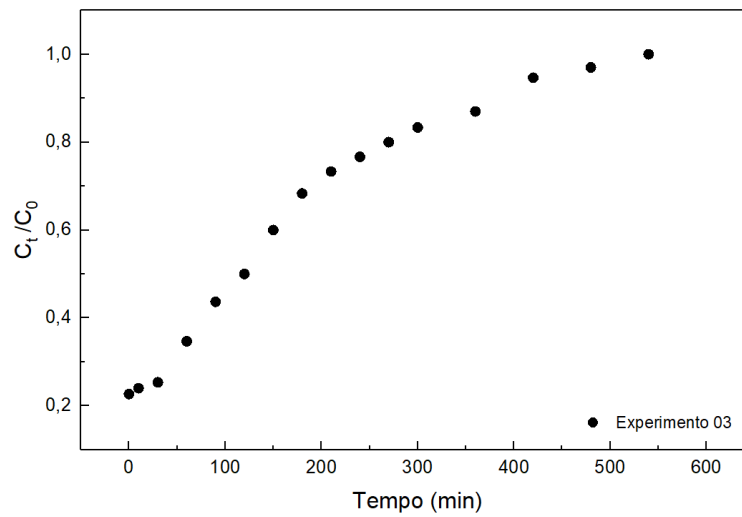


Figura 21 - Curva de ruptura obtida no experimento 04

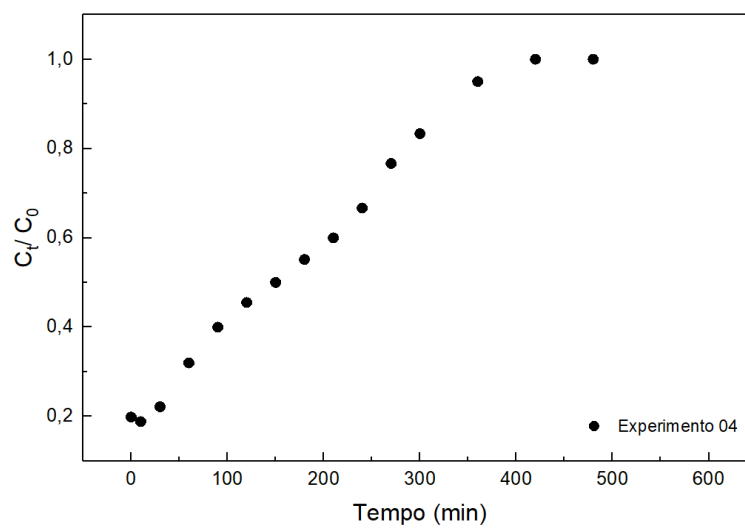


Figura 22 - Curva de ruptura obtida no experimento 05

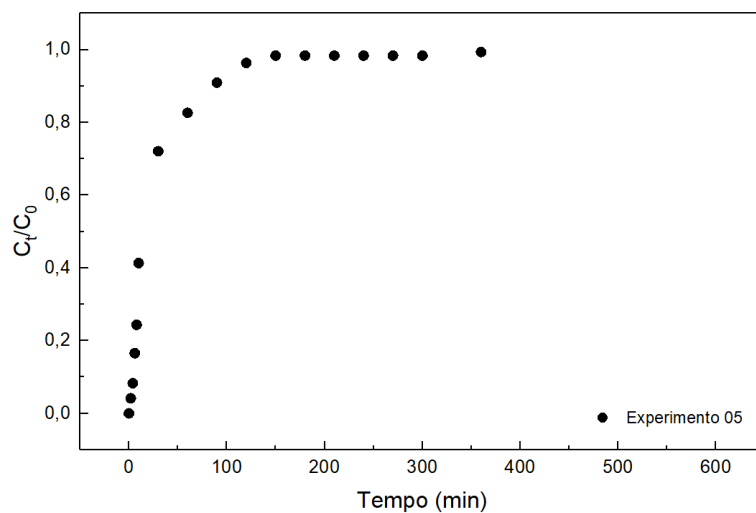


Figura 23 - Curva de ruptura obtida no experimento 06

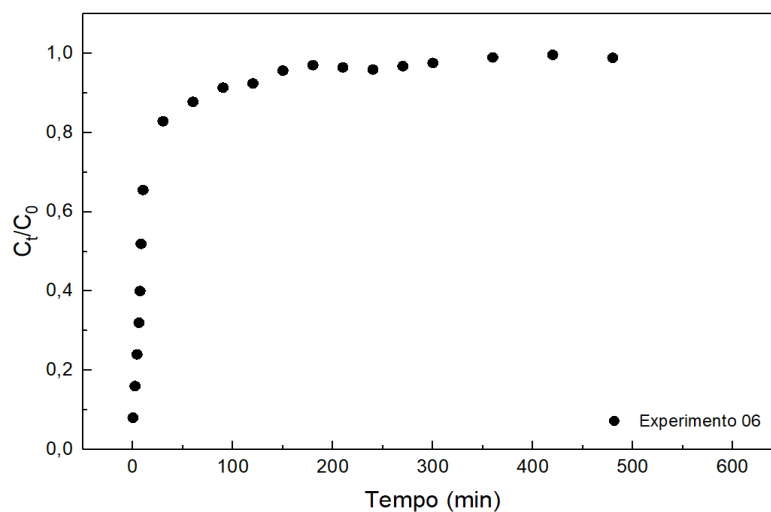


Figura 24 - Curva de ruptura obtida no experimento 07

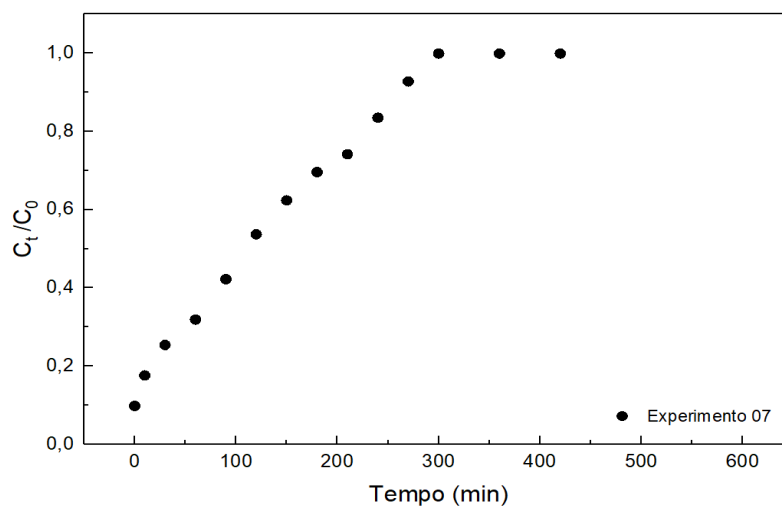


Figura 25 - Curva de ruptura obtida no experimento 09

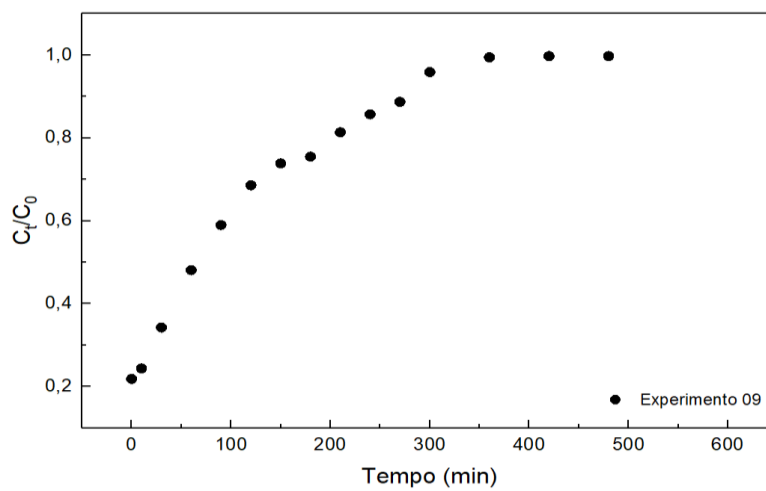


Figura 26 - Curva de ruptura obtida no experimento 10

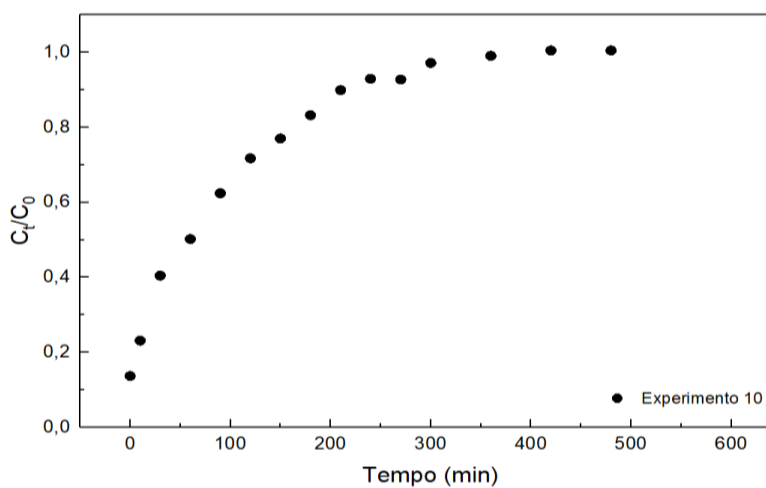


Figura 27 - Curva de ruptura obtida no experimento 11

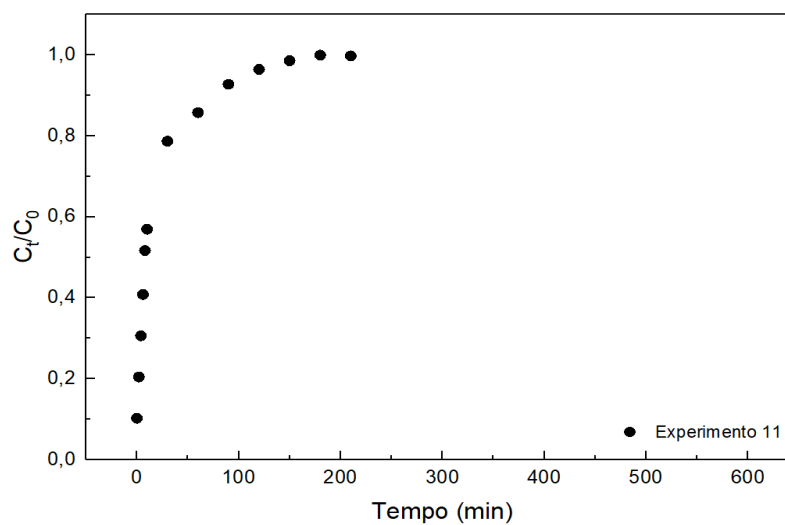


Figura 28 - Curva de ruptura obtida no experimento 12

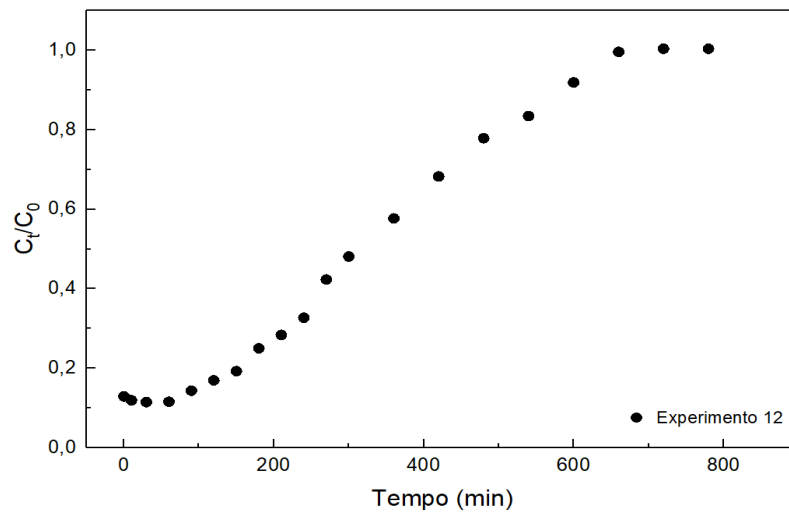


Figura 29 - Curva de ruptura obtida no experimento 13

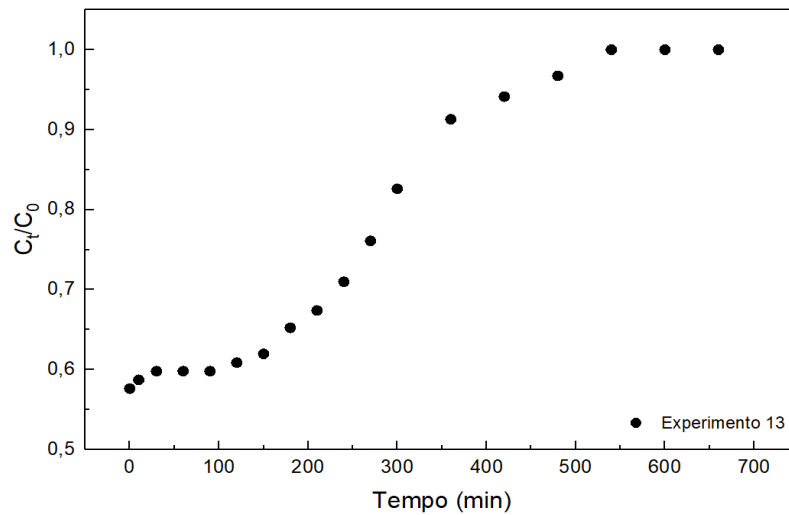


Figura 30 - Curva de ruptura obtida no experimento 14

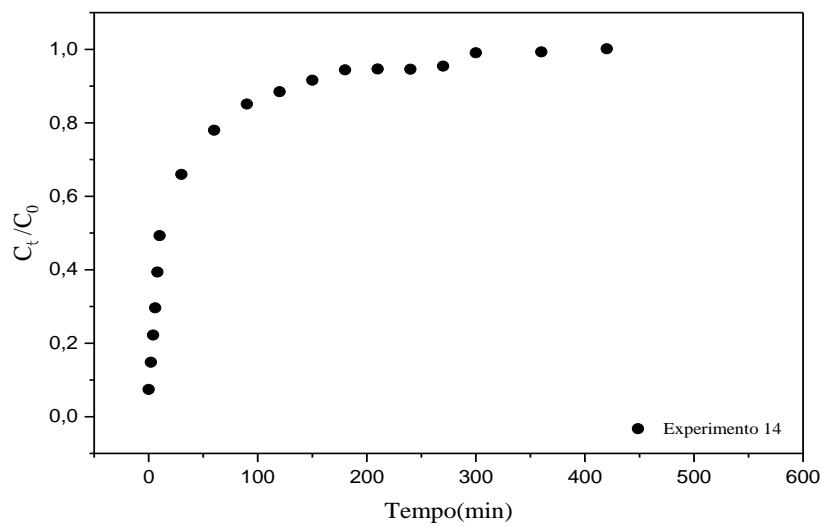


Figura 31 - Curva de ruptura obtida no experimento 15

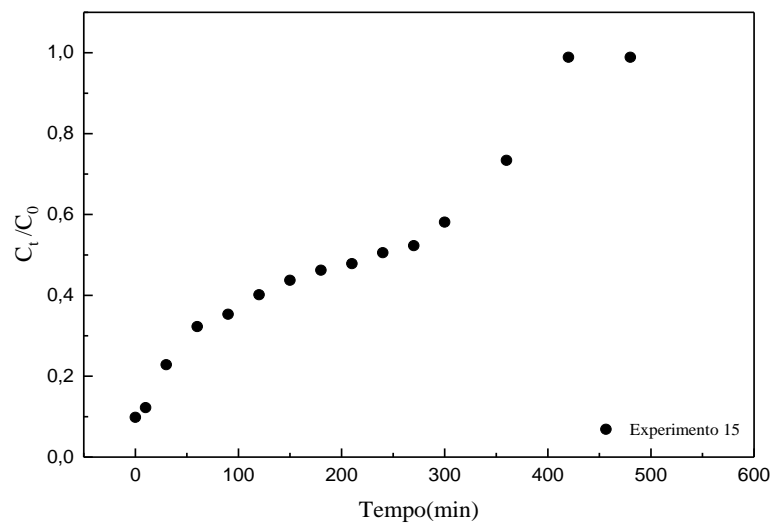


Figura 32 - Curva de ruptura obtida no experimento 16

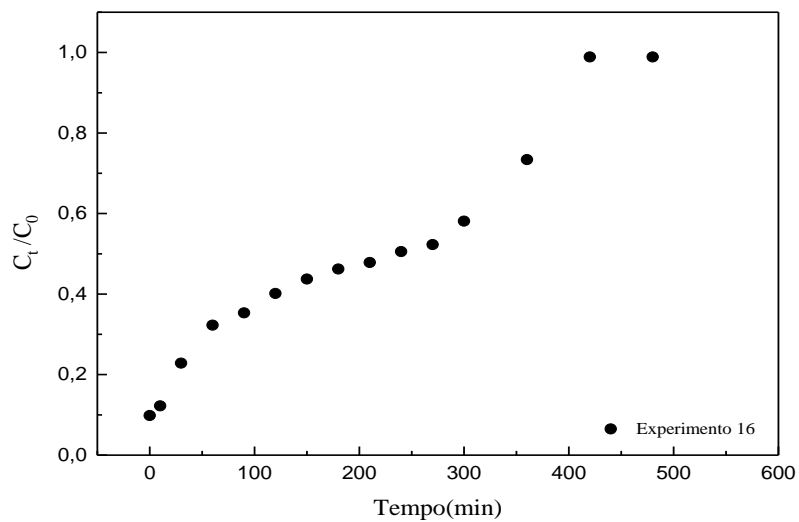
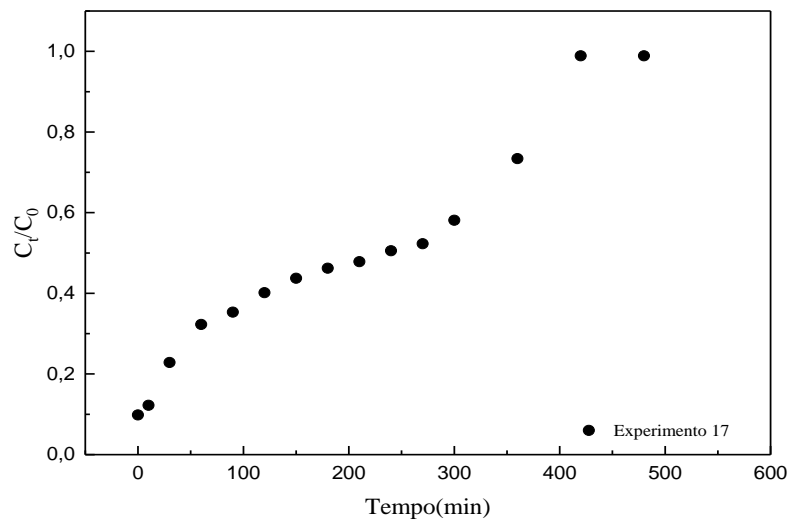


Figura 33 - Curva de ruptura obtida no experimento 17



5. CONCLUSÕES

O biochar da Serra Gaúcha (BSG) derivado do bagaço de uva, resíduo da indústria de vinho foi usado na remediação dos metais Ni e Zn do efluente real de uma empresa local, oriundo do processo de pré-tratamento e pintura. O BSG apresentou grupos funcionais relevantes, uma estrutura física positiva no processo de adsorção e a mesoporosidade do material foi confirmada.

Nos testes em batelada, o tempo de equilíbrio foi alcançado em torno de 60 min para ambos os sistemas porem melhor representado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem que teve o erro relativo menor e R^2 de 99,78 e 99,42 para o Zn e Ni, respectivamente. Nos parâmetros termodinâmicos valores negativos de ΔG^0 indicam que o processo de adsorção foi favorável e espontâneo, já para o ΔH^0 , foram encontrados valores positivos indicando que o processo foi endotérmico, confirmando que a adsorção foi favorecida em temperaturas mais altas.

Para os experimentos em coluna de leito fixo, foram realizados 17 ensaios de adsorção de Ni utilizando biochar, onde os melhores resultados foram observados próximo ao ponto central com 7 cm de altura do leito, $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ de concentração inicial de Ni e 18 mL min^{-1} de vazão do sistema. Além disso, considerando essas condições, Z_m foi de 3,3 cm, V_{eff} foi de 9,72 L e R foi de 92,71%. Para o modelo dinâmico o tempo de ruptura foi considerado quando o sistema atingi a concentração da legislação de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de níquel, diferente de outros trabalhos que consideram 5% concentração inicial. Os modelos de Yoon-Nelson e BDST, foram considerados mais adequados para prever a curva de ruptura experimental.

Com base nas exigências emitidas pelo órgão controlador, o efluente líquido deve atingir no máximo $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de níquel e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de zinco. Ambos os metais foram removidos com sucesso do efluente real, apresentando valores de concentração final dentro do limite permitido pela legislação, o que nos mostra que a aplicação a nível industrial do BSG como adsorvente é viável.

REFERÊNCIAS

AHMAD, M. et al. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, v. 118, p. 536-544, 2012.

AJMAL, M. et al. The use of testa of groundnut shell (*Arachis hypogea*) for the adsorption of Ni (II) from the aqueous system, **Indian Journal of Environmental Health**, v. 48, p. 221, 2006.

AL-LAGTAH, N.M.A. et al. Chemical and physical characteristics of optimal synthesized activated carbons from grass-derived sulfonated lignin versus commercial activated carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p. 504-514, 2016.

ANASTOPOULOS, I. et al. A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater, **Journal of Molecular Liquids.**, v. 240, p. 179-188, 2017

ANIRUDHAN, T.S.; SREEKUMARI, S.S. Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, p. 1989-1998, 2011.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. F. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, p. 36-42, 2008.

ANNADURAI, G.; JUANG, R.; LEE, D. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science & Technology**, v. 47, p. 185-190, 2003.
ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Physical Chemistry**. 9th ed. New York: W.H. Freeman and Company, 2010.

ATKINS, P.W. **Físico-Química**, Oxford University Press, Londres, 4 ed. p. 884–890, 1990.

BARAKAT, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, p. 361–377, 2011.

BARROS, M.A. **Remoção de íons Cr⁶⁺ E Fe³⁺ utilizando resinas de troca iônica**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2016.

BILAL, M. et al. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—A review, **Journal of Hazardous Materials**, v. 263, part 2, p. 322-333, 2013.

BOEHM, H.P. **Surface chemical characterization of carbons from adsorption studies**. E. Bottani, J. Tascón (Eds.), *Adsorption by Carbons*, Elsevier Science, p. 301-327, 2008.

BREZOIU, A.M. et al. Polyphenols extract from grape pomace. Characterization and valorisation through encapsulation into mesoporous silica-type matrices. **Food and Chemical Toxicology**, v. 133, 2019.

CAO, X. et al. Dairy-manure derived biochar effectively sorbs lead and atrazine. **Environmental Science & Technology**, v. 43, p. 3285-3291, 2009.

CAO, X. et al. Simultaneous immobilization of lead and atrazine in contaminated soils using dairy-manure biochar, **Environmental Science & Technology**, v. 45, p. 4884-4889, 2011.

CAO, X.; HARRIS, W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5222-5228, 2010.

CASAZZA, A.A. et al. Pyrolysis of grape marc before and after the recovery of polyphenol fraction. **Fuel Processing Technology**, v. 153, p. 121-128, 2016.

CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 2º edição ampliada. Engenho Editora Técnica, 2012.

CHEN, T. et al. Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 47-54, 2014.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 1989. Resolução CONAMA nº 357/2005 - **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, Brasil.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 1989. Resolução CONAMA nº 420/2009 - **Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas**. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, Brasil.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. 1989. Resolução CONAMA nº 430/2011 - **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, Brasil.

CRINI, G.; BADOT, P.M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recente literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 399-447, 2008.

D. L. ROSSATO, D.L. et al. Highly efficient adsorption performance of a novel magnetic geopolymer/Fe₃O₄ composite towards removal of aqueous acid green 16 dye. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 2020.

DĄBROWSKI, A. Adsorption from theory to practice, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.

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

DIL, E.A. et al. Efficient adsorption of azure B onto CNTs/Zn:ZnO@Ni₂P-NCs from aqueous solution in the presence of ultrasound wave based on multivariate optimization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 74, p. 55-62, 2019.

DOS SANTOS, D.C. et al. Application of carbon composite adsorbents prepared from coffee waste and clay for the removal of reactive dyes from aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, p. 924-938, 2015.

DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 164-170, 2011.

DOU, S. et al. Fish scale-based biochar with defined pore size and ultrahigh specific surface area for highly efficient adsorption of ciprofloxacin. **Chemosphere**, v. 287, parte 1, 2022.

FAN, X. et al. Production of nano bacterial cellulose from beverage industrial waste of citrus peel and pomace using komagataeibacter xylinus. **Carbohydrate polymers**, v. 151, p. 1068-1072, 2016.

FARHAN, T.A et al. Optimisation of nickel (II) adsorption using thermally treated rice husk, **International Journal of Applied Environmental Sciences**, v. 11, p. 717-730, 2016.

FERRARI, V. et al. Chemical evaluation of by-products of the grape industry as potential agricultural fertilizers. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 297-306, 2019.

FRANCISKI, M.A. et al. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630-638, 2018.

FRANCO, D.S.P. **Modificações na Casca de arroz para adsorção de azul de metileno em batelada e leito fixo**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2016.

GEANKOPLIS, C. **Transport processes and unit operations**. 4^a ed., New York, PTR Prentice Hall, p. 1026, 1993.

GEORGIEVA, V.G; GONSALVES, L.; TAVLIEVA, M.P. Thermodynamics and kinetics of the removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biochar adsorbent made from agro-waste walnut shells, **Journal of Molecular Liquids**, v. 312, 2020.

GEORGIN, J. et al. Development of highly porous activated carbon from Jacaranda mimosifolia seed pods for remarkable removal of aqueous-phase ketoprofen. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021.

GILES, C.H., et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973-3993, 1960.

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, part 1, p. 1393-1414, 2018.

GOPE, M.; SAHA, R. Removal of heavy metals from industrial effluents by using biochar, Intelligent **Environmental Data Monitoring for Pollution Management**, p. 25-48, 2021.

GUL, E. et al. Production and use of biochar from lignin and lignin-rich residues (such as digestate and olive stones) for wastewater treatment. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 158, n° 105263, 2021.

GUPTA, M. et al. Use of biomass-derived biochar in wastewater treatment and power production: A promising solution for a sustainable environment. **Science of The Total Environment**, v. 825, n° 153892, 2022.

HAMDAOUI, O. Removal of copper (II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed-bed columns: Modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 737-746, 2009.

HASAR, H. Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk, **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 49-57, 2003.

HELBIG, W.A. Activated carbon. **Journal of Chemical Education**, v. 23, p. 98, 1946.

JAGADEESH, N. SUNDARAM, B. Adsorption of Pollutants from Wastewater by Biochar: A Review, **Journal of Hazardous Materials Advances**, v. 9, n° 100226, 2023.

JARONIEC, M. Adsorbents: Fundamentals and Applications By Ralph T. Yang (University of Michigan). Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 12059-12059, 2003.

JIANG, K. et al. Adsorption of Pb(II) and Zn(II) ions on humus-like substances modified montmorillonite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 631, 2021.

JIN, J. et al. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p.417-426, 2016.

KAMARZAMANN, F.F. et al. Hydroxyapatite/Dolomite alkaline activated material reaction in the formation of low temperature sintered ceramic as adsorbent materials, **Construction and Building Materials**, v. 349, n° 128603, 2022.

KAYALVIZHI, K. et al. Adsorption of copper and nickel by using sawdust chitosan nanocomposite beads A kinetic and thermodynamic study. **Environmental Research**, v. 203, 2022.

KLEINUBING, S.J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilólita em coluna de leito fixo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, SP. 2006.

KOLASINSKI, K.K.; KOLASINSKI, K.W. **Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience**, John Wiley & Sons, 2012.

KONG, H. et al. Cosorption of phenanthrene and mercury(II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, p. 12116-12123, 2011.

KRISHNAN, K.A; SREEJALEKSHMI, K.G; BAIJU, R.S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith, **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10239-10247, 2011.

LAGERGREN, S. **About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance**, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, v. 24, p. 1-39, 1898.

LAM, S.S. et al. Pyrolysis production of fruit peel biochar for potential use in treatment of palm oil mill effluent, **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 400-408, 2018.

LEIMKUEHLER, E.P., SUPPES, G.J. **Production, Characterization, and Applications of Activated Carbon**. University of Missouri-Columbia, 2010.

LI, Y.; ZHANG, J.; LIU, H. In-situ modification of activated carbon with ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt during phosphoric acid activation for enhancement of nickel removal, **Powder Technology**, v. 325, p. 113-120, 2018.

LI, Z-Y. et al. Green and efficient *in-situ* biosynthesis of antioxidant and antibacterial bacterial cellulose using wine pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, part B, p. 2183-2191, 2021.

LIMA, E.C et al. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption, **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425-434, 2019.

LIU, Z. et al. Characteristics and applications of biochars derived from wastewater solids. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 650-664, 2018.

MADDODI, S.A. et al. Isotherm and computational fluid dynamics analysis of nickel ion adsorption from aqueous solution using activated carbon, **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 32, p. 5-12, 2020.

MAO, G. et al. Technology status and trends of industrial wastewater treatment: A patent analysis, **Chemosphere**, v. 288, n° 132483, 2022.

McCABE, W.L. M.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**: Edigrafos, S.A. Spain, 1998.

MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5A a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal De Santa Catarina, SC, 2009.

METCALF, L.; EDDY, H.P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Brasil: McGraw Hill, 2016.

MULINARI, D.R. et al. Preparation and properties of HDPE/sugarcane bagasse cellulose composites obtained for thermokinetic mixer. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, p. 317-321, 2009.

NETTO, M.S. et al. Preparation of a novel magnetic geopolymer/zero-valent iron composite with remarkable adsorption performance towards aqueous Acid Red 97. **Chemical Engineering Communications**, v. 207, p. 1048-1061, 2019.

ONCEL, M.S. et al. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 989-995, 2013.

PENG, L.; BARTZAS, G. Editorial overview: Heavy metals and metalloids: A serious threat to environment and human health, **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 23, 2021.

PERES, E.C. et al. Treatment of leachates containing cobalt by adsorption on *Spirulina* sp. and activated charcoal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 677-685, 2018.

PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em coluna de leito fixo**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, SC, 2003.

PICCIN, J.S. et al. Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 183, p. 30-38, 2012.

PIGATTO, R.S. et al. An eco-friendly and low-cost strategy for groundwater defluorination: adsorption of fluoride onto calcinated sludge. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 2020.

RAJAPAKSHA, A.U. et al. Pyrolysis condition affected sulfamethazine sorption by tea waste biochars. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 303-308, 2014.

RASHAD, M.; SELIM, E.M.; ASSAAD, F.F. Removal of some environmental pollutants from aqueous solutions by Linde zeolite: adsorption and kinetic study. **Advances in Environmental Biology**, v. 6, p. 1716-1724, 2012.

RATAN, S. et al. The removal of nickel from waste water by modified coconut coir pith. **Chemical Sciences Journal**, v. 7, p. 1-6, 2016.

RATHI, B.S; KUMAR, P.S. Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater, **Environmental Pollution**, v. 280, 2021.

RIANI, J.C. **Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, 2008.

RIVERA, J.L.; REYES-CARRILLO, T. A life cycle assessment framework for the evaluation of automobile paint shops. **Journal of Cleaner Production**, v. 115, p. 75-87, 2016.

RODRIGUES, A.E. et al. Processos de adsorção em leito fixo: fundamentos. In: REINOSO, F.R. (Comp.). **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. Madrid: CYTED, 2004. Cap.1, p. 1-14.

ROSA, S.M.C. et al. Non-Synergistic UV-A Photocatalytic Degradation of Estrogens by Nano-TiO₂ Supported on Activated Carbon. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, 2017.

S.F. LÜTKE, S.F. et al. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

SAHOO, T.R; PRELOT, B. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology - **Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants**, p. 161-222, 2020.

SALIHOGU, G.; SALIHOGU, N.K. A review on paint sludge from automotive industries: generation, characteristics and management. **Journal of Environmental Management**, v. 169, p. 223-235, 2016.

SAMRANE, K.; BOUHAOUSS, A. Experimental tests of cadmium and trace metals adsorption on natural clays and activated carbon from wet phosphoric acid, **Inorganic Chemistry Communications**, v. 144, 2022.

- SARDELLA, F. et al. Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, 2015.
- SAXENA, A. et al. Adsorption of heavy metals from wastewater using agricultural– industrial wastes as biosorbents, *Water Science*, v. 31, p. 189-197, 2017.
- SESSAREGO, S. et al. Phosphonium-enhanced chitosan for Cr(VI) adsorption in wastewater treatment, **Carbohydrate Polymers**, v. 211, p. 249–256, 2019.
- SHAMSIJAZEYI, H.; KAGHAZCHI, T. Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 16, n. 5, p. 852-858, 2010.
- SHAO, L. et al. Facile synthesis, characterization of a MnFe₂O₄/activated carbon magnetic composite and its effectiveness in tetracycline removal. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, p. 16-24, 2012.
- SILVA, N.F. et al. Composite carbon materials from winery composted waste for the treatment of effluents contaminated with ketoprofen and 2-nitrophenol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 2021
- SING, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.
- SINGH, S.R.; SINGH, A.P. Adsorption of heavy metals from waste waters using waste biomass, **International Journal of Engineering and Technical Research**, v. 6, p. 423-428, 2017.
- SKODRAS. G., et al. Kinetic studies of elemental mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. **Journal Hazardous Materials**, v. 158, p. 1-13, 2008.
- SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M.P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - a review, **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6017-6027, 2008.
- SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Chemical Engineering Monographs. Elsevier, Kodansha, Tokyo, 1990.
- TANG, S.H; ZAINI, M.A.A. Development of activated carbon pellets using a facile low-cost binder for effective malachite green dye removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 253, 2020.
- TAREQ, R.; AKTER, N.; AZAM, MD. S. - Biochars and Biochar Composites: Low-Cost Adsorbents for Environmental Remediation, **Biochar from Biomass and Waste**, p. 169-209, 2019.

THOMAS, H.C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, p. 1466–1664, 1944.

UCHIMIYA, M. et al. Immobilization of heavy metal ions (CuII, CdII, NiII, and PbII) by broiler litter-derived biochars in water and soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 5538-5544, 2010.

VALDMAN, E. et al. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.*, **Process Biochemistry**, v. 36, p. 869-873, 2001.

VON SPERLING, M., **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Volume 1. 4^o edição. Editora UFMG. Belo Horizonte, MG, 2014

WAHAAB, R.A. Assessment of automobile industry wastewater treatment units. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 66, p. 770-776, 2001.

WANG, L.K. et al. **Chemical precipitation** Physicochemical Treatment Processes, v. 3, Humana Press, New Jersey, p. 141-198, 2004.

XAVIER, A.L.P. **Modelagem e otimização da adsorção de metais tóxicos em coluna de leito-fixado utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente como adsorvente**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Núcleo de Pesquisas e Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Ouro Preto, MG, 2018.

YAN, Y. et al. Dynamic modeling of biogas upgrading in hollow fiber membrane contactors, **Energy & Fuels**, v. 28, p. 5745-5755, 2014.

YANG, R.T. **Zeolites and molecular sieves. Adsorbents: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, Inc, 2003.

ZEN, B.P. **Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, RS, 2016.

ZHOU, G. et al. Rapid and efficient treatment of wastewater with high-concentration heavy metals using a new type of hydrogel-based adsorption process, **Bioresource Technology**, v. 219, p. 451 – 457, 2016.