

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO MAR
BACHARELADO INTERDISCIPLINAR EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO MAR

GERSON ROBERTO DE SOUZA JUNIOR

**AVALIAÇÃO DO USO DE CASCAS DE AMENDOIM NA ADSORÇÃO DE COBRE
EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Santos – SP
2022

GERSON ROBERTO DE SOUZA JUNIOR

**AVALIAÇÃO DA DO USO DE CASCAS DE AMENDOIM NA ADSORÇÃO DE
COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em Ciência e
Tecnologia do Mar pela Universidade Federal
de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Magno José Alves.

Santos – SP
2022

Ficha catalográfica elaborada por sistema automatizado
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

G382a Roberto de Souza Junior, Gerson .
AVALIAÇÃO DO USO DE CASCAS DE AMENDOIM NA
ADSORÇÃO DE COBRE EM SOLUÇÃO AQUOSA . / Gerson
Roberto de Souza Junior; Orientador Magno José
Alves; Coorientador . -- Santos, 2022.
54 p. ; 30cm

TCC (Graduação - Bacharelado Interdisciplinar em
Ciências e Tecnologia do Mar) -- Instituto do Mar,
Universidade Federal de São Paulo, 2022.

1. Adsorção. 2. Cobre. 3. Casca de Amendoim. 4.
Efluentes. I. José Alves, Magno , Orient. II. Título.

CDD 551.46

“Se a educação sozinha não transforma a sociedade,
sem ela tampouco a sociedade muda.”
(Paulo Freire)

AGRADECIMENTOS

A UNIFESP por toda a estrutura para a minha formação.

Aos professores do Departamento de Ciências do Mar (DCMar) da Unifesp da Baixada Santista, por todo o conhecimento que me transmitiram, o que me ajudou muito a ter dedicação na vida acadêmica.

Ao Prof. Dr. Magno José Alves, por todos os ensinamentos, auxílio em experimentos e orientação.

A Luiza dos Santos Amâncio por todo o apoio e conhecimento transmitido no laboratório.

A minha família, principalmente à minha mãe Gina de Mari. Obrigado por todo o apoio e carinho!

Aos meus amigos que levarei para toda a vida Luiz Henrique, Rodrigo Aparecido, Matheus Oliveira, Wagner Quarti, Paulo Mena.

A Dayse Evellyn pelo apoio.

Aos queridos amigos da graduação João, Wanessa, Carol e Lara. Compartilhamos três anos do BICT-Mar com muita garra, estudo e união.

A todas as pessoas que contribuíram para minha formação, muito obrigado. Vocês me fazem acreditar no poder transformador que a educação tem sobre a sociedade.

RESUMO

Pelo menos 125 milhões de pessoas no mundo têm a saúde comprometida pela poluição, sendo a maior parte oriundos de efluentes da atividade industrial. Substâncias como o cobre, usado por exemplo na produção de equipamentos eletrônicos, tem normalmente o seu descarte, como resíduos industriais, em corpos d'água próximos. A presença de metais nos efluentes líquidos tem sido de grande preocupação devido à sua toxicidade e suas características de natureza não biodegradável. Dentre os tratamentos para remoção desses poluentes, o processo de adsorção se apresenta como uma alternativa interessante, e a preparação de adsorventes a partir de resíduos agroindustriais vem sendo incentivada visando a redução destes resíduos mediante a utilização da biomassa para outros fins. Desta forma, o presente estudo teve como objetivo avaliar a adsorção de cobre em efluentes a partir da casca de amendoim, através da influência da relação massa de adsorvente no volume de efluente. As análises do teor de cobre no efluente foram obtidas utilizando o princípio da Espectroscopia por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total – TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy). Para a avaliação do desempenho da casca de amendoim como material adsorvente, utilizou-se 50 ml de solução aquosa na concentração 100 mg L^{-1} de cobre, o sistema ficou sob agitação de 150 rpm por 4h. Os modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram bons ajustes aos dados experimentais ($R^2 > 0,85$), não ocorrendo predileção de um modelo em detrimento do outro e indicaram que o processo é controlado pela taxa de adsorção do soluto na superfície do adsorvente, dependendo das interações físico-químicas entre o adsorvato e os sítios ativos livres. No estudo cinético, o modelo de Pseudo-Segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais (R^2 de 0,968) indicando uma elevada taxa de adsorção inicial. Aos 5 minutos já foi possível obter 90% de remoção. A rápida adsorção pode ser atribuída à disponibilidade de muitos sítios disponíveis na casca de amendoim *in natura* no estágio inicial da adsorção. Tais resultados demonstraram o potencial adsorativo da casca de amendoim, resíduo agroindustrial, compatibilizando questões ambientais de poluição e evitando o acúmulo desse resíduo no meio ambiente.

Palavras-chave: adsorção, cobre, casca de amendoim, efluentes.

ABSTRACT

At least 125 millions of people in the world has the health compromised by the toxic pollution, most of them coming from effluents of industrial activity. Substances such as copper, used for example in the production of electronic equipment, are normally disposed of, such as industrial waste, in nearby bodies of water. The presence of metals on liquids effluents has been worrying due to its toxicity and non-biodegradable nature characteristics. Among the treatments to remove these pollutants, the sorbent process presents itself as an alternative, and the preparation of adsorbents from agribusiness wastes has been being encouraged aiming the decrease of these wastes through the operation of the biomass with other purposes. Therefore, the present paper aimed to evaluate the adsorption of copper in effluents from peanut hulls, through the influence of the adsorbent mass ratio in the effluent volume. The analyzes of the copper content in the effluent were obtained using the principle of Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy – TXRF. To evaluate the performance of peanut husks as an adsorbent material, 50 ml of aqueous solution in the concentration 100 mg L^{-1} of copper were used, the system was stirred at 150 rpm for 4 hours. The Langmuir and Freundlich models showed good adjustments to the experimental data ($R^2 > 0,85$), with no predilection of one model over the other and indicated that the process is controlled by the rate of adsorption of the solute on the surface of the adsorbent, depending on the physicochemical interactions between the adsorbate and the free active sites. In the kinetic study, the Pseudo-Second Order model was the one that best fitted the experimental data (R^2 of 0,968) indicating a high initial adsorption rate. At 5 minutes it was already possible to obtain 90% removal. The rapid (quick) adsorption can be attributed to the availability of many available sites on *in natura* peanut shells at the initial stage of adsorption. Such results demonstrated the adsorptive potential of peanut husks, an agrobusiness waste, making environmental issues of pollution compatible and preventing the accumulation of this waste in the environment.

Keywords: adsorption, copper, peanut hulls, effluents.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVO GERAL.....	11
2.1. Objetivos Específicos	11
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
3.1 Reaproveitamento sustentável dos resíduos agrícolas.....	12
3.2 Amendoim (<i>Arachishypogaea L.</i>)	13
3.3 Metais	18
3.3.1 Cobre	18
3.4 Adsorção.....	20
3.4.1 Biossorção	21
3.5 Adsorvente.....	21
3.5.1 Biossorventes.....	22
3.6 Isotermas de adsorção.....	22
3.7 Cinética dos processos de adsorção.....	25
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Preparação do adsorvente	28
4.2 Preparação do adsorvato.....	28
4.3 Experimentos	29
4.3.1 Procedimento experimental dos ensaios de purificação por adsorventes em batelada	29
4.3.2 Caracterização do efluente.....	29
4.3.3 Cálculo da quantidade de contaminante adsorvida.....	30
4.3.4 Cinéticas de adsorção em batelada	30
4.3.5 Isotermas de adsorção.....	31
4.3.6 Cálculo do percentual de remoção (%Er).....	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 Avaliação do ensaio de referência	33
5.2 Isotermas de adsorção de cobre na casca de amendoim.....	34
5.3 Cinética de adsorção de cobre em casca de amendoim.....	37
6. CONCLUSÃO.....	40
7. REFERÊNCIAS	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente

EDR – Escritório de Desenvolvimento Rural

m/V - Relação massa de adsorvente por volume de solução

OMS – Organização Mundial da Saúde

TXRF - Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Reação de desproporcionamento de íons Cu^+	19
Equação 2 - Reação do cobre com oxigênio mediante aquecimento	19
Equação 3 - Quantidade de contaminante adsorvida por massa de adsorvente	30
Equação 4 - Modelo de Pseudo-Primeira Ordem	30
Equação 5 - Modelo de Pseudo-Segunda Ordem	30
Equação 6 - Isotermas de Langmuir	31
Equação 7 - Isotermas de Freundlich	31
Equação 8 - Fator de separação	31
Equação 9 - Percentual de remoção ($\%E_r$)	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Amendoim (<i>Arachishypogaea L.</i>)	14
Figura 2 - Composição química estrutural da celulose.....	16
Figura 3 - Composição química estrutural da hemicelulose.....	17
Figura 4 - Composição química estrutural da lignina.....	17
Figura 5 - Classificação isotérmica no sistema sólido/líquido	23
Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção.....	26
Figura 7 - Gráfico da influência da carga de adsorvente	34
Figura 8 - Isoterma de adsorção para Cu^{2+}	35
Figura 9 - Influência do tempo de adsorção na remoção de cobre pela casca de amendoim ...	37
Figura 10 - Evolução dos modelos cinéticos de adsorção da Casca de Amendoim para Cu^{+2}	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produtos agrícolas e respectivos resíduos	12
Tabela 2 - Produtos agrícolas e quantidade de resíduos gerados.	13
Tabela 3 - Safra de amendoim total – estimativa de janeiro/2021	15
Tabela 4 - Percentual de compostos lignocelulósicos da casca de amendoim	16
Tabela 5 - Ingestão diária recomendada de cobre	20
Tabela 6 - Ensaio de referência	33
Tabela 7 - Condições iniciais e padronizadas.....	33
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos Langmuir e Freundlich obtidos a partir do ajuste aos dados experimentais do equilíbrio para Cu^{2+}	35
Tabela 9 - Parâmetros dos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidos a partir do ajuste aos dados experimentais para Cu^{2+}	39

1. INTRODUÇÃO

Em todo o mundo a poluição hídrica é considerada um problema ambiental de grande relevância para a sociedade moderna, levando em conta que a água é primordial aos seres vivos e essencial para a sobrevivência. O aumento das atividades industriais apresenta importante influência no desenvolvimento da economia mundial, entretanto, esse crescimento leva a um aumento considerável da poluição ambiental, principalmente, devido ao descarte de resíduos tóxicos e perigosos em corpos hídricos (BHARAGAVA; SAXENA, 2020; GAYATHRI; GOPINATH; KUMAR, 2021; LI et al. 2019). Dentre as atividades industriais que possuem um grande potencial poluente, o setor têxtil destaca-se em função de ser o segundo setor que mais consome água e que emite até 10% dos gases estufa do planeta, além do extenso parque industrial que gera grandes volumes de efluentes, produzindo cerca de 20% das águas residuais de composição extremamente heterogênea. Tais efluentes, quando não são corretamente tratados e descartados aos recursos hídricos, podem causar sérios impactos ambientais (HOLAIL; SHEETA; KABBANIB, 2014; FUJITA 2015).

Entre os contaminantes industriais, os metais destacam-se devido a sua elevada toxicidade, a qual acarreta diversos malefícios aos seres humanos e ao meio ambiente. (HOLAIL; SHEETA; KABBANIB, 2014). Pelo menos 125 milhões de pessoas no mundo têm a saúde comprometida pela poluição tóxica, sendo a maior parte oriundos de efluentes da atividade industrial. A OMS estimou que as exposições ambientais contribuem com 19% da incidência de câncer em todo o mundo (MILLS-KNAPP; TRAORE; ERICSON; KEITH; HANRAHAN; CARAVANOS, 2012).

Os metais podem ser classificados como essenciais, micro contaminantes ambientais e simultâneos com relação às funções biológicas desempenhadas. Primeiramente, os metais essenciais executam um papel importante na vida dos organismos quando estão presentes em concentrações adequadas. Em contrapartida, os metais contaminantes são geralmente tóxicos, não são metabolicamente degradáveis e, portanto, acumulam-se nos tecidos dos seres vivos, causando graves problemas de saúde (BRUINS; KAPIL; OEHME, 2000). A presença de metais nos efluentes líquidos da atividade industrial tem sido uma preocupação constante devido à sua toxicidade ambiental e sua natureza não biodegradável.

Esses elementos químicos são utilizados em uma ampla variedade de indústrias, como a automobilística, eletrônicos e comunicações, sendo o cobre utilizado em abundância por ser um excelente condutor de eletricidade e calor (ANDRADE, 1997; GUPTA, 2003). Substâncias como o cobre, tem o descarte de seus resíduos industriais geralmente em corpos d'água

próximos. A estimativa é de que mais de 75.000 toneladas de cobre sejam liberadas para a atmosfera todo ano, das quais 25% decorrem de fontes naturais e o restante é decorrente das atividades humanas. Dentre as fontes antropogênicas que incluem o cobre pode-se citar, por exemplo a emissão pelas atividades de mineração e fundição, por conta da queima de carvão como fonte de energia, e os incineradores de resíduos municipais. Outras fontes comuns de uso deste metal são como agente antiaderente em pinturas, na agricultura em fertilizantes, defensivos e como suplemento alimentar (PELOZATO, 2008).

A principal forma de ingresso de cobre no organismo é a via oral. A variação da ingestão da concentração de cobre depende da quantidade ingerida através da alimentação e da água consumida. Em áreas onde a tubulação não é de cobre, a ingestão diária raramente excede 0,1 mg por dia. Sendo as demais vias como pulmonares ou dérmicas irrelevantes (WHO, 1998). Alguns efeitos nocivos que podem ocorrer aos seres humanos após exposição à doses do metal por tempo prolongado se destacam o vômito, diarreia, dano renal e hepático, aumento da pressão sanguínea e frequência respiratória (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

Os métodos de tratamentos desses efluentes, são diversas vezes dispendiosos e, em geral, produzem novos resíduos sem potencial de reaproveitamento, assim, não resolvem o problema definitivamente (KUNZ et al, 2002). Dessa maneira, busca-se o desenvolvimento de processos que sejam mais eficientes, e que, ao mesmo tempo, possam agregar valores aos resíduos emitindo a menor quantidade de poluentes.

A adsorção é um fenômeno físico-químico de adesão de moléculas ou íons que ficam retidos na superfície de um sólido, observado quando há um processo de transferência de massa, em que se estuda a habilidade de certos sólidos em manter retidos na sua superfície partículas existentes em fluidos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (RUTHVEN, 1984).

Quando a adsorção é feita em superfícies de materiais biológicos por meio de interações físico-químicas entre os íons denomina-se bioadsorção. A bioadsorção é um dos métodos mais utilizados para tratamentos de águas e efluentes, em decorrência de características como o preço reduzido do material e alta eficiência, sendo empregada nas indústrias a fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente, tendo importância como um processo de separação e purificação dos efluentes industriais. A bioadsorção tem sido objeto de intensa pesquisa desde o início do século passado, com importância técnica e biológica, além de aplicações práticas na indústria e proteção ambiental (COONEY, 1999; MCKAY, 1996).

Desta forma, diante dos malefícios da poluição do descarte irregular de cobre em recursos hídricos aliada a preocupação constante, do ponto de vista econômico e ambiental, em

se reutilizar os resíduos da casca de amendoim gerados a partir dos processos produtivos assim gerando novos produtos com agregação de valores, a proposta do presente trabalho foi utilizar cascas de amendoim para produção de biossorventes e avaliar sua eficiência na remoção de cobre em meio aquoso, de maneira a evitar a contaminação dos corpos d'água e seus impactos na biota.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a remoção de íons de cobre (Cu^{+2}) de um efluente, com a utilização casca de amendoim *in natura* como adsorvente.

2.1. Objetivos Específicos

- I) Avaliar o desempenho da casca de amendoim como adsorvente para o cobre em processos de batelada;
- II) Realizar o estudo de cinéticas e isotermas de adsorção;
- III) Avaliar as características dos produtos finais obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Reaproveitamento sustentável dos resíduos agrícolas

Os resíduos rurais incluem todos os tipos de resíduos gerados nas atividades produtivas no meio rural, sejam eles resíduos pecuários, agrícolas ou florestais. Resíduos agrícolas são aqueles produzidos no campo a partir da colheita de produtos agrícolas, como palha, raízes, caules, casca, sementes, entre outros. A maior parte desses resíduos permanece nas terras cultivadas, desempenhando um papel de proteção ao solo ou como "adubo" (BARBOSA et al., 2011). Na Tabela 1 estão destacados os produtos e o resíduos gerados de algumas culturas da agricultura brasileira.

Tabela 1 - Produtos agrícolas e respectivos resíduos

Produto	Resíduos
Cana-de-açúcar	Palha, bagaço e ponteira
Café	Folhas, galhos, cascas e borra da extração
Trigo	Caule e Folhas
Coco	Casca (mesocarpo), Cacho/Engaço
Feijão	Palhada e Vagem
Castanha-do-Pará	Cascas, Ouriço
Amendoim	Cascas

Fonte: adaptado de DIAS (2012)

Sendo uma das atividades sociais, econômicas e humanas mais importantes da sociedade, a produção agrícola visa a produção de alimentos, fibras e bioenergia. Para entender a escala de tais atividades, dados recentes estimam que a produção agrícola mundial é de cerca de 7,26 Gt, e o resíduo seco da biomassa vegetal chega a 140 Gt (VAZ JUNIOR, 2020). Uma quantidade tão grande de resíduos pode se tornar um sério problema ambiental.

Se esses resíduos não forem utilizados para agregar valores, podem aumentar o potencial de poluição associada à disposição inadequada e, além de contaminar o solo e os corpos hídricos, podem causar sérios problemas de saúde pública (ROSA, 2011).

No caso especificamente do Brasil, mesmo que as pesquisas sobre reaproveitamento de resíduos industriais agrícolas tenham avançado, a biomassa residual produzida pelas atividades agrícolas ainda é subutilizada e, por muitas vezes, descartada para decomposição natural, o que gera alguns ônus ambientais, como a produção de dióxido de carbono e metano (DIAS et al, 2012).

Visto que foi produzido aproximadamente 596,9 mil toneladas de amendoim na safra de 2019/2020, o grão está entre as culturas que mais produzem resíduos na agricultura brasileira (CONAB, 2022). Na Tabela 2 estão destacados os valores referentes à geração de resíduos de algumas culturas da agricultura brasileira.

Tabela 2 - Produtos agrícolas e quantidade de resíduos gerados.

Produto	Geração de resíduo no ano de 2010 (t)
Cana-de-açúcar	166.776
Café	2.688
Trigo	8.639
Coco verde	481
Feijão	1.674
Castanha-do-Pará	56.500
Amendoim	78.437

Fonte: adaptado de DIAS (2012)

Neste contexto, utilizar o resíduo, casca de amendoim, para obter um material de alta área superficial para o processo de adsorção é uma escolha interessante.

3.2 Amendoim (*Arachishypogaea L.*)

O amendoim (*Arachishypogaea L.*) é uma planta herbácea da família Fabaceae, contém caule pequeno e folhas amareladas compostas e pinadas, contendo quatro folíolos obovados e intercaladas. Possui abundante indumento, raiz reta, medindo entre 30 à 50 cm de profundidade. Sendo uma leguminosa com processo de frutificação especial, denominado geocarpia, em que a flor aérea, após ser fecundada, penetra no solo, e com a ajuda de uma estrutura denominada ginóforo produz um fruto subterrâneo, onde os legumes se desenvolvem (SANTOS, 1993). De acordo com a variedade ou tipo de nutrição, eles são agrupados em números variáveis ao longo dos ramos principais ou secundários. As sementes são compostas por óleo, proteína, vitaminas (E, B) e minerais e possuem alto valor nutritivo com sabor agradável (GONÇALVES et al, 2004). A Figura 1 apresenta um cultivo de amendoim.

Figura 1 - Amendoim (*Arachishypogaea L.*)

Fonte: Minhas Plantas (2021)

Atualmente, a estimativa para cultura do amendoim representa cerca de 186,1 mil hectares plantados no Brasil, demonstrando um aumento de 11% em relação ao ano anterior. A estimativa da produção de amendoim no Brasil, para dez./2021 foi de 676,9 mil toneladas, um incremento de 11,81% em relação ao montante do ano anterior. E a produtividade de 3.637 kg ha⁻¹, representou um aumento de 0,9%, também em comparação aos dados de 2020 (CONAB, 2022).

Esse aumento está relacionado, principalmente, em áreas de renovação de lavouras de cana-de-açúcar como as regiões de Tupã, de Assis e Barretos (DIAS, 2012). Os Escritórios de Desenvolvimento Rural (EDRs) com maior produção em São Paulo são: Tupã (14,93%), Presidente Prudente (14,71%), Jaboticabal (12,85%), Marília (12,35%) e Assis (7,23%). Os estados com maior produção de amendoim no Brasil são Minas Gerais, Paraná, Rio Grande do Sul e São Paulo. São Paulo representa a maior parte da produção, sendo superior a 500 mil toneladas, respondendo por quase 90% da produção total do país e abriga parte importante dos demais elos da cadeia (CONAB, 2022). A Tabela 3 apresenta a safra de amendoim por estado.

Tabela 3 - Safra de amendoim total – estimativa de janeiro/2021

Estado	Área (mil ha)	Produção (mil t)	Produtividade (Kg ha⁻¹)
São Paulo	153,3	561,6	3.663
Minas Gerais	2,1	7,7	3.659
Rio Grande do Sul	3,4	11,4	3.365
Paraná	2,3	6,1	2.631

Fonte: adaptado CONAB (2022)

O plantio geralmente é feito em duas épocas: a primeira chamada de safra das águas inicia-se em setembro/outubro e, a segunda chamada de safra da seca, ocorrendo no final de janeiro a fevereiro (MARTINS, 2020).

Em sua maioria, a produção do amendoim está relacionada à indústria sucroalcooleira localizada ao norte do estado de São Paulo. A região da Alta Mogiana apresenta maior volume de produção na safra (setembro a abril), no período da safra das águas, em que o amendoim é utilizado como cultura de renovação de canaviais, proporcionando renovação de pastagens, proteção ao solo contra erosão hídrica, ajudando a diminuir às pragas nas áreas onde se é plantado e fornecendo nitrogênio residual, devido à propriedade de biofixação de nitrogênio do amendoim (CONAB, 2022).

Dentre as duas safras, mais de 95% do volume total de produção do amendoim é obtida na primeira safra no estado de São Paulo. Sendo a menor produção da segunda safra, sendo explicado pelas condições de calor e umidade requeridas pela cultura, as quais não são ideais em comparação com a cultivada nas águas, sendo responsável por aproximadamente 5% da produção total de amendoim, cultivado, predominantemente, na Alta Paulista (Tupã e Herculândia) (MARTINS, 2020; CONAB, 2022).

A casca do amendoim corresponde a 30% da produção do grão e atualmente seus principais usos são como combustível de caldeiras e ração para gado. As cascas de amendoim são consideradas um resíduo agroindustrial e são um recurso abundante e prontamente disponível. A palha deve permanecer no campo, pois, como a maioria das leguminosas, esta planta obtém parte de suas necessidades de nitrogênio por meio da biofixação (CONAB, 2012).

Resíduos sólidos de diferentes tipos da casca de amendoim são produzidos em todas as etapas, desde a colheita até ao blanchamento. Portanto, pode-se concluir que o aumento da produtividade do amendoim também é proporcional ao aumento da sua produção de resíduos. Assim, torna-se necessário pesquisas que proponham o aproveitamento dos resíduos sólidos do

amendoim, principalmente devido ao seu impacto no meio ambiente, nas populações, no rendimento financeiro do produtor e também na diminuição de custos para as empresas.

Dentre todos os subprodutos que são gerados do processamento industrial do amendoim, destaca-se a casca, por ser um material contendo fibras celulósicas fibrosas, rico em bioativos e disponível em grande quantidade (AZZINI et al, 1983). Sendo assim, a casca de amendoim possui maior percentual de carboidrato (49%) e de fibra (19%), das quais, 25% são compostas por fibras solúveis sendo caracterizadas quimicamente principalmente de três componentes: celulose, hemicelulose e lignina, como demonstrado na Tabela 4 (OLIVEIRA et al, 2010). A celulose adquire carga superficial catiônica e, portanto, pode ser usada no tratamento de águas residuais (KONGLIANG XIE et al., 2007).

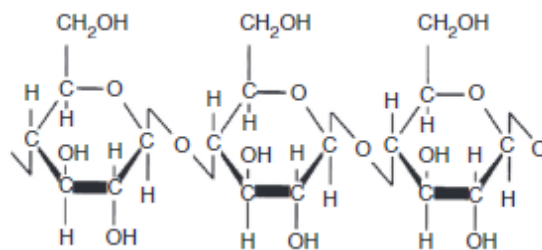
Tabela 4 - Percentual de compostos lignocelulósicos da casca de amendoim

Composto	Teor (% in natura)
Hemicelulose	5,8
Celulose	45,86
Lignina	37,31

Fonte: adaptado de Oliveira (2010).

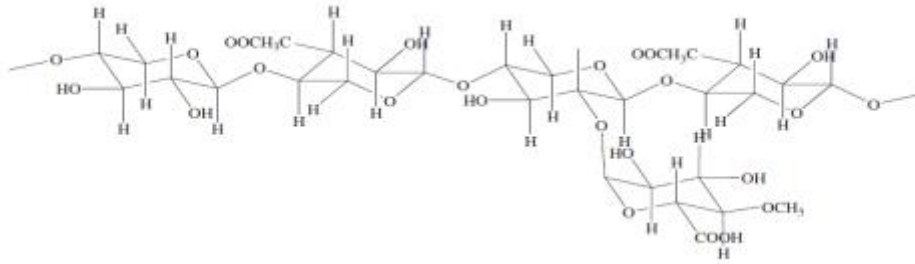
As estruturas químicas destes componentes (casca de *Arachishypogaea L.*) são apresentadas nas Figuras 2, 3 e 4, considerando o arranjo estrutural de cada uma delas.

Figura 2 - Composição química estrutural da celulose



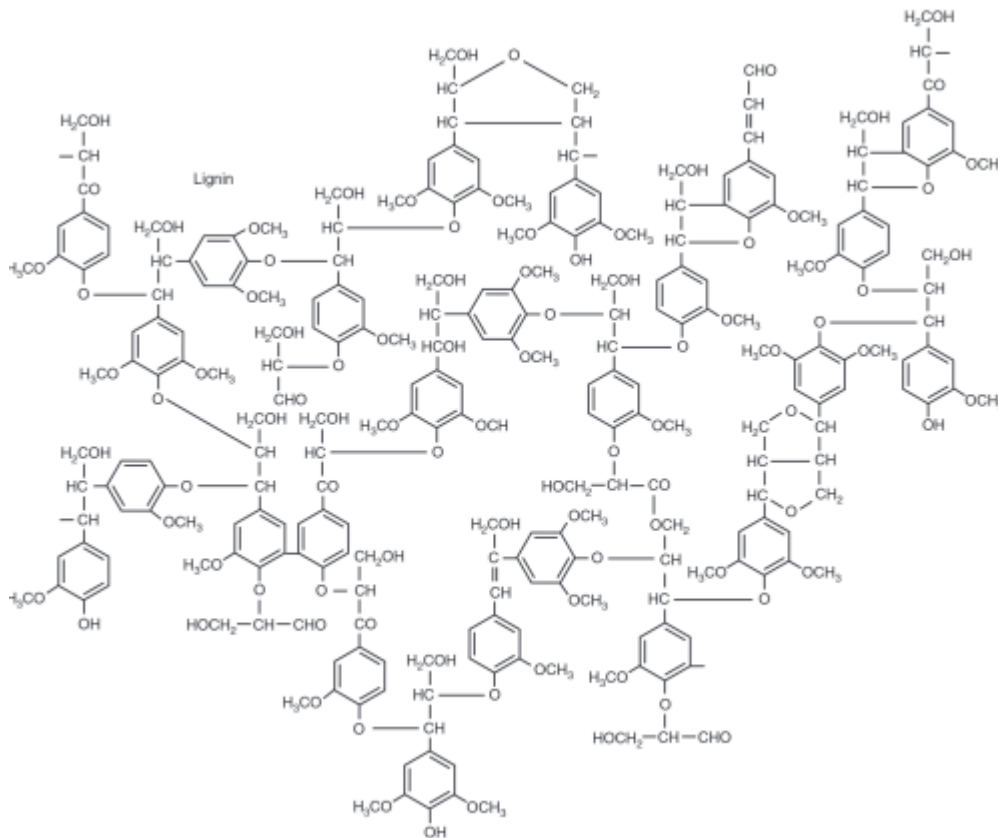
Fonte: Watkins, 2015.

Figura 3 - Composição química estrutural da hemicelulose



Fonte: Watkins, 2015.

Figura 4 - Composição química estrutural da lignina



Fonte: Watkins, 2015.

As moléculas de celulose são formadas e constituídas de microfibras cercadas por hemicelulose e lignina e através do entrelaçamento destas se forma a superfície da casca de amendoim. Assim, a parede celular da casca de amendoim vai apresentar estruturas contendo os grupos funcionais químicos para realizar o processo de adsorção. Vários poros são formados entre o entrelaçamento dos componentes da casca do amendoim, isso não garante uma grande área superficial ou um maior volume de microporos, mas sim uma espécie de macroporos, que tendem a auxiliar na adsorção em termos de interação física (MOREIRA, 2010).

Segundo (NGHA, 2008) os biossorventes como a casca de amendoim são materiais utilizados como adsorventes de origem vegetal que não requerem pré-tratamento, e que podem ser encontrados como resíduos industriais constituídos basicamente por macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose e proteínas. Estas moléculas apresentam contêm grupos funcionais como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas com sítios adsortivos, que são como capazes de adsorverem diferentes espécies químicas.

3.3 Metais

Os metais podem ser classificados como essenciais, micro contaminantes ambientais e simultâneos com relação às funções biológicas desempenhadas. Primeiramente, os metais essenciais executam um papel importante na vida dos organismos quando estão presentes em concentrações adequadas. Em contrapartida, os metais contaminantes são geralmente tóxicos, não são metabolicamente degradáveis e, portanto, acumulam-se nos tecidos dos seres vivos, causando graves problemas de saúde (BRUINS; KAPIL; OEHME, 2000). A presença de metais nos efluentes líquidos da atividade industrial tem sido uma preocupação constante devido à sua toxicidade ambiental e sua natureza não biodegradável.

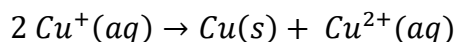
O Cádmi (Cd), o cobre (Cu), o mercúrio (Hg) e o níquel (Ni) estão entre os mais antigos metais causadores de contaminação ambiental e em determinadas aplicações industriais são encontrados conjuntamente (ZHAO; HE, 2014). Esses metais são utilizados em uma ampla variedade de indústrias como automobilística, de eletrônicos e de comunicação, sendo o cobre utilizado em abundância por ser um excelente condutor de eletricidade e calor (ANDRADE, 1997; GUPTA, 2003).

3.3.1 Cobre

O cobre é um elemento químico de símbolo Cu, é um metal dúctil e maleável pertencente ao grupo IB da tabela periódica, com número atômico 29, ponto de fusão de 1358 K e massa atômica $63,5 \text{ g mol}^{-1}$. Quanto aos isótopos naturais representa ^{63}Cu (69,15%) e ^{65}Cu (30,85%) (RODRIGUES, 2012).

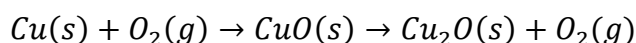
Os estados de oxidação +1 e +2 podem ser encontrados em solução aquosa, embora haja uma tendência do íon cobre +1 passar para +2, sendo uma reação de desproporcionamento. (Equação 1). Em geral, sais de cobre +1 não podem ser dissolvidos, são diamagnéticos e de cor branca, enquanto os de cobre +2 tendem a ser solúveis, paramagnéticos e coloridos (LEE, 2000). Essa relação pode ser expressa pela Equação 1:

Equação 1 - Reação de desproporcionamento de íons Cu^+



O cobre não é suscetível à oxidação por íons hidrogênio sob condições padrão e quando aquecido a altas temperaturas, reage com oxigênio, gerando óxido de cobre +1 e +2 (RODRIGUES, 2012). Como determina a Equação 2:

Equação 2 - Reação do cobre com oxigênio mediante aquecimento



O metal possui a cor marrom avermelhada e dentre suas propriedades pode-se destacar a elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade e baixa resistência à corrosão. Pode ser encontrado em compostos orgânicos e sais minerais, apresentando-se na natureza na forma elementar e metálica é encontrado principalmente nos minerais calcocita, calcopirita e malaquita (PELOZATO, 2008; PEDROSO E LIMA, 2001).

Atualmente, o cobre é extraído tanto por processos hidro metalúrgicos quanto piro metalúrgicos. O cobre é liberado no meio ambiente por operações de mineração, agricultura e manufatura e por meio de descargas de águas residuais em rios e lagos. O cobre também é liberado de fontes naturais, como vulcões, poeira levada pelo vento, vegetação em decomposição e incêndios florestais, porém em menores quantidades (RODRIGUES, 2012).

A estimativa é de que mais de 75.000 toneladas de cobre sejam liberadas para a atmosfera todo ano, das quais 25% decorrem de fontes naturais e o restante é decorrente das atividades humanas (PELOZATO, 2008). Porém de acordo com o estudo divulgado pela International Copper Study Group (ICSG), estima-se um aumento de aproximadamente 3,5% na produção mundial de cobre refinado até o final de 2021, representando um excedente de cerca de 80.000 toneladas para 2021 em relação ao ano anterior (ICSG, 2021). Vale ressaltar, que de acordo com a lista divulgada Division of Toxicology and Human Health Sciences (ATSDR) em 2019, o cobre ocupava o 120º lugar no ranking das substâncias de maior periculosidade em todo o mundo (ATSDR, 2019).

O cobre também pode ser encontrado nos efluentes das indústrias de refino de petróleo, fundição, processamento de metais e catálise química. Entre as fontes antrópicas em que o cobre aparece podemos citar ligas de aço, mineração metálica, galvanoplastia e lixiviados de aterro (MILLS-KNAPP; TRAORE; ERICSON; KEITH; HANRAHAN; CARAVANOS, 2012).

Embora o cobre seja essencial para o metabolismo dos seres vivos, seu excesso pode ser tóxico, entre os seus efeitos nocivos aos seres humanos se destacam danos reprodutivos,

cerebral e renal, cirrose hepática e anemia crônica e irritação do intestino (GAUTAM et al. 2014; SALMAN, ATHAR, FAROOQ, 2015). A Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde (ANVISA) estabeleceu a dose diária recomendada de cobre em 900 microgramas de cobre por dia para adultos como pode ser visto da Tabela 5; isso fornece cobre suficiente para manter a saúde (CETESB, 2012).

Tabela 5 - Ingestão diária recomendada de cobre

Unidade	Microgramas de cobre
0-6 meses	200
7-11 meses	220
1-3 Anos	340
4-10 Anos	440
Adultos	900
Gestante	1000
Lactantes	1300

Fonte: adaptado de Agência Nacional de Vigilância Sanitária (2005)

O cobre recebe destaque como metal prioritário devido ao seu potencial poluidor e sua crescente utilização e esgotamento no meio ambiente e conseqüente elevação no valor econômico, ocasionada pela escassez. A CETESB exige que os níveis de cobre na água potável sejam inferiores a 1,3 mg de cobre por litro de água potável e de 1,0 mg de cobre por litro em efluente. Níveis acima de 1 mg L⁻¹ causam manchas em louças sanitárias e acima de 2,5 mg L⁻¹ confere gosto amargo (CETESB, 2012).

Projeções em artigos indicam a necessidade de remoção desses metais de efluentes antes do seu descarte e a recuperação para reutilização na indústria (VOLESKY, 2001). Tecnologias de tratamento de efluente foram desenvolvidas para resolver esse problema, como precipitação, métodos eletroquímicos, troca iônica, coagulação, eletro diálise, eletro catálise, processo de separação por membrana e a usada nesse trabalho a adsorção, que tem sido um dos métodos mais empregados para remoção de metais, pois tem provado ser uma técnica economicamente viável, eficiente e de fácil implementação (CHATTERJEE; ABRAHAM, 2019; DANISH; AHMAD, 2018; DENG et al. 2019).

3.4 Adsorção

Adsorção é um processo de transferência de massa no qual é estudada a capacidade de certos sólidos em reter partículas presentes em fluidos líquidos ou gasosos em suas superfícies,

de forma que os componentes desses fluidos possam ser separados. Uma vez que esses componentes adsorvidos estão concentrados na superfície externa, quanto maior a superfície por unidade de massa sólida, maior será o processo de adsorção. Portanto, basicamente, o adsorvente é uma partícula porosa com uma área superficial específica elevada. O material que se acumula na interface do material é geralmente denominado adsorvato e a superfície sólida onde ele se acumula adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Para obter alta eficiência e capacidade de adsorção, é necessário estudar a influência de variáveis em todo o processo, como relação massa/volume, velocidade de agitação, pH, área superficial do adsorvente, volume e tamanho de poro e a temperatura (SOTO et al., 2011).

A adsorção é um dos métodos mais utilizados no tratamento de água e esgoto. Devido ao seu baixo custo e alta eficiência, é utilizada na indústria para reduzir o teor de compostos tóxicos ao meio ambiente e é de grande importância como processo de separação e purificação. Desde o início do século passado, a adsorção tem sido um tema de pesquisa que tem atraído muita atenção, com importância técnica e biológica, bem como aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental (COONEY, 1999; MACKAY, 1996).

3.4.1 Biossorção

A biossorção inclui o uso de resíduos agroindustriais como adsorventes para adsorver metais, ou seja, o uso de adsorventes biológicos como biomassas (cascas de coco verde, fibras de coco, cascas de amendoim, cascas de banana, cascas de arroz, entre outros) como alternativas ao tratamento de efluentes (LESMANA et al., 2009).

A seleção da biomassa é um dos desafios para o campo de biossorção, pois embora muitos biomateriais possam fazer ligações com metais, apenas alguns tem capacidade de ligação suficientemente alta e maior seletividade para estes, assim, sendo adequados para processos de biossorção em larga escala (ZIAGOVA et al., 2007). Encontrar a biomassa mais promissora para os processos de adsorção em um ambiente de resíduos industriais agrícolas muito amplo e que seja de baixo custo, é um desafio nos processos de tratamentos de efluentes.

3.5 Adsorvente

Adsorventes são basicamente partículas sólidas utilizadas no processo de adsorção, consiste em um sólido que adere um determinado soluto em sua superfície mediante ação de forças físicas ou químicas, eles são seletivos quando se trata da capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST et al., 1982).

Os adsorventes podem ser divididos em: minerais (materiais inorgânicos); carvão (fulereno e grafeno); orgânicos (derivados da biomassa), que são favorecidos por sua disponibilidade, baixa densidade, alta resistência química e capacidade de adsorção (JAIN et al. 2016; SAHMOUNE, 2018; FUKS, 2020; RUTHVEN, 1984).

Segundo Bandeira (2007), para ser comercialmente atrativo, o adsorvente deve ter como principais características: uma grande área superficial interna acessível através dos poros; ser facilmente regenerado, não podendo envelhecer rapidamente, ou seja, não perder sua capacidade adsorptiva ao longo do tempo através de uma reciclagem contínua; e por fim ser mecanicamente resistente.

3.5.1 Biossorventes

São todos os tipos de biomassa como fungos, algas, bactérias e resíduos agrícolas e industriais. Todos esses têm mostrado boa capacidade de biossorção para íons metálicos (VIJAYARAHAVAN E YUN, 2008).

A casca do amendoim é um substituto para a produção do biossorvente dentre as biomassas disponíveis, pois trata-se de um subproduto barato e abundante, e devido ao seu baixo valor comercial, o resíduo tende a ser descartado. O uso da casca como material precursor traz benefícios econômicos e sociais (GATANI et al., 2013; HAN et al., 2014; LI; LIU; SUN, 2010).

Porém, de acordo com Schwantes et al. (2018), quando a biomassa é utilizada na sua forma *in natura*, geralmente apresenta menor capacidade de adsorção em comparação com os adsorventes modificados. Nesse sentido, pesquisas estão sendo realizadas para usar diferentes produtos químicos ou métodos de tratamento térmico para melhorar os adsorventes feitos de biomassa (DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016; ADEBISI et al. 2017; MAHDI; YU; HANANDEH, 2018; JALAYERI; PEPE, 2019; ADEKOLA et al. 2020).

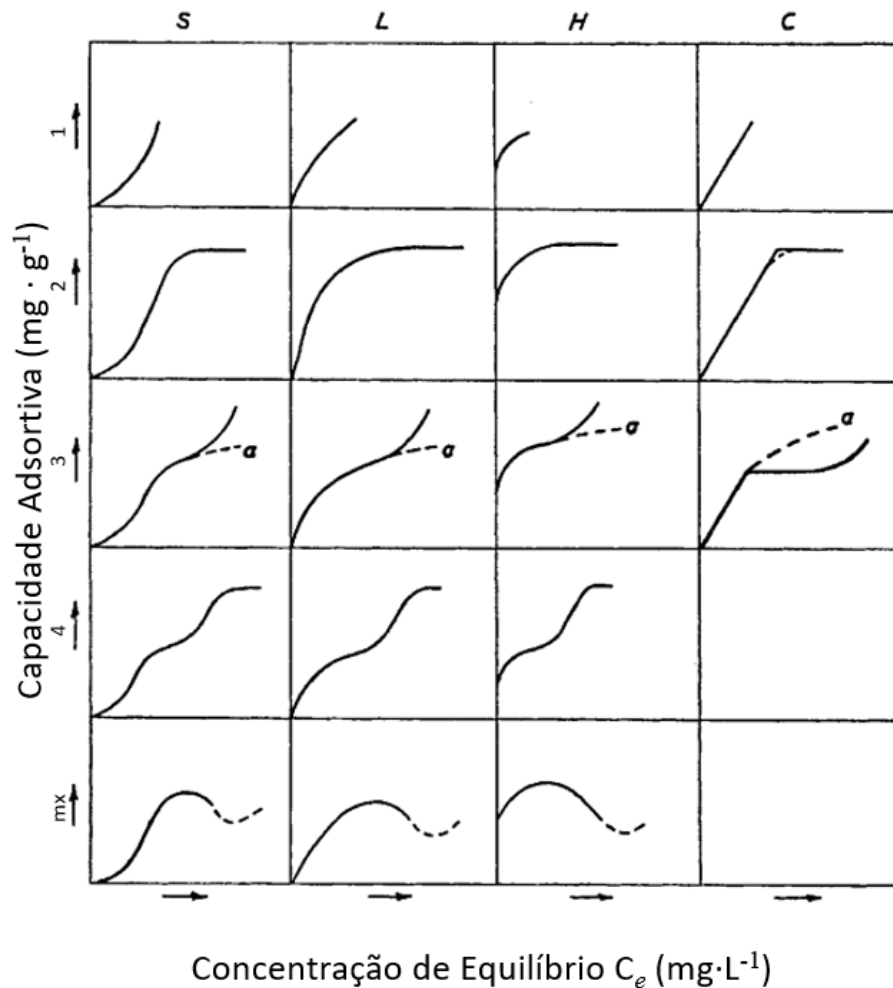
A conversão de resíduos agrícolas em adsorventes pode ser uma alternativa viável para remover poluentes de meios aquosos e resolver sérios problemas ambientais.

3.6 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são fundamentais para estabelecer o comportamento mais adequado do processo adsorptivo, o tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente, e calcular a capacidade de adsorção do material sólido (DHILLON; SONI; KUMAR, 2017; FERNÁNDEZ-LÓPEZ et al. 2019).

As isotermas de equilíbrio no sistema sólido/líquido são classificadas de acordo com a inclinação inicial em quatro classes principais em *S*, *L*, *H* e *C* e subsequentemente, subclassificadas de acordo com a forma das partes superiores da curva nos subgrupos *1*, *2*, *3*, *4* e *m_x*, como pode ser observado na Figura 5 (GILES et al. 1960).

Figura 5 - Classificação isotérmica no sistema sólido/líquido



Fonte: Giles et al. (1960).

- Isotermas do tipo S (Sigmoidal) possuem inicialmente concavidade voltada para cima, pois as interações adsorvente-adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvente. Indicando assim, que a adsorção é reduzida para baixas concentrações e aumenta com o aumento da concentração (GILES et al.1960).
- Isotermas do tipo L (Langmuir) possuem no começo uma concavidade voltada para baixo, devido a diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. É caracterizada

pela presença de um platô, que indica a saturação da fase sólida (BONILLA-PETRICIOLET et al. 2019).

- Isotermas do tipo H (High affinity) são observadas quando o adsorvente apresenta alta afinidade com o adsorvato. A quantidade adsorvida inicial é alta e rapidamente o equilíbrio é alcançado. Além de indicar que o processo isotérmico é irreversível, devido à concentração da solução não alterar a capacidade adsortiva do adsorvente (PICCIN et al. 2017).
- Isotermas do tipo C (Constant partition) apresenta uma tendência linear, correspondendo a uma proporcionalidade constante do adsorvato entre o adsorvente e a solução (GILES et al. 1960).

Os subgrupos são classificados de acordo com as formas das partes superiores das curvas:

- Subgrupo 1 apresenta na isoterma do tipo S comportamento vertical, possivelmente causada pela precipitação do adsorvato na superfície do adsorvente. Para as isotermas do tipo L, H e C, ocorre quando os locais de adsorção não estavam totalmente ocupados (PICCIN et al. 2017).
- Subgrupo 2 indica a saturação da superfície em que o adsorvato tem mais afinidade pelo solvente do que pelas moléculas já adsorvidas. A presença de um platô curto pode significar que o adsorvente tem maior facilidade para atrair o adsorvato, enquanto para um platô longo essa facilidade poderá ser reduzida à medida que o platô aumenta (GILES; D'SILVA; EASTON, 1974).
- Subgrupo 3 caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão, o que pode significar que as moléculas do adsorvato já adsorvidas expõem uma superfície que tem quase a mesma afinidade que a superfície original possuía, levando a formação de multicamadas (PICCIN et al. 2017).
- Subgrupo 4 indica a formação de camadas múltiplas de adsorvato adsorvido. Apresenta um segundo platô na isoterma, o que geralmente estar associado a conclusão da segunda camada em cima da primeira camada. Isso ocorre provavelmente devido à reorientação das moléculas da primeira camada (GILES; SILVA; EASTON, 1973).
- Subgrupo m_x retrata isotermas que apresenta um máximo a altas concentrações. O aumento da concentração de adsorvato favorece o aumento da atração do adsorvato pelo adsorvente (GILES et al. 1960).

Dessa forma, o uso de dados de equilíbrio para desenvolver modelos matemáticos capazes de obter a capacidade adsortiva do adsorvente é importante para o entendimento do

processo adsorptivo (BENETTAYEB et al. 2017). Dentre os principais modelos utilizados estão os modelos de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir fornece um parâmetro quantitativo, relacionado ao cálculo da máxima capacidade de adsorção, e um qualitativo, que expressa a energia de ligação. Esse modelo assume que a adsorção ocorre em monocamada, através de fenômeno químico em que, cada sítio livre, definido, específico e localizado pode acomodar somente um íon/molécula, não ocorrendo interações laterais entre os adsorvatos adsorvidos (LANGMUIR, 1918 *apud* GAYATHRI; GOPINATH; KUMAR, 2021).

A isoterma de Freundlich considera a existência de uma superfície heterogênea distribuída em várias camadas, os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície, onde alguns sítios possuem alta energia (ocorrendo elevada interação entre adsorvato e o adsorvente), enquanto outros possuem menos energia (interação entre adsorvato e o adsorvente acontece com menor força) (FREUNDLICH, 1906 *apud* BEN-ALI et al. 2017).

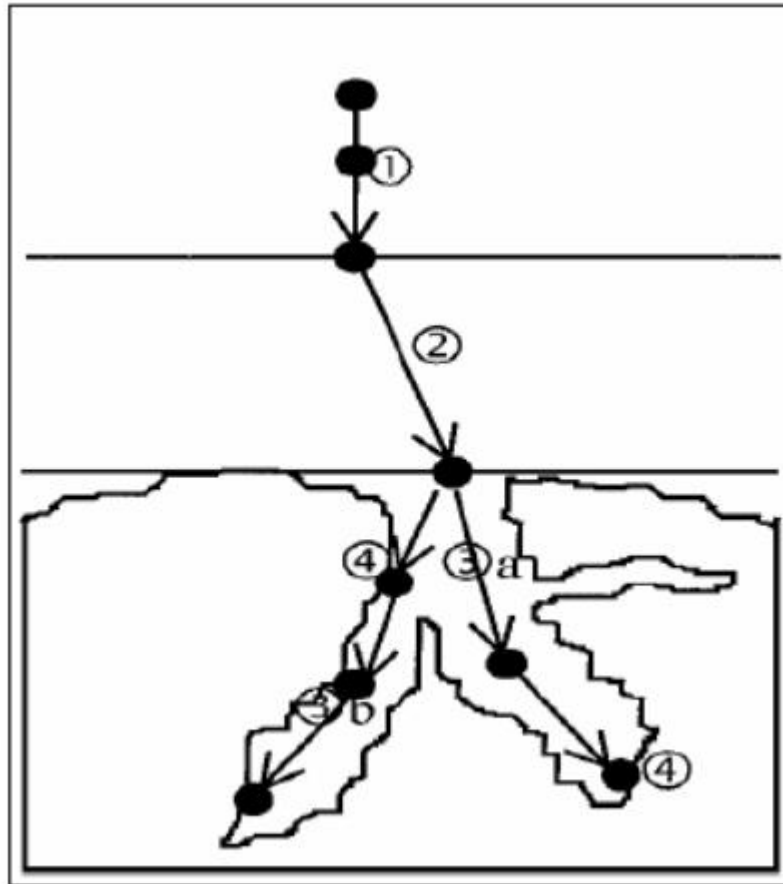
Além dos modelos de isotermas, a avaliação cinética desempenha importante papel na compreensão mais conclusiva do processo adsorptivo, possibilitando a identificação do tipo de adsorção envolvida no processo.

3.7 Cinética dos processos de adsorção

Os parâmetros cinéticos são essenciais no que se refere a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo e quantidade de material. O princípio envolve a transferência de massa do componente contida no fluido para o interior dos poros do adsorvente, sendo dependente das características físicas e químicas, do adsorvato e das condições em estudo. Assim, exercendo papel fundamental na modelagem de um processo eficiente na remoção de íons metálicos, uma vez que pode ser utilizada para propor o mecanismo da taxa de adsorção em fase aquosa para diferentes adsorventes (SARDELLA et al. 2015; NAGARAJAN; VENKATANARASIMHAN, 2020; SEMERJIAN, 2018).

O mecanismo da evolução cinética de adsorção do adsorvato em sólidos porosos depende da velocidade relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas e está apresentado na Figura 6 (ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ et al. 2017; NASCIMENTO et al. 2014).

Figura 6 - Etapas da cinética de adsorção



Fonte: Adaptado de Valencia (2007)

1. Transferência de massa externa, tendo um contato entre as moléculas do adsorvato e a superfície externa do adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula, ocorrendo pouca adsorção nos sítios superficiais externos (região do adsorvato onde ocorre a reação);
2. Transporte por difusão através da camada limite no interior dos poros;
3. Transporte através dos poros, pelo processo de difusão interna das moléculas totalmente adsorvidas na superfície interna dos poros;
4. Ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo os mecanismos tais como: troca iônica, precipitação, adsorção física e química.

A apresentação de um mecanismo de controle da taxa do processo de adsorção geralmente envolve o uso de modelos cinéticos, usadas para descrever o perfil de adsorção de solutos por sólidos, determinando a eficácia da adsorção. Assim, os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas que vão auxiliar as etapas que controlam o processo e ainda testar os

dados experimentais (HO e MCKAY, 1998; HO e MCKAY, 1999; AZIZIAN, 2004). Os modelos mais utilizados são o de Pseudo-Primeira Ordem e o Pseudo-Segunda Ordem.

O modelo de Pseudo-Primeira Ordem é baseado na capacidade de adsorção proporcional e limitada ao número de sítios livres dos sólidos e dependente do tempo (ABDEL-KARIM et al., 2016). Por sua vez, o modelo de Pseudo-Segunda Ordem indica que a adsorção química controla o processo, dependendo das interações físico-químicas entre o adsorvato e os sítios ativos livres (MIMURA et al., 2010). Resumidamente os dois modelos explicam que a reação de adsorção é controlada exclusivamente pela taxa de adsorção do soluto na superfície do adsorvente (SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017). Os ajustes são avaliados mediante os valores dos coeficientes de determinação (R^2).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os experimentos e análises foram realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) na unidade Maria Máximo da UNIFESP - Baixada Santista e em quadruplicata, de maneira a assegurar a confiabilidade deste trabalho.

4.1 Preparação do adsorvente

As cascas de amendoim foram obtidas em uma unidade comercial da Rofertil e transportadas em sacos plásticos até a Unifesp Campus Baixada Santista - Edifício Acadêmico IV.

O processamento das cascas de amendoim, foi adaptado de acordo com Gama (2016) e compreendeu as seguintes etapas:

- I) Separação da casca de amendoim dos devidos substratos ecológicos pelo método de catação;
- II) Enxague da casca em água corrente, para remoção de impurezas de sua superfície externa;
- III) Molho em água por 24 horas;
- IV) Lavagem com água sanitária diluída em 50 mL por 5 L;
- V) Molho em água por 24 horas;
- VI) Secagem em papel toalha para remoção do excesso de água no período de 1 h;
- VII) Secagem em estufa a 65°C pelo período de 24h;
- VIII) Trituração em um moinho de facas (New Lab - NL-226-01);
- IX) Classificação em peneiras de *mesh* #14, #24, #32, #60, #150, #200, #270, #400;
- X) Utilização da massa retida na peneira *mesh* #60.

4.2 Preparação do adsorvato

Para preparação da solução estoque, utilizou-se uma solução de sulfato de cobre penta hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). A solução estoque possuía uma concentração de 100 ppm e sua preparação transcorreu da seguinte forma:

- I) Foi medido 0,447 mg da solução de sulfato de cobre em balança analítica;
- II) Com o auxílio de um funil, a massa de sulfato de cobre foi adicionada em um balão volumétrico de 1L e completada com água destilada até que se atingisse a marca do menisco.

4.3 Experimentos

4.3.1 Procedimento experimental dos ensaios de purificação por adsorventes em batelada

O efeito da massa dos adsorventes foi avaliado em experimentos em quadruplicata para 0,5g; 1g; 1,5g e 2g do adsorvente em 50 ml de solução com o adsorvato na concentração de 100 ppm de cobre, sob agitação de 150 rpm por 4 horas, a $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ e com tempos de coleta de 5, 10, 20, 30, 60, 90, 150 e 240 minutos, os valores foram baseados em testes preliminares. Após o período do experimento, foram retirados 2 mL, com auxílio de uma seringa descartável de 5mL, de amostra de cada teste. Para evitar ação continuada do adsorvente, as alíquotas foram filtradas em filtros seringas de PVDF de $0,22\ \mu\text{m}$ e acondicionadas em tubos de eppendorf com capacidade para 2 mL. As amostras foram guardadas em temperatura ambiente para posterior análise.

4.3.2 Caracterização do efluente

Para analisar o teor de cobre no efluente, primeiramente ocorreu o preparo das placas de quartzo, o qual consistiu em lavagens sequenciais com Extran Neutro 5%, ácido nítrico (HNO_3) 10% e água Milli-Q. Após esse processo, secagem em estufa por 15 minutos a 90°C .

O preparo das amostras para leitura consistiu na mistura de 100 μL de amostra, 10 μL de solução padrão de Gálio em um eppendorf de 2 mL, agitada em Vortex e ao final dessa sequência, foram pipetados no centro de placas de quartzo 10 μL da amostra e levados a secagem em estufa por 10 minutos a 65°C , para posterior análise no equipamento TXRF.

As concentrações de cobre foram determinadas pela técnica de Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total (TXRF) à faixa de leitura em 300 segundos. (Marca: Bruker, Moledo: S2 PICOFOX).

4.3.3 Cálculo da quantidade de contaminante adsorvida

O cálculo da quantidade de contaminante adsorvida por massa de adsorvente foi obtida através da equação 3:

Equação 3 - Quantidade de contaminante adsorvida por massa de adsorvente

$$q = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{S}$$

Onde:

q a capacidade adsorviva (mg g^{-1});

C_o a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1});

C_f a concentração final adsorvato (mg L^{-1});

V o volume da solução (L);

S a massa de adsorvente (g).

4.3.4 Cinéticas de adsorção em batelada

A estimativa do tempo necessário para que a concentração de cobre alcance o equilíbrio em relação ao sobrenadante foi realizada por meio de cinéticas de adsorção. Para descrever o comportamento dos dados obtidos nos experimentos foram utilizados os modelos de Pseudo-Primeira ordem (Equação 4) e Pseudo-Segunda ordem (Equação 5) (HO, 2004; HO; WASE; FORSTER, 1996).

Equação 4 - Modelo de Pseudo-Primeira Ordem

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2,303}$$

Equação 5 - Modelo de Pseudo-Segunda Ordem

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Sendo que q_e e q_t são as quantidades de Cobre adsorvidas (mg g^{-1}) no equilíbrio e em qualquer instante, respectivamente. k_1 e k_2 são a constante da taxa de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (min^{-1}) e a constante da velocidade de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), respectivamente, e t (min) é o tempo de adsorção.

4.3.5 Isotermas de adsorção

As diferentes concentrações do adsorvente foram selecionadas mediante testes preliminares e avaliadas em um tempo de 240 min. Foram utilizadas as isotermas de Langmuir e Freundlich para relacionar a concentração de cobre retida no adsorvente e o teor de cobre no efluente, no equilíbrio. As Equações 6 e 7, respectivamente, demonstram as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Equação 6 - Isotermas de Langmuir

$$q_e = \frac{q_{max}bC_e}{1 + bC_e}$$

Equação 7 - Isotermas de Freundlich

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$$

Sendo que q_e é quantidade de adsorvato por unidade de massa adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), C_e é a concentração do contaminante na fase líquida no equilíbrio (mg mL^{-1}), b e q_{max} são as constantes de Langmuir e k_F e n_F as constantes de Freundlich. Para o estudo da adequação dos modelos de Langmuir e de Freundlich aos dados experimentais foi utilizado o software *Statistica*®, que ajusta equações não lineares aos dados de adsorção, seguindo o método de Levenberg-Marquardt.

O parâmetro de equilíbrio R_L permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é ou não favorável. O processo é considerado favorável quando ($0 < R_L < 1$), desfavorável quando ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível quando ($R_L = 0$) (ERDOGAN et al., 2005). As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser explicadas em termos de um fator de separação adimensional, ao qual é definido pela Equação 8 (FERNANDES, 2008).

Equação 8 - Fator de separação

$$R_L = \frac{1}{1 + b - q_{max}}$$

4.3.6 Cálculo do percentual de remoção (%Er)

O cálculo da quantidade de contaminante adsorvida por massa de adsorvente foi obtido através da equação 9:

Equação 9 - Percentual de remoção (%Er)

$$\%Er = \frac{(C_o - C_f) \cdot 100}{C_o}$$

Onde:

$\%Er$ o percentual de remoção (%);

C_o a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1});

C_f a concentração final adsorvato (mg L^{-1});

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação do ensaio de referência

Para utilização de referência do quanto de adsorvato foi removido nos tratamentos por adsorção, realizou-se ensaios em branco consistindo somente da solução de cobre na concentração de 100 ppm. O procedimento foi conduzido em 3 amostras, conforme a Tabela 6.

Tabela 6 - Ensaio de referência

Leitura	Tempo de leitura (s)	Concentração (mg L ⁻¹)
Cu_Branco_01	300	100,845
Cu_Branco_02	300	98,606
Cu_Branco_03	300	97,278
Média		98,910

Fonte: O Autor (2021)

A partir desse resultado pode-se fazer a Tabela 7 para as condições iniciais e padronizadas.

Tabela 7 - Condições iniciais e padronizadas

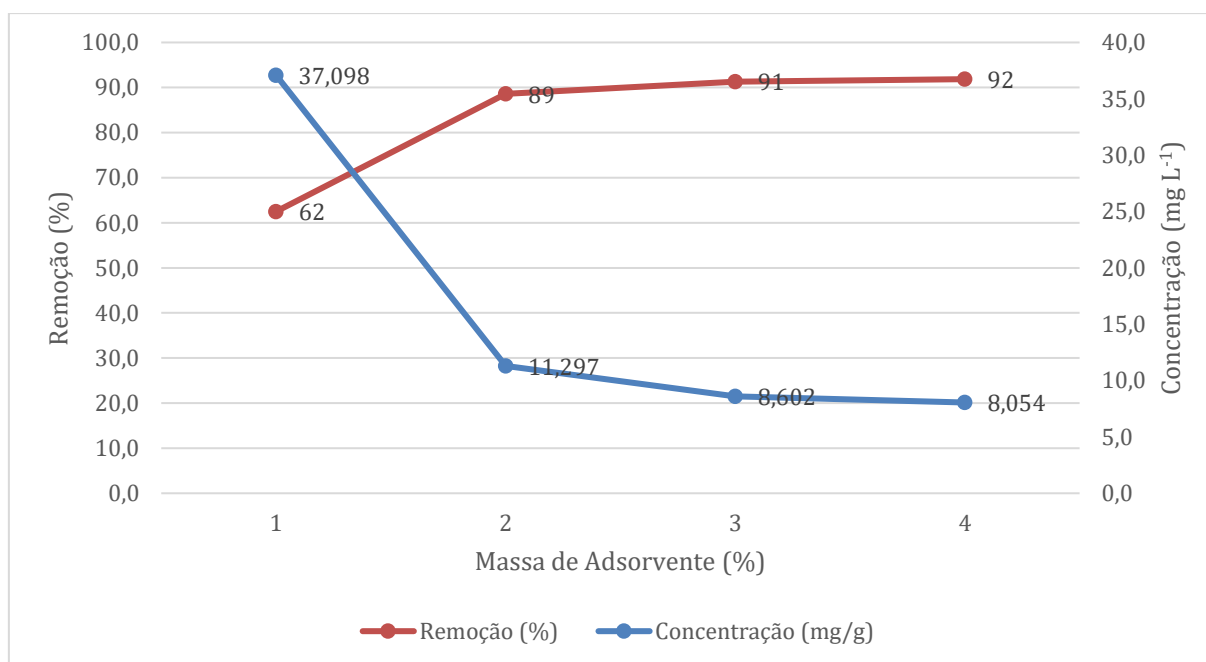
Parâmetro	Condição
Agitação	150 rpm
Duração de cada ensaio	4 h
Faixa de leitura	300 s
Volume da solução	50 mL
Peneira utilizada	Mesh #60 - 0,250mm
Concentração inicial de cobre em solução	98,910 mg L ⁻¹

Fonte: O Autor (2021)

5.2 Isotermas de adsorção de cobre na casca de amendoim

A influência da massa de adsorvente na remoção de cobre no efluente é apresentada na Figura 7 para processos de adsorção realizados a 25 ± 5 °C pelo período de 240 min. A concentração de cobre no efluente, antes do tratamento, era de 100 ppm.

Figura 7 - Gráfico da influência da carga de adsorvente

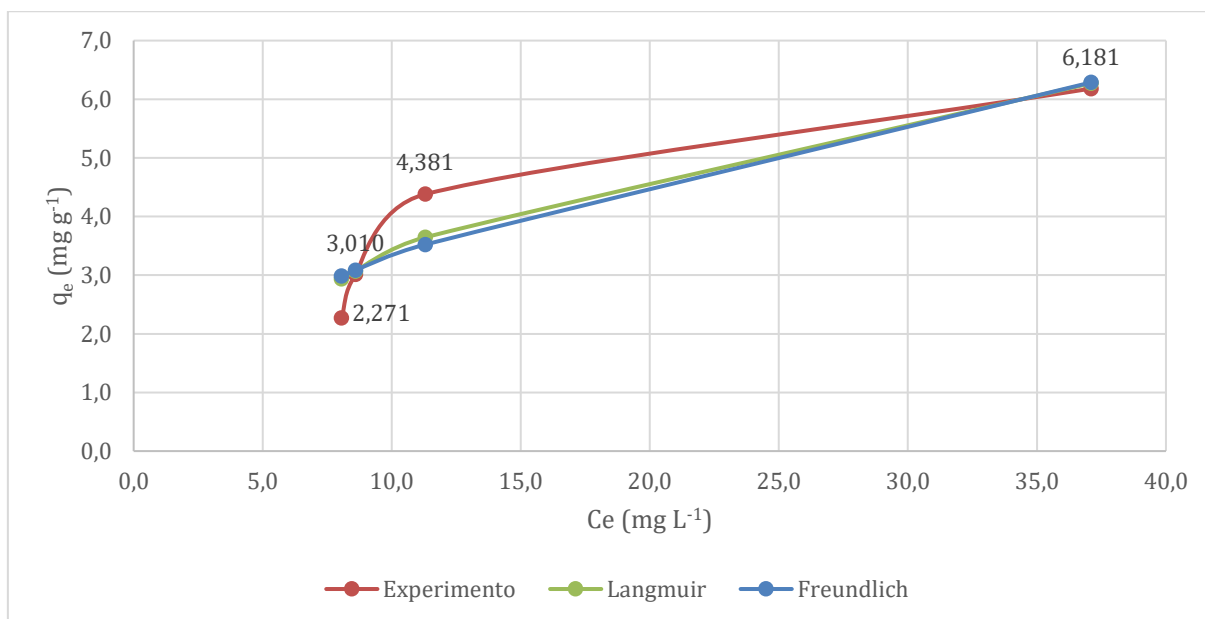


Fonte: O Autor (2022)

Analisando os valores encontrados no estudo de massa observa-se que a melhor quantidade de massa encontrada para adsorção do Cu^{2+} foi de 2g, que corresponde a 92% da capacidade de remoção.

Observa-se que o percentual de remoção dos íons metálicos aumentou significativamente com o aumento da relação m/V da casca de amendoim para o Cu^{2+} . Conforme Guiza (2017) e Fadel (2017) esse aumento na porcentagem de remoção possivelmente está associado ao aumento do coeficiente de transferência de massa externa que depende da força motriz por unidade de área e ao aumento da distância iônica devido à maior quantidade de sítios ativos presente no processo.

Modelos de isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich foram usados para descrever o mecanismo de adsorção e a interação adsorvato-adsorvente, conforme apresentado na Figura 8 e na Tabela 8.

Figura 8 - Isoterma de adsorção para Cu^{2+} 

Fonte: O Autor (2022)

Tabela 8 - Parâmetros dos modelos Langmuir e Freundlich obtidos a partir do ajuste aos dados experimentais do equilíbrio para Cu^{2+}

Modelo de Isoterma	Parâmetros	Valores
Langmuir	kL (L mg ⁻¹)	0,059
	q _m (mg g ⁻¹)	9,161
	R ²	0,888
	R	0,942
	R _L	0,147
Freundlich	K _F [(mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}]	1,081
	n _F	2,052
	R ²	0,857
	R	0,926

Fonte: O Autor (2022)

A partir da análise da Figura 8, pode-se perceber que o experimento seguiu próximo da isoterma do tipo C (Constant Partition) subgrupo 1 de acordo com a classificação de Giles para os modelos Langmuir e Freundlich, ao qual, tem um aspecto linear, que é comum em sólidos porosos. Esse tipo de isoterma corresponde a uma proporcionalidade constante do adsorvato entre o adsorvente e a solução. Dessa maneira, à medida que mais soluto é adsorvido, mais locais vão sendo criados, além do adsorvente apresentar alta afinidade com o adsorvato, apresentando desde o início uma alta adsorção e que provavelmente os locais de adsorção não

estavam totalmente ocupados, ou seja, não foi alcançado a saturação do adsorvente (GILES et al. 1960; PICCIN et al. 2017).

Lopes (2014) observou que a adsorção de Cu em um Latossolo Vermelho tratado com dejetos suínos apresentou comportamento isoterma tipo C, no qual indica que seria necessária a utilização de concentrações iniciais de Cu superiores às adotadas no trabalho, pois a adsorção se estabelece até que uma certa fração de sítios disponíveis sejam ocupados e se atinja o equilíbrio, para que assim começassem a ocorrer a saturação dos sítios de ligação presentes no adsorvente. Mouta (2008) observou que a adsorção de selênio em Latossolos Vermelho-Amarelos, isotermas do tipo C foram obtidas, ao qual houve afinidade constante do adsorvato pelo adsorvente.

De acordo com a Figura 8 e Tabela 8, os 2 modelos avaliados apresentaram bons ajustes aos dados experimentais ($R^2 > 0,85$), indicando que a interação entre íons Cu^{2+} podem ser representadas pelos modelos de Langmuir e Freundlich, não ocorrendo predileção de um modelo em detrimento do outro. Isso demonstra a grande disponibilidade de sítios ativos e que a superfície é heterogênea.

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, através de fenômeno químico em que, cada sítio livre, definido, específico e localizado pode acomodar somente um íon, não ocorrendo interações laterais entre os adsorvatos adsorvidos e que todos os sítios ativos têm afinidade pelo adsorvato (LANGMUIR, 1918 *apud* GAYATHRI; GOPINATH; KUMAR, 2021). O valor de R_L (0,147) calculado indicou que o processo de adsorção foi favorável.

O modelo de Freundlich considera a existência de uma estrutura heterogênea, os sítios de adsorção possuem energias de adsorção diferentes, que apresentam variação em função da cobertura da superfície, onde alguns sítios possuem alta energia (ocorrendo elevada interação entre adsorvato e o adsorvente), enquanto outros são menos energéticos (ocorrendo interação entre adsorvato e o adsorvente com menor força) (FREUNDLICH, 1906 *apud* BEN-ALI et al. 2017). Além disso, os valores de n_F maiores do que 1, indicam que o processo é favorável, confirmando bastante intensidade de interação com os íons Cu^{2+} .

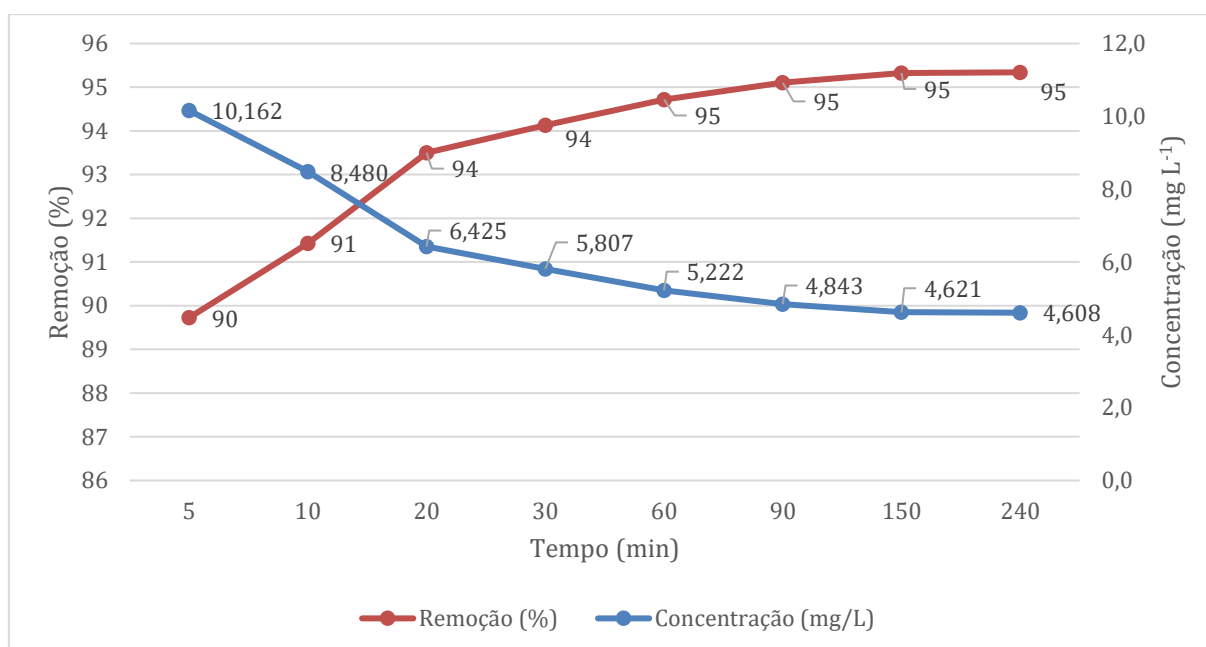
De maneira geral foi sinalizado que a purificação pode ser obtida, tendo uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá. Além da heterogeneidade da superfície do adsorvente, que pode ser confirmada pelos bons ajustes apresentados pelos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados de adsorção (SIPS, 1948; LOGANATHAN et al. 2017).

5.3 Cinética de adsorção de cobre em casca de amendoim.

Através dos experimentos cinéticos foi possível determinar o tempo necessário para o sistema adsorvente/adsorvato atingir o equilíbrio para o adsorvente em estudo. Assim foi possível descrever a velocidade de adsorção entre as moléculas do Cobre (adsorvato) com a casca de amendoim (adsorvente), possibilitando obter dados mais precisos em relação ao comportamento do material adsorvente quando em contato com a solução sobre a influência do tempo (DOTTO; PINTO, 2011).

A Figura 9 apresenta a remoção de cobre de amostras de efluente de acordo com o tempo de adsorção para massa de adsorvente de 2g.

Figura 9 - Influência do tempo de adsorção na remoção de cobre pela casca de amendoim



Fonte: O autor (2022)

A remoção do Cu^{2+} em solução aquosa foi rápida (observado a partir dos 5 min), apresentando uma eficiência de remoção de 90%. De acordo com Nunes (2014) a ocorrência desse comportamento está relacionada à quantidade inicial de sítios disponíveis para adsorção na superfície dos materiais adsorventes, pois à medida que o processo vai sendo conduzido ocorre uma diminuição destes, logo, a adsorção rápida de Cu^{2+} nos primeiros minutos pode ser atribuída à essa disponibilidade na casca de amendoim *in natura* no estágio inicial da adsorção.

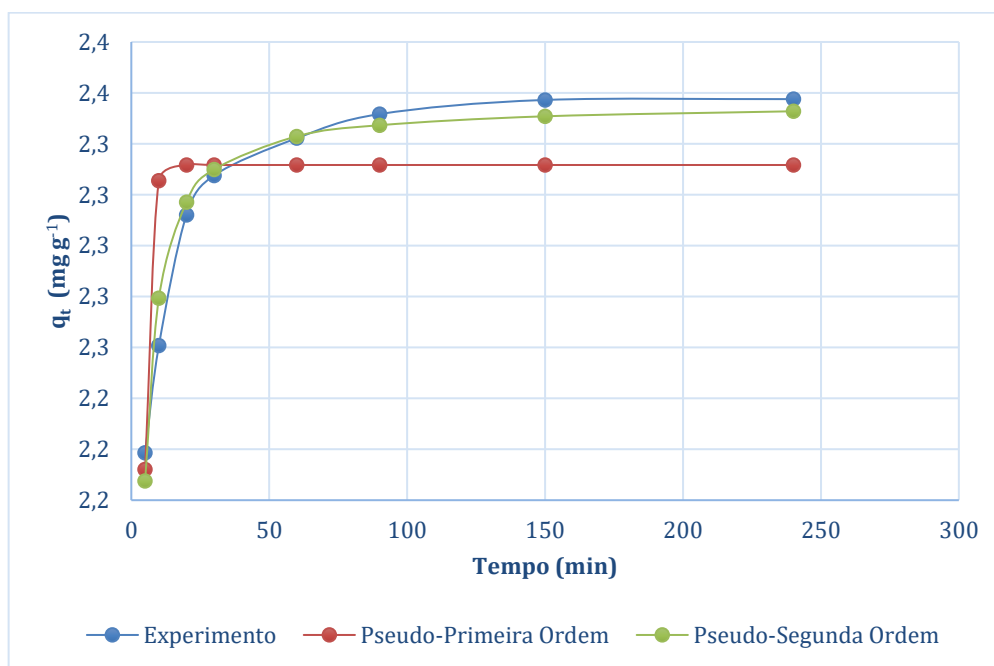
Após aproximadamente 20 minutos o equilíbrio foi alcançado e começa a diminuir contribuindo para a redução da velocidade de adsorção, além de ocorrer forças repulsivas das moléculas já adsorvidos inicialmente, pois no equilíbrio ocorre a igualdade da velocidade em

que as moléculas ou íons são adsorvidos/dessorvidos na superfície do adsorvente (NASCIMENTO, 2014).

A rápida remoção do adsorvato e o alcance do equilíbrio de adsorção em pouco tempo são uma das características da eficácia da Casca de Amendoim em adsorver o Cobre, podendo vir a se constituir, quanto aos processos de tratamentos de efluentes, uma alternativa promissora, tornando o processo mais econômico e sustentável por se tratar de um resíduo industrial de fácil acesso.

Para verificar qual o tipo de cobertura do adsorvato em relação ao adsorvente e o mecanismo de adsorção aplicou-se as equações de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem de Lagergren, conforme apresentado na Figura 10. Os parâmetros cinéticos obtidos são apresentados na Tabela 9.

Figura 10 - Evolução dos modelos cinéticos de adsorção da Casca de Amendoim para Cu^{+2}



Fonte: O Autor (2022)

Tabela 9 - Parâmetros dos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidos a partir do ajuste aos dados experimentais para Cu^{2+}

Modelo	Parâmetro	Valores
Pseudo-Primeira Ordem	q_e (mg g^{-1})	2,332
	k_1 (min^{-1})	0,594
	R^2	0,641
	R	0,801
Pseudo-Segunda Ordem	q_e (mg g^{-1})	2,356
	k_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	1,261
	R^2	0,968
	R	0,984

Fonte: O Autor (2022)

Pôde-se observar uma maior adequação ao modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem, apresentando bom ajuste aos dados experimentais ($R^2 = 0,968$), comprovando que o mecanismo apresentado é a quimiossorção, sendo dependente das interações físico-químicas entre adsorvente e adsorvato livres, e de que houve doação ou troca de elétrons entre o Cobre e a Casca de Amendoim (MIMURA, 2010). Sendo assim tal modelo assume que a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo é a força motriz da adsorção. A partir disso, segundo Bastos (2015) a adsorção química controlou o processo, envolvendo ligações covalentes entre o adsorvato e o adsorvente, com alta especificidade e caracterizando forte adsorção.

6. CONCLUSÃO

O objetivo geral desse experimento foi realizar mudanças nas variáveis de seu processo (entrada) e verificar como estas influenciam na resposta (saída do processo), dessa forma, como em um experimento convencional, a mudança nos fatores foi realizada uma de cada vez. Dessa forma, a capacidade adsorptiva da casca de amendoim *in natura* foi avaliada para a remoção do cobre em efluentes. Foi possível produzir adsorventes alternativos, na forma de biossorventes, com características adequadas para aplicação na remoção, contribuindo alternativas promissoras para o tratamento de efluentes e de água e tornando o processo mais econômico.

A casca de amendoim apresentou um valor máximo de 95% na capacidade de remoção de cobre utilizando a massa de 2g de adsorvente. Os modelos de Langmuir e Freundlich não apresentaram diferença significativa no ajuste aos dados experimentais e indicaram que adsorção é controlada pela taxa de adsorção do soluto na superfície do adsorvente, dependendo das interações físico-químicas entre o adsorvato e os sítios ativos livres.

No estudo cinético, o modelo de Pseudo-Segunda Ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais indicando uma elevada taxa de adsorção inicial. Aos 5 minutos já foi possível obter 90% de remoção, tendo R^2 de 0,968. A rápida adsorção pode ser atribuída à disponibilidade de muitos sítios disponíveis na casca de amendoim *in natura* no estágio inicial da adsorção.

Portanto, verificou-se que a remoção de cobre de solução aquosa por casca de amendoim foi eficaz. Foi possível agregar valor a um resíduo agroindustrial abundante como precursor para preparação de adsorvente, que apresentou eficiência na remoção de cobre em sistema monocomponente, compatibilizando conjuntamente as questões ambientais, uma vez, que um resíduo pode ser utilizado na remoção de metais em soluções aquosas e efluentes industriais. E por fim, deve-se ainda estudar a possibilidade de regeneração ou destinação para os adsorventes após o uso, para que este resíduo não seja um novo poluente para o meio ambiente.

7. REFERÊNCIAS

- ABDEL-KARIM, A.-A. M.; ZAKI, A. A.; ELWAN, W.; EL-NAGGAR, M. R.; GOUDA, M. M. **Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal.** Applied Clay Science, v. 132-133, p. 391-401, 2016.
- ADEBISI, G. A.; CHOWDHURY, Z. Z.; HAMID, S. B. A.; ALI, E. **Equilibrium Isotherm, Kinetic, and Thermodynamic Studies of Divalent Cation Adsorption onto Calamus gracilis Sawdust-Based Activated Carbon.** BioResources, v. 12, p. 2872-2898, 2017.
- ADEKOLA, F.; ADEGOKE, H.; AROWOSAIYE, O.; OLATUNJI, G. **Kinetic and thermodynamic studies of sorption of lead and cadmium from aqueous solution by Moringa oleifera pod wastes.** International Journal of Environment and Waste Management, v.25, p. 58-82, 2020.
- ÁLVAREZ-GUTIÉRREZ, N.; GIL, M.V.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. **Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations.** Chemical Engineering Journal, v. 307, p. 249-257, 2017.
- ANDRADE, Maria Lúcia Amarante de et al. **Indústria do cobre.** 1997.
- ANVISA, Diretoria Colegiada da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, RESOLUÇÃO-RDC Nº 269, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005.
- ATSDR, ATSDR's Substance Priority List. 2019.
- AZEVEDO, F. A. CHASIN, A. A. M. **Metais: Metais: gerenciamento da toxicidade.** 1ª ed. São Paulo: Atheneu, 2003. 554p.
- AZIZIAN, S. **Kinetic models of sorption: a theoretical analysis.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 276, p. 47-52, 2004.
- AZZINI, A.; GODOY; I. J.; GERIN, M. A.N. **Dimensões das fibras da casca do amendoim.** Revista científica do instituto Agrônômico campinas. Vol. 42, p. 267-270. 1983.
- BHARAGAVA, R. N.; SAXENA, G. **Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety.** 1ª ed, Springer, v.2, 2020.
- BANDEIRA; L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção.** 2007. 52 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ.
- BARBOSA, George; LANGER, Marcelo. **Uso de biodigestores em propriedades rurais: uma alternativa à sustentabilidade ambiental.** Unoesc & Ciência-ACSA, Joaçaba, v. 2, n. 1, p. 87-96, 2011.

BASTOS, Andréa de Castro. **Adsorção de metais em solução aquosa pelos processos de batelada e coluna de leito fixo utilizando silsesquioxano funcionalizado com 5-amino1,3,4-tiadiazol-2-tiol**. 2015. 144 f. Tese - Curso de Ciência dos Materiais, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2015.

BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. **Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal**. *Journal of Cleaner Production*, v. 142, p. 3809-3821, 2017.

BENETTAYEB, A.; GUIBAL, E.; MORSLI, A.; KESSAS, R. **Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd (II), Cu (II) and Pb(II)**. *Chemical Engineering Journal*, v. 316, p. 704-714, 2017.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; DOTTO, G. L.; DURANVALLE, C. J. **Adsorption in Water Treatment. In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. Elsevier, 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução nº 269, de 22 de setembro de 2005. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 2011.

BRUINS, M. R.; KAPIL, S.; OEHME, F. W. **Microbial Resistance to Metals in the Environment**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 45, n. 3, p. 198-207, 2000.

CARVALHO, T. E. M. **Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e Zeólita de cinza leve de carvão**. 2010 29 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. São Paulo, SP.

CETESB. **Cobre: Identificação da substância**. 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cobre.pdf>>. Acesso em: 01 Setembro de 2021.

CHATTERJEE, A.; ABRAHAM, J. **Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: A review**. *Biotechnology Letters*, v. 41, p. 319-333, 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, "Acompanhamento de safra brasileira: grãos, oitavo levantamento", Companhia Nacional de Abastecimento, maio 2012. Brasília, CONAB, 2012.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO (CONAB). Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safra/graos/boletim-da-safra-de-graos>, 2019.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, "**Acompanhamento de safra brasileira: grãos, 4º levantamento**", Companhia Nacional de Abastecimento, janeiro 2022. Brasília, CONAB, 2022.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

DALPIAN, Aline Schneiders Martins et al. **Análise do resíduo sólido do amendoim na cadeia agroindustrial: Uma pesquisa bibliométrica**. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 3, p. 10996-11002, 2020.

DALPIAN, Aline Schneiders Martins. **Redução e novos usos do resíduo sólido mineral e vegetal do amendoim: um estudo de caso com propostas de melhorias**. 2020.

DANISH, M.; AHMAD, T. **A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 87, p. 1-21, 2018.

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.

DENG, Y.; HUANG, S.; LAIRD, D. A.; WANG, X.; MENG, Z. **Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single- and binary-metal systems**. Chemosphere, v. 218, p. 308-318, 2019.

DIAS, JMC de S. et al. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais**. Embrapa Agroenergia-Documents (INFOTECA-E), 2012.

DIAS, P. S. **Desempenho dos carvões obtidos a partir das biomassas caroço de piquí e da casca do cupuaçu em processos de adsorção de azul de metileno em meio aquoso**. 2013 43p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Itapetinga, BA.

DHILLON A.; SONI S K.; KUMAR D.; **Enhanced fluoride removal performance by Ce-Zn binary metal oxide: Adsorption characteristics and mechanism**. Journal of Fluorine Chemistry, v. 199, p. 67-76, 2017.

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**. J. Hazard. Mater, v. 187, p. 164-170, 2011.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Indicadores Agrícolas. Disponível em:

<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1098606/indicadores-agricolas-v-9-n-69-2018>. Acesso em: 31/08/2021.

ERDOGAN, S. Y. et al. **Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation**. Applied Surface Science, v. 252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005. Disponível em: Acesso em: 16 nov. 2013.

FADEL, M.; HASSANEIN, N. M.; ELSHAFEI, M. M.; MOSTAFA, A. H.; AHMED, M. A.; KHATER, H. M. **Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae***. HBRC Journal, v. 13, n. 1, p. 106–113, 2017.

FARIAS, Cíntia Kelly De Lima et al. **Adsorção de cobre presente em solução aquosa por adsorvente de casca de laranja seco e modificado com HCL**. Brazilian Journal of Development, v. 6, n. 12, p. 102344-102355, 2020.

FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 98 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008

FERNÁNDEZ-LÓPEZ J. A.; ANGOSTO J. M.; ROCA M. J.; MIÑARRO M. D. Taguchi. **Design-based enhancement of heavy metals bioremoval by agroindustrial waste biomass from artichoke**. Science of the Total Environment, v. 653, p. 55-63, 2019.

FOUST. S.A; WENZEL.A; CLUMP.W.C; MAUS.L; ANDERSEM.B. L, **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Edição, LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

FUKS, L.; HERDZIK-KONIECKO, I. **Metal-selective sorbents**. In: **Solid-Phase Extraction**. Elsevier, 2020. p.185-213.

FUJITA, Renata Mayumi Lopes; JORENTE, Maria José. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Moda Palavra e-periódico**, n. 15, p. 153-174, 2015.

GAMA, B. M. V. **Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduo agroindustrial na adsorção de fenol e Cd⁺²**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2016. 99p.

GATANI, Mariana Pilar et al. **Viabilidade técnica de produção e propriedades de painéis de partículas de casca de amendoim**. Matéria (Rio de Janeiro), v. 18, n. 2, p. 1286-1293, 2013.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C.. **Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and**

activation methods and adsorbent regeneration. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 2, p. 239- 259, 2014.

GAYATHRI, R.; GOPINATH, K.P.; KUMAR S. P. **Adsorptive separation of toxic metals from aquatic environment using agro waste biochar:** Application in electroplating industrial wastewater. Chemosphere, v. 262, p. 128031, 2021.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. **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), v. 14, p. 3973-3993, 1960.

GILES, C. H.; D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A. **A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm** part. II. Experimental interpretation. Journal of Colloid and Interface Science, v. 47, p. 766-778, 1974.

GONÇALVES, J. A. et al. **Componentes de produção de amendoim em diferentes arranjos espaciais no Recôncavo Baiano.** Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas, Campina Grande, v. 8, n. 2/3, p. 801-812, 2004.

GUIZA, S. **Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel.** Ecological Engineering, v. 99, p. 134-140, 2017.

GUPTA, Vinod K. et al. **Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste.** Water research, v. 37, n. 16, p. 4038-4044, 2003.

HAN, R.; ZHAO, B.; XIAO, W.; SHANG, Y.; ZHU, H. **Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactante-modified peanut husk in batch mode.** Arabian Journal of Chemistry, 2014.

HLIHOR, R. M.; DIACONU, M.; LEON, F.; CURTEANU, S.; TAVARES, T.; GAVRILESCU, M. **Experimental analysis and mathematical prediction of Cd(II) removal by biosorption using support vector machines and genetic algorithms.** New Biotechnology, v. 32, p. 358 -368, 2015.

HO, Y. S. **Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions.** Scientometrics, v. 59, n. 1, p. 171–177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. **Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood.** Process Safety and Environmental Protection, v. 76, p.183 -191, 1998a.

HO, Y.S., MCKAY G. **Kinetic model for lead (II) sorption onto peat.** Adsorption Science & Technology, v. 16, p. 243-255, 1998e.

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

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. **Kinetic Studies of Competitive Heavy Metal Adsorption by Sphagnum Moss Peat.** *Environmental Technology*, v. 17, n. 1, p. 71–77, jan. 1996.

HOLAIL, H.; SHEETA, I.; KABBANIB, A. **Removal of Heavy Metals Using Nanostructured Graphite Oxide, Silica Nanoparticles and Silica/ Graphite Oxide Composite.** *Energy Procedia*, v. 50, p. 130-138, 2014.

International Copper Study Group (ICSG). *The World Copper Factbook 2021*.

JAIN, M.; GARG, V. K.; KADIRVELU, K.; SILLANPÄÄ, M. **Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons.**

JALAYERI, H.; PEPE, F. **Novel and high-performance biochar derived from pistachio green hull biomass: Production, characterization, and application to Cu (II) removal from aqueous solutions.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 168, p. 64-71, 2019.

International Journal of Environmental Science and Technology, v. 13, p. 493-500, 2016.

KONGLIANE, Aiqin, Yan. **Chemical and morphological structures of modified novel cellulose with triazine derivatives containing cationic and anionic groups.** Ed. 70, p.285-290, 2007.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORRA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 78-82, jan./fev. 2002.

LEANDRO-SILVA, Emerson et al. **Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso.** *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 25, 2020.

LESMANA, S. O. et al. **Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater.** v. 44, 2009.

LI, B.; LIU, Y.; SUN, X. **Adsorption of Hg²⁺ and Cd²⁺ by ethylenediamine modified peanut shells.** *Carbohydrate Polymers*, v. 81, p. 335-339, 2010.

LI, H.; DONG, X.; SILVA, E. B.; OLIVEIRA, L. M.; CHEN, Y.; MA, L. Q. **Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications.** *Chemosphere*, v. 178, p. 466-478, 2017.

LI, X.; SHEN, Q.; ZHANG, D.; MEI, X.; RAN, W.; XU, Y.; YU, G. **Functional Groups Determine Biochar Properties (pH and EC) as Studied by Two-Dimensional ¹³C NMR Correlation Spectroscopy.** *Plos one*, v. 8, p. 1-7, 2013.

LI, Y.; ZHOU, Q.; REN, B.; LUO, J.; YUAN, J.; DING, X.; BIAN, H.; YAO, X. **Trends and Health Risks of Dissolved Heavy Metal Pollution in Global River and Lake Water from 1970 to 2017**. In: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer, 2019.

LOGANATHAN, P.; SHIM, W. G.; SOUNTHARARAJAH, D. P.; KALARUBAN, M.; NUR, T.; VIGNESWARAN, S. **Modelling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated carbon**. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(17), 16664–16675, 2018.

LOPES, Claudia et al. **Adsorção de Cu e Zn num Latossolo Vermelho tratado com dejetos suínos**. *Revista Ceres*, v. 61, p. 997-1005, 2014.

MAHDI, Z.; YU, Q. J.; HANANDEH A. E. **Investigation of the kinetics and mechanisms of nickel and copper ions adsorption from aqueous solutions by date seed derived biochar**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 1171-1181, 2018.

MARTINS, Pedro de Figueiredo Rocha Barbosa Martins. **Cultivares de Amendoim Sob Deficiência Hídrica**. 2020.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996

MILLS-KNAPP, Sara; TRAORE, Kira; ERICSON, Bret; KEITH, John; HANRAHAN, David; CARAVANOS, Jack. **The World's Worst Pollution Problems: assessing health risks at hazardous waste sites**. *Assessing Health Risks at Hazardous Waste Sites*. 2012. Disponível em: <http://www.worstpolluted.org/files/FileUpload/files/2012%20WorstPolluted.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2021.

MIMURA, A. M. S., VIEIRA, T. V. A., MARTELLI, P.B, et al., **“Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu⁺², Al⁺³, Ni⁺² e Zn⁺²”**, *Química Nova*, v. 33, n. 6, pp.1279-1284, Jun, 2010.

MINHAS PLANTAS. Grama-Amendoim - **Aprenda a Plantar e Cuidar do Jeito Certo**. Disponível em: <https://minhasplantas.com.br/plantas/grama-amendoim/>.

MOREIRA, Danna R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2010.

MOUTA, Ernesto Rinaldi et al. **Adsorção de selênio em Latossolos**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, p. 1033-1041, 2008.

NAGARAJAN D.; VENKATANARASIMHAN S. **Kinetics and mechanism of efficient removal of Cu (II) ions from aqueous solutions using ethylenediamine**

functionalized cellulose sponge. International Journal of Biological Macromolecules, v. 148, p. 988-998, 2020.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 2014.

Ngah, W. S. W.; Hanafiah, M. A. K. M.; Bioresour. Technol. 2008, 99, 3935.

NUNES, A. S. **Produção de adsorventes a partir da casca de amendoim visando a aplicação na remoção de corantes orgânicos.** Itapetinga, UESB, p. 1-10, 2014.

OLIVEIRA, A. O. L.; PACHECO, C. S. V. P.; FERREIRA, A. N.; SILVA, T. S.; NASCIMENTO, G. S.; SANTANA, N. B.; PIRES, A. J. V.; FRANCO, M. **Redução dos teores de hemicelulose, celulose e lignina da casca de amendoim através da fermentação em estado sólido.** Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 33ª Reunião anual da sociedade brasileira de química. Águas de Lindóia, SP, 2010.

PATIL, K. P.; PATIL, V. S.; PATIL, N.; MOTIRAYA, V. **Adsorption of Copper (Cu²⁺) & Zinc (Zn²⁺) Metal Ion from WasteWater by Using Soybean Hulls and Sugarcane Bagasse as Adsorbent.** International Journal of Scientific Research and Reviews, v. 1(2), p. 13-23, 2012.

PEDROSO, M. F. M.; LIMA, I. V. **Ecotoxicologia ambiental do cobre e seus compostos.** AMBIENTE, N. D. E. A. D. M.: Governo do Estado da Bahia. 2 2001.

PELOZATO, M. **Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco para solos de Santa Catarina.** Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo): Universidade Estadual de Santa Catarina. 2008. 70 p.

PENG, Qin et al. **Effect of Modified Peanut Shell on the Removal of Cu (II) in Aqueous Solution.** In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2021. p. 012116.

PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. DE; DOTTO, G. L. **Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations.** In: **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification.** Springer, 2017. p.1-256.

REGALBUTO, Jonh. **Catalyst preparation: Science and engineering.** 1 ed. New York: CRC Press, 2016. 488p

RODRIGUES, Mônica Aparecida; SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. **Cobre. Química nova na escola,** v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

ROCHA, Welca Duarte da. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos.** 2006.

ROSA, M. F.; SOUZA FILHO, M S. M.; FIGUEIREDO, M. C. B.; MORAIS, J. P. S.; SANTAELLA, S. T. LEITÃO, R. C. **Valorização de resíduos da agroindústria**. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA 15 a 17 de março de 2011 – Foz do Iguaçu, PR Volume I – Palestras.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAHMOUNE, M. N. **Performance of *Streptomyces rimosus* biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions**. Microchemical Journal, v. 141, p. 87-95, 2018.

SALMAN, M.; ATHAR, M.; FAROOQ, U. **Biosorption of heavy metals from aqueous solutions using indigenous and modified lignocellulosic materials**. Environmental Science and Biotechnology, v. 14, p. 211-228, 2015.

SANTOS, Michael José Batista dos. **Aplicação de casca de amendoim ativada com NaOH como bioissorvente na remoção de bisfenol A em matriz aquática**. 2019.

SANTOS, R. C. dos; GUIMARAES, M. B.; MORAES, J. de S.; BRITO, S. de F. M. de. **Fenologia, reprodução e crescimento de genótipos de amendoim no nordeste brasileiro**. 1993.

SARDELLA F.; GIMENEZ, M.; NAVAS, C.; MORANDI, C.; DEIANA, C.; SAPAG, K. **Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 3, p. 253-260, 2015.

SARGENTELLI, Vagner; MAURO, Antonio Eduardo; MASSABNI, Antonio Carlos. **Aspectos do metabolismo do cobre no homem**. Química Nova, v. 19, n. 3, p. 290-293, 1996.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; VARENNES, A.; SILVA, A. K. S.; CONRADI JUNIOR, E. **Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals**. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(1), 1271–1279, 2018.

SEMERJIAN, L. **Removal of heavy metals (Cu, Pb) from aqueous solutions using pine (*Pinus halepensis*) sawdust: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies**. Environmental Technology & Innovation, v. 12, p. 91-103, 2018.

SIPS, R. **On the Structure of a Catalyst Surface**. The Journal of Chemical Physics, 16:5, 490- 495, 1948.

SOTO M. L.; MOURE A.; DOMINGUEZ H.; PARAJÓ J. C. **Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption- A review**. Journal of Food Engineering, v.105, p.1–27, 2011.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. **Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems.** Chemical Engineering Research and Design, v. 122, p. 298-307, 2017.

TADEPALLI, S.; MURTHY, K. S. R.; VIJAY, P. **Removal of Copper and Cadmium from industrial.** (2016).

VALENCIA, C. A. V. **Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e outros Materiais Carbonosos no Tratamento de Água Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola.** 2007. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de ciências dos materiais e Metalurgia, Pontifícia universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VAZ JUNIOR, S. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem agro sustentável.** Embrapa Agroenergia-Documents (INFOTECA-E), 2020.

VIJAYARAGHAVAN, K. and YUN, Y.S. **Bacterial biosorbents and biosorption.** Biotechnology Advances, v. 26, 266-291, 2008.

VOLESKY, B. **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century.** Hydrometallurgy, v. 59, p. 203–216, 2001.

ZHAO, J.; HE, M. C. **Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni (II) adsorption on the kaolinite surface.** Applied Surface Science, v. 317, p. 718-723, 2014.

ZIAGOVA, M. DIMITRIADIS, G. ASLANIDOU, D. PAPAIOANNOU, X. TZANNETAKI, E.L. LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES, M. **Comparative study of Cd(II) and Cr(VI) biosorption on staphylococcus xylosus and pseudomonas sp. in single and binary mixtures,** Bioresource Technol. v.98, p.2859–2865, 2007.

WATKINS, D.; NURUDDIN, M.; HOSUR, M.; TCHERBI-NARTEH, A.; JEELANI, S. **Extraction and characterization of lignin from different biomass resources.** Journal of Materials Research and Technology, v.4, n.1, p. 26-32, 2015.