



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE  $Pb^{+}$  E  $Cd^{+}$  USANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE CAROÇO  
DE PÊSSEGO**

Guilherme Medina Cameu

RIO GRANDE – RS  
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ADSORÇÃO DE Pb<sup>+</sup> E Cd<sup>+</sup> USANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE CAROÇO  
DE PÊSSEGO**

Guilherme Medina Cameu

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande.

Orientador: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna  
Cadaval Junior

RIO GRANDE – RS

2023

## Ficha Catalográfica

C182a Cameu, Guilherme Medina.

Adsorção de Pb+ e Cd+ usando carvão ativado proveniente de caroço de pêssego / Guilherme Medina Cameu. – 2023.

66 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio Grande/RS, 2023.

Orientador: Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior.

1. Adsorção 2. Carvão ativado 3. Caroço de pêssego 4. Metais pesados I. Cadaval Junior, Tito Roberto Sant'Anna II. Título.

CDU 66.0

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APROVAÇÃO**

Dissertação defendida por Guilherme Medina Cameu e aprovado em 13 de setembro de 2023, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:

Rio Grande, 13 de setembro de 2023

Documento assinado digitalmente  
 **TITO ROBERTO SANT ANNA CADAVAL JUNIOR**  
Data: 15/09/2023 07:51:44-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Dr. Tito Roberto Sant Anna Cadaval Junior – FURG**

Documento assinado digitalmente  
 **RICARDO SCHERER POHNDORF**  
Data: 13/09/2023 17:43:45-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Dr. Ricardo Scherer Pohndorf – UFPel**

Documento assinado digitalmente  
 **ANDREI VALLERAO IGANSI**  
Data: 14/09/2023 21:18:33-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Dr. Andrei Vallerão Igansi – FURG**

Documento assinado digitalmente  
 **NAURO DA SILVEIRA JUNIOR**  
Data: 14/09/2023 21:03:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Dr. Nauro da Silveira Junior - FURG**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelas oportunidades maravilhosas colocadas na minha vida, Aos meus pais, Antonio e Augusta, pelos exemplos que sempre foram para mim e pela criação repleta de valores que eles me passaram, fazendo de mim quem hoje eu sou.

Agradeço aos meus irmãos, Karoline e Gustavo, por estarem sempre ao meu lado dividindo os bons e maus momentos, nesse agradecimento também incluo todos meus amigos por serem uma base de apoio, motivação, companheirismo, diversão e lealdade, uma verdadeira irmandade.

Agradeço aos Professores do PPGEQ por todos os conhecimentos passados, à toda equipe dos laboratórios da EQA pela ajuda e compreensão mostrada durante esse difícil período que passamos. E um agradecimento especial ao meu orientador Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior por acreditar no meu potencial, pela acessibilidade, compreensão e sua claríssima dedicação ao ofício da educação.

E por fim, agradeço à Simons Alimentos por disponibilizar parte dos materiais utilizados neste trabalho.

Muito Obrigado.

*“We shall never surrender.”*

**Winston Churchill**

## SUMARIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	IX
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	X
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	XI
<b>RESUMO</b> .....	XIII
<b>ABSTRACT</b> .....	XIV
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. OBJETIVO</b> .....	17
<b>2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS</b> .....	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA</b> .....	17
<b>3.1 METAIS PESADOS</b> .....	17
<b>3.1.1 CHUMBO</b> .....	18
<b>3.1.2 CÁDMIO</b> .....	19
<b>3.2 ADSORÇÃO</b> .....	20
<b>3.2.1 CINETICA DE ADSORÇÃO</b> .....	21
<b>3.2.2 MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA</b> .....	22
<b>3.2.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO</b> .....	24
<b>3.2.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO</b> .....	26
<b>3.3 CARVÃO ATIVADO</b> .....	27
<b>3.4 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO</b> .....	29
<b>3.4.1 MATERIAL PERCURSOR</b> .....	30
<b>3.4.2 CARBONIZAÇÃO</b> .....	31
<b>3.4.3 ATIVAÇÃO</b> .....	31
<b>3.5 CAROÇO DE PÊSSEGO</b> .....	32
<b>3.6 UTILIZAÇÃO DE CAROÇO DE PÊSSEGO PARA A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO</b> .....	33
<b>3.7 ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS POR CARVÃO ATIVADO</b> .....	33
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	34
<b>4.1. MATERIAL</b> .....	34
<b>4.2. PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO</b> .....	35
<b>4.3. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO</b> .....	36

<b>4.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO</b> .....	37
<b>4.4.1. EXPERIMENTOS CINÉTICOS</b> .....	38
<b>4.4.2. EXPERIMENTOS DE EQUILIBRIO</b> .....	38
<b>4.4.3. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS</b> .....	39
<b>4.5. ANÁLISE DE REGRESSÃO</b> .....	39
<b>4.6. ESTIMATIVA DO CUSTO DE PRODUÇÃO</b> .....	39
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	40
<b>5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO</b> .....	40
<b>5.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO</b> .....	46
<b>5.3. ANÁLISE DE WEBER E MORRIS</b> .....	49
<b>5.4. EQUILIBRIO DE ADSORÇÃO</b> .....	52
<b>5.5. TERMODINAMICA DE ADSORÇÃO</b> .....	55
<b>5.6. ESTIMATIVA DO CUSTO DE PRODUÇÃO</b> .....	56
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	57
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	59

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Termos utilizados em adsorção</i> .....	20
<i>Figura 2 - Representação esquemática dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem na adsorção</i> .....	23
<i>Figura 3 - Tipos de isotermas de adsorção em fase líquida</i> .....	25
<i>Figura 4 - Representação dos diferentes tipos de poros em um sólido</i> .....	28
<i>Figura 5 - Alguns grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado</i> .....	29
<i>Figura 6 - Processo de produção do carvão ativado</i> .....	30
<i>Figura 7 - Etapas de produção do Carvão Ativado</i> .....	35
<i>Figura 8 - Pré-Tratamento do Caroço de pêssago</i> .....	36
<i>Figura 9 - Impregnação do agente ativante e carbonização do material precursor</i> .....	36
<i>Figura 10 - Imagem MEV do Carvão Ativado</i> .....	41
<i>Figura 11 - Imagem MEV do Carvão Ativado após a adsorção de <math>Pb^{+}</math></i> .....	42
<i>Figura 12 - Imagem MEV do Carvão Ativado após a adsorção de <math>Cd^{+}</math></i> .....	42
<i>Figura 13 - Espectro EDS do carvão</i> .....	43
<i>Figura 14 - Espectro EDS do carvão após adsorção de <math>Pb^{+}</math></i> .....	43
<i>Figura 15 - Espectro EDS do carvão após adsorção de <math>Cd^{+}</math></i> .....	44
<i>Figura 16 - Gráfico TGA para as condições de Carvão Ativado</i> .....	45
<i>Figura 17 - Difração de raios x (DRX) dos carvões</i> .....	46
<i>Figura 18 - Curvas cinéticas da adsorção de chumbo em carvão ativado</i> .....	47
<i>Figura 19 - Curvas cinéticas da adsorção de cádmio em carvão ativado</i> .....	48
<i>Figura 20 - Gráfico de Weber e Morris para a adsorção de chumbo em carvão ativado</i> .....	50
<i>Figura 21 - Gráfico de Weber e Morris para a adsorção de cádmio em carvão ativado</i> .....	50
<i>Figura 22 - Isotermas de equilíbrio de adsorção de chumbo em carvão ativado</i> .....	52
<i>Figura 23 - Isotermas de equilíbrio de adsorção de cádmio em carvão ativado</i> .....	53

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Diferenças entre adsorção física e química. ....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 2 - Propriedades do carvão ativado. ....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 3 -Parâmetros cinéticos da adsorção de chumbo em carvão ativado. ....</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 4 - Parâmetros cinéticos da adsorção de cádmio em carvão ativado. ....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 5 -Constantes de difusão do modelo de Weber Morris para a adsorção de chumbo e cádmio em carvão ativado. ....</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 6 - Parâmetros de equilíbrio da adsorção de chumbo em carvão. ....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 7 - Parâmetros de equilíbrio da adsorção de cádmio em carvão. ....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de chumbo em carvão. ....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 9 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de cádmio em carvão. ....</i>	<i>56</i>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- a - Velocidade inicial do modelo de Elovich, em  $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$
- As - Área superficial específica, em  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
- b - Constante de desorção do modelo de Elovich, em  $\text{g mg}^{-1}$
- C - Parâmetro do modelo de Weber e Morris relacionado com a espessura da camada limite do filme
- C<sub>e</sub> - Concentração de adsorbato no equilíbrio, em  $\text{mg L}^{-1}$
- C<sub>f</sub> - Concentração de adsorbato final, em  $\text{mg L}^{-1}$
- C<sub>o</sub> - Concentração de adsorbato inicial, em  $\text{mg L}^{-1}$
- C<sub>t</sub> - Concentração de adsorbato no tempo t, em  $\text{mg L}^{-1}$
- D<sub>p</sub> - Diâmetro médio de partícula, em  $\mu\text{m}$
- DRX - Análises de Difração de Raios-x
- EDS - Energy Dispersive Spectrometry
- EMR - Erro médio relativo, em %
- IARC - International Agency for Research on Cancer
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- k<sub>1</sub> - Constante cinética de pseudoprimeira ordem, em  $\text{min}^{-1}$
- k<sub>2</sub> - Constante cinética de pseudossegunda ordem, em  $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$
- k<sub>D</sub> - Constante de equilíbrio termodinâmico
- k<sub>F</sub> - Constante de Freundlich, em  $\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$
- K<sub>H</sub> - Constante do modelo de Henry, em  $\text{L g}^{-1}$
- k<sub>L</sub> - Constante de Langmuir, em  $\text{mg g}^{-1}$
- k<sub>WB</sub> - Constante da taxa de difusão do modelo de Weber e Morris, em  $\text{mg g}^{-1} \text{t}^{-1/2}$
- m - Massa do adsorvente, em g
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- n<sub>F</sub> - Parâmetro do modelo de Freundlich
- Ø - Esfericidade

$q$  – Capacidade de adsorção, em  $\text{mg g}^{-1}$

$q_1$  - Capacidade de adsorção obtida através do modelo de pseudoprimeira ordem, em  $\text{mg g}^{-1}$

$q_2$  - Capacidade de adsorção obtida através do modelo de pseudossegunda ordem, em  $\text{mg g}^{-1}$

$q_e$  - Capacidade de adsorção no equilíbrio, em  $\text{mg g}^{-1}$

$q_{i,\text{exp}}$  - Valor de  $q$  mensurado experimentalmente

$\bar{q}_{i,\text{exp}}$  - Média dos valores de  $q$  mensurados experimentalmente

$q_{i,\text{modelo}}$  - Valor de  $q$  predito através do ajuste dos modelos

$q_m$  - Capacidade máxima de adsorção de Langmuir, em  $\text{mg g}^{-1}$

$q_t$  - Capacidade de adsorção no tempo  $t$ , em  $\text{mg g}^{-1}$

$R$  - Constante universal dos gases,  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$R^2$  - Coeficiente de determinação

$T$  - Temperatura, em K

$t$  - Tempo, em min

TGA - Análise Termogravimétrica

$V$  – Volume da solução, em L

$\Delta G$  - Variação da energia livre de Gibbs, em  $\text{kJ mol}^{-1}$

$\Delta H$  - Variação da entalpia de adsorção, em  $\text{kJ mol}^{-1}$

$\Delta S$  - Variação da entropia de adsorção, em  $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$\rho$  - Massa específica, em  $\text{kg m}^{-3}$

## RESUMO

### **Título: ADSORÇÃO DE Pb<sup>+</sup> E Cd<sup>+</sup> USANDO CARVÃO ATIVADO PROVENIENTE DE CAROÇO DE PÊSSEGO**

Carvão ativado foi produzido a partir do caroço de pêsego por ativação química, para a separação dos metais pesados, Pb<sup>+</sup> e Cd<sup>+</sup>, de meio aquoso. Os carvões ativados produzidos a partir de resíduos agrícolas são uma alternativa interessante para seu uso como adsorventes e suportes de catalisadores no campo do tratamento de águas residuais, e representam um importante benefício ecológico. As caracterizações texturais, morfológicas e químicas do material foram realizadas, revelando um sólido mesoporoso. Os efeitos de diferentes condições experimentais sobre a capacidade de adsorção, concentração inicial dos metais, e temperatura foram investigados. As isotermas de adsorção foram conduzidas, obtendo-se o maior valor de capacidade de adsorção de chumbo e cádmio, 159 mg g<sup>-1</sup> e 78,54 mg g<sup>-1</sup> respectivamente, ambas à temperatura mais alta de 45°C.

Palavras-chave: adsorção; carvão ativado; caroço de pêsego; metais pesados

Autor: Guilherme Medina Cameu

Orientador: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

## ABSTRACT

### **Title: ADSORPTION OF Pb<sup>+</sup> AND Cd<sup>+</sup> USING PEACH STONES ACTIVATED CARBON**

Activated carbon was produced from peach stones by chemical activation in order to separate the heavy metals, Pb<sup>+</sup> and Cd<sup>+</sup>, from water. Activated carbons produced from agricultural waste are an interesting alternative for their use as adsorbents and catalyst supports in the field of wastewater treatment and represent an important ecological benefit. Textural, morphological and chemical characterizations of the material were carried out, revealing a mesoporous solid. The effects of different experimental conditions on adsorption capacity, initial metal concentration, and temperature were investigated. The adsorption isotherms were conducted, obtaining the highest adsorption capacity value for lead and cadmium, 159 mg g<sup>-1</sup> and 78.54 mg g<sup>-1</sup> respectively, both at the highest temperature of 45°C.

Keywords: adsorption; activated carbon; peach stones; heavy metals

Author: Guilherme Medina Cameu

Advisor: Prof. Dr. Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior

## 1. INTRODUÇÃO

Os efluentes industriais contendo metais pesados, especialmente chumbo e cádmio, representam uma das principais preocupações ambientais no cenário industrial atual. Estes metais são amplamente utilizados em diversos processos industriais, como galvanoplastia, produção de baterias e fabricação de pigmentos, entre outros. No entanto, quando essas atividades não são devidamente controladas, esses metais podem ser liberados no meio ambiente através dos efluentes industriais, resultando em sérios riscos à saúde humana e à ecologia dos ecossistemas aquáticos. Portanto, o estudo e a implementação de práticas de tratamento de efluentes são essenciais para minimizar os impactos negativos desses metais pesados no meio ambiente (SHARMA et al., 1983; USEPA, 2023)

Exposições ao chumbo podem acarretar problemas cardiovasculares, aumento da pressão arterial, hipertensão, função renal diminuída, problemas reprodutivos (em homens e mulheres) e a doença conhecida como saturnismo. Em crianças seus efeitos são ainda mais graves podendo acarretar e perda de QI, perda de audição, anemia e retardo no crescimento (EPA, 2002). Em seres humanos o rim é o principal órgão afetado pelo cádmio, devido à longa meia vida do metal (10-35 anos), (Akerstrom et al., 2013). Também, segundo a agência internacional de pesquisa de câncer (IARC) há evidências suficientes que o cádmio é carcinogênico para humanos. (WHO, 2010)

Devido ao alto risco que essas substâncias apresentam torna-se necessário diminuir sua concentração em efluentes industriais que são descartados na natureza após tratamento. A adsorção é a operação com melhor custo-benefício para tratamento de resíduos em baixas concentrações em meio aquoso, sendo o carvão ativado comercial o adsorvente mais utilizado industrialmente (LIN et al., 2009).

O caroço de pêssego tem se destacado como um material promissor na produção de carvão ativado, para a remoção de corantes via adsorção, devido às suas propriedades físicas e químicas únicas. Sua estrutura porosa e alta concentração de carbono o tornam ideal para a adsorção de uma ampla gama de substâncias, desde impurezas orgânicas em água até compostos indesejados em processos industriais. Além disso, o uso do caroço de pêssego como matéria-prima para o carvão ativado representa uma abordagem sustentável, aproveitando um subproduto da indústria de alimentos que, de outra forma, seria descartado (HEYLMANN et al., 2021).

O Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional de pêssego no período 2018-2020, com média de 128.568 toneladas/ano, correspondendo a 63,8% da produção total do país. Tendo a região sul do estado como a maior produtora do estado, sendo os municípios de Pelotas e Canguçu os principais destaques em valores de produção ambos com valores em média acima de 10 mil toneladas/ano. Juntamente com os municípios de Pinto Bandeira e Farroupilha concentram 55% da produção estadual

(ATLAS SOCIOECONÔMICO RIO GRANDE DO SUL, 2023).

O presente trabalho visa a produção de carvão para a remoção dos elementos  $Pb^{+}$  e  $Cd^{+}$  do meio aquoso, utilizando a operação unitária de adsorção. O material precursor escolhido para produção do carvão foi o caroço de pêsego, proveniente de resíduos de indústrias alimentícias.

## **2. OBJETIVO**

Produzir carvão ativado, por meio de ativação química com  $H_3PO_4$ , a partir de caroço de pêssgo obtido do processo de produção de indústrias alimentícias locais, e aplicá-lo na adsorção de  $Pb^+$  e  $Cd^+$  em meio aquoso.

### **2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Produzir carvão ativado a partir de caroço de pêssgo, realizando ativação química.
- Caracterizar o carvão ativado produzido;
- Obter experimentalmente as curvas cinéticas de adsorção de  $Pb^+$  e  $Cd^+$  e verificar o ajuste dos modelos cinéticos em diferentes taxas de agitação;
- Avaliar o efeito da taxa de agitação na adsorção de  $Pb^+$  e  $Cd^+$  através do modelo de Weber e Morris;
- Obter experimentalmente as isotermas de equilíbrio de adsorção de  $Pb^+$  e  $Cd^+$  e verificar o ajuste dos modelos de isotermas em diferentes temperaturas;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos de adsorção de  $Pb^+$  e  $Cd^+$ .
- Avaliar o custo de produção do adsorvente produzido.

## **3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA**

### **3.1 METAIS PESADOS**

Os metais pesados são um grupo de elementos químicos com alta densidade e elevado número atômico, que inclui elementos como chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), arsênio (As), cobre (Cu), zinco (Zn), entre outros. Eles são amplamente utilizados na indústria para uma variedade de aplicações, incluindo fabricação de baterias, eletrônicos, tintas, plásticos, entre outros produtos. No entanto, devido à sua toxicidade e persistência no ambiente, a liberação inadequada desses metais pode causar sérios danos à saúde humana e ao ecossistema, tornando-se uma importante preocupação ambiental e de saúde pública (WHO, 2011).

Os metais pesados podem ser liberados no meio ambiente a partir de diversas fontes, incluindo atividades industriais, mineração, agricultura, descarga de esgotos, resíduos sólidos e até mesmo fontes naturais. A contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas ocorre quando esses metais são descartados ou lixiviados de resíduos e efluentes industriais. Uma vez liberados, os metais pesados

podem se acumular nos ecossistemas aquáticos e terrestres, sendo absorvidos por plantas e animais. Além disso, os seres humanos também podem ser expostos a esses metais por meio da ingestão de alimentos contaminados ou da exposição direta em ambientes poluídos.

Para lidar com a ameaça representada pelos metais pesados, é fundamental adotar medidas eficazes de prevenção e controle da poluição. Isso inclui o desenvolvimento de regulamentações rigorosas para o descarte de resíduos industriais e efluentes, bem como o estabelecimento de limites seguros de contaminação nos alimentos e água potável. Além disso, a reciclagem e o tratamento adequado de resíduos que contenham metais pesados podem reduzir significativamente a liberação desses elementos no ambiente (ATSDR, 2020; WHO, 2011).

### **3.1.1 CHUMBO**

O chumbo é um metal encontrado naturalmente na crosta terrestre cujo número atômico é 82, o raio atômico é 154 pm e a massa molar é igual a  $207,2 \text{ g mol}^{-1}$  (SHRIVER et al., 1994), geralmente em forma de compostos, combinado com um ou dois elementos. Uma das características desse metal é a sua resistência a corrosão. Dado sua resistência, o chumbo é amplamente utilizado para a composição de ligas metálicas utilizadas em canos, baterias, munição. (ATSDR, 2012)

De acordo com o ranking de prioridades de interesse do metal referido por Volesky (VOLESKY, 2001), o Pb é um dos metais pesados mais interessantes para remoção e/ou recuperação considerando a combinação de risco ambiental e esgotamento de reservas. Este metal é amplamente utilizado em muitas aplicações industriais, como fabricação de baterias de armazenamento, pigmentos de pintura, combustíveis, materiais fotográficos, fabricação de explosivos, revestimentos, indústrias automobilísticas, aeronáuticas e siderúrgicas (JALALI et al., 2002). A poluição por chumbo resulta de tingimento têxtil, indústrias de cerâmica e vidro, refino de petróleo, fabricação de baterias e operações de mineração (CLUNE et al., 2019). O chumbo é um elemento altamente tóxico e cumulativo, acumula-se principalmente nos ossos, cérebro, rins e músculos. O envenenamento por chumbo em humanos causa graves danos aos sistemas renais, nervoso e reprodutivo, fígado e cérebro. Na água potável, mesmo em baixa concentração pode causar anemia, encefalopatia, hepatite e síndrome de nefrite (MOREIRA et al., 2009).

Em casos mais graves, os danos cerebrais e renais podem levar à morte. Além disso, outros sinais e sintomas podem ser observados: fadiga; irritabilidade; distúrbios do sono; dor de cabeça; dificuldades de concentração; redução da libido; fraqueza nos dedos, pulsos e tornozelos; cólicas abdominais; anorexia; náuseas; constipação intestinal; diarreia; pequeno aumento da pressão arterial; anemia; aborto em grávidas; parto prematuro; desenvolvimento neurológico comprometido em

crianças; infertilidade masculina; entre outros. O chumbo é reconhecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana (CEVS RS, 2022).

### 3.1.2 CÁDMIO

O cádmio, cujo número atômico é 48, o raio atômico é 152 pm e a massa molar é igual a 112,41 g mol<sup>-1</sup> (SHRIVER et al., 1994), é um elemento relativamente raro e não é encontrado como metal puro na natureza. Ocorre principalmente em associação com minérios sulfetados de zinco, chumbo e cobre. O cádmio só foi produzido comercialmente no século XX como subproduto da indústria de refino de zinco (INTERNATIONAL CADMIUM ASSOCIATION, 2022).

A galvanoplastia (processo eletrolítico que consiste em recobrir um metal com outro) é um dos processos industriais que mais utiliza o cádmio (entre 45 a 60% da quantidade produzida por ano). O homem expõe-se ocupacionalmente na fabricação de ligas, varetas para soldagens, baterias Ni-Cd, varetas de reatores, fabricação de tubos para TV, pigmentos, esmaltes e tinturas têxteis, fotografia, litografia e pirotecnia, estabilizador plástico, fabricação de semicondutores, células solares, contadores de cintilação, retificadores e lasers (INTERNATIONAL CADMIUM ASSOCIATION, 2022).

Rejeitos não-ferrosos e artigos que contêm cádmio contribuem significativamente para a poluição ambiental. Outras formas de contaminação do solo são através dos resíduos da fabricação de cimento, da queima de combustíveis fósseis e lixo urbano e de sedimentos de esgotos (ATSDR, 2012).

Na agricultura, uma fonte direta de contaminação pelo cádmio é a utilização de fertilizantes fosfatados. Sabe-se que a captação de cádmio pelas plantas é maior quanto menor o pH do solo. Nesse aspecto, as chuvas ácidas representam um fator determinante no aumento da concentração do metal nos produtos agrícolas. Dessa forma, a principal via de exposição para indivíduos não fumantes é a alimentação. Em indivíduos fumantes a principal via de exposição é o cigarro. Isto ocorre porque a planta do tabaco acumula naturalmente altas concentrações de Cd em suas folhas (ATSDR, 2012).

O cádmio é um elemento de vida biológica longa (10 a 30 anos) e de lenta excreção pelo organismo humano. O órgão alvo primário nas exposições ao cádmio a longo prazo é o rim. Os efeitos tóxicos provocados por ele compreendem principalmente distúrbios gastro-intestinais, após a ingestão do agente químico. A inalação de doses elevadas produz intoxicação aguda, caracterizada por pneumonite e edema pulmonar (ATSDR, 2012).

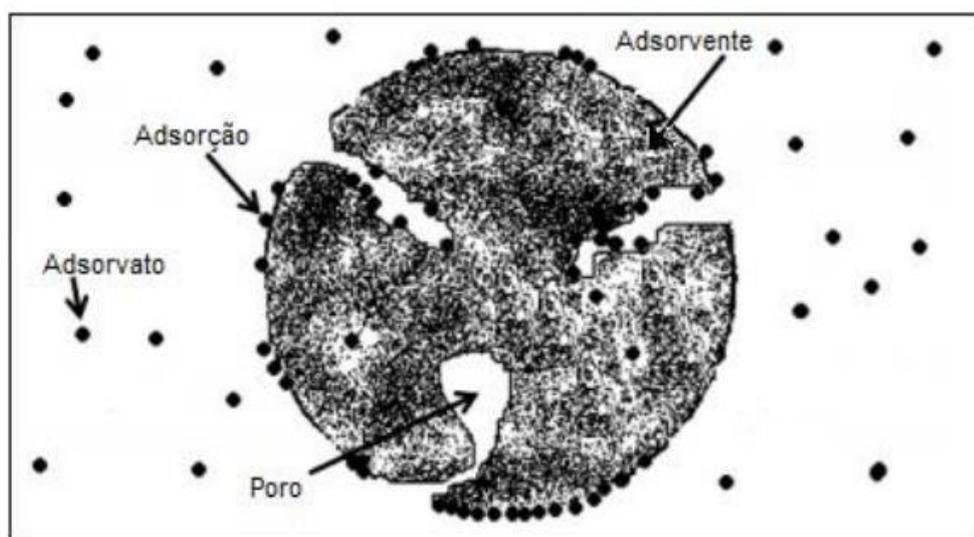
Estudos recentes indicam que o cádmio é capaz de induzir alterações epigenéticas em células de mamíferos. Como a epigenética aberrante desempenha um papel decisivo no desenvolvimento de vários tipos de câncer e doenças crônicas, o Cd pode causar riscos patogênicos por meio de

mecanismos epigenéticos. Vários dados epidemiológicos e experimentais indicam que a exposição crônica ao cádmio em seres humanos pode estar associada à carcinogênese, principalmente no pulmão, mas também na próstata, rins, mama, bexiga urinária, nasofaringe, pâncreas e sistema hematopoiético (TAVARES et al., 1992).

### 3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (DO NASCIMENTO et al., 2014). A Figura 1 apresenta uma ilustração do fenômeno da adsorção.

*Figura 1 - Termos utilizados em adsorção*



Fonte: Adaptado de Montanher et al. (2007)

Discutindo os fundamentos da adsorção é importante fazer a distinção entre adsorção física, envolvendo somente forças intermoleculares relativamente fracas, e adsorção química ou quimissorção que envolve, essencialmente, a formação de uma ligação química entre a molécula de

adsorvato e a superfície do adsorvente. Apesar de essa distinção ser conceitualmente útil existem muitos casos intermediários e não ser sempre possível categorizar um sistema particular inequivocadamente (RUTHVEN, 1984). As características gerais que diferenciam a adsorção física e química, são as seguintes:

*Tabela 1 - Diferenças entre adsorção física e química.*

<b>Adsorção física</b>	<b>Adsorção química</b>
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação do adsorvato)	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação do adsorvato)
Não específico	Altamente específico
Monofásico ou Multifásico. Sem dissociação de espécies adsorvidas. Apenas significativo em temperaturas relativamente baixas.	Apenas Monofásico. Pode envolver dissociação. Possível em uma ampla faixa de temperatura.
Rápida, não ativada, reversível. Sem transferência de elétrons embora a polarização do adsorvato possa ocorrer.	Ativado, pode ser lenta e irreversível. Transferência de elétrons levando a formação de uma ligação entre adsorvato e superfície.

Fonte: Adaptado de RUTHVEN. (1984)

Como o fenômeno de adsorção na interface adsorvente-adsorvato conduz a uma alteração na concentração da solução, a quantidade de adsorvato adsorvida é calculada através do balanço de massa dado pela Equação 1.

$$q = \left( \frac{C_0 - C_f}{m} \right) V \quad (1)$$

onde q é a capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>), C<sub>0</sub> e C<sub>f</sub> são as concentrações de adsorvato inicial e final, respectivamente (mg L<sup>-1</sup>), m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

A capacidade de adsorção é altamente dependente de diversos fatores como propriedades do adsorvente (porosidade, área superficial, tamanho de partícula, grupos funcionais), propriedades do adsorvato (estrutura, solubilidade, carga iônica, pK<sub>a</sub>, polaridade) e condições da solução (pH, temperatura, força iônica, concentração do adsorvato, competitividade do adsorvato com outros componentes da solução) (SOTO et al., 2011).

### 3.2.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O estudo da cinética é de fundamental importância, visto que a cinética controla a eficiência da operação de adsorção, fornece informações sobre a velocidade em que a adsorção acontece e sobre as interações que ocorrem na interface adsorvato-adsorvente (CRINI et al., 2008). Alguns dos modelos cinéticos mais utilizados são os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem assume que a adsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do adsorvente e a solução e pode ser expresso de acordo com a Equação 2 (HO et al., 1998; QIU et al., 2009).

$$q_t = q_1(1 - e^{(-k_1t)}) \quad (2)$$

onde  $q_t$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ,  $k_1$  é a constante cinética de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $q_1$  é a capacidade de adsorção obtida através do modelo de pseudoprimeira ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O modelo cinético de pseudossegunda ordem acopla na mesma equação os coeficientes interno e externo de transferência de massa e, geralmente, é adequado em processos de quimissorção. Este modelo pode ser expresso de acordo com a Equação 3 (HO et al., 1998; QIU et al., 2009).

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2q_2^2) + (t/q_2)} \quad (3)$$

onde  $k_2$  é a constante cinética de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $q_2$  é a capacidade de adsorção obtida através do modelo de pseudossegunda ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

O modelo de Elovich é adequado em processos que envolvem quimissorção e quando a velocidade de adsorção decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial. Este modelo pode ser representado pela Equação 4 (HO et al., 1998; QIU et al., 2009).

$$q_t = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (4)$$

onde  $a$  é a velocidade inicial do modelo de Elovich devido  $(dq/dt) = a$ , quando  $q_t = 0$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) e  $b$  é a constante de desorção do modelo de Elovich ( $\text{g mg}^{-1}$ ) que indica a extensão da cobertura da superfície.

### 3.2.2 MECANISMO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

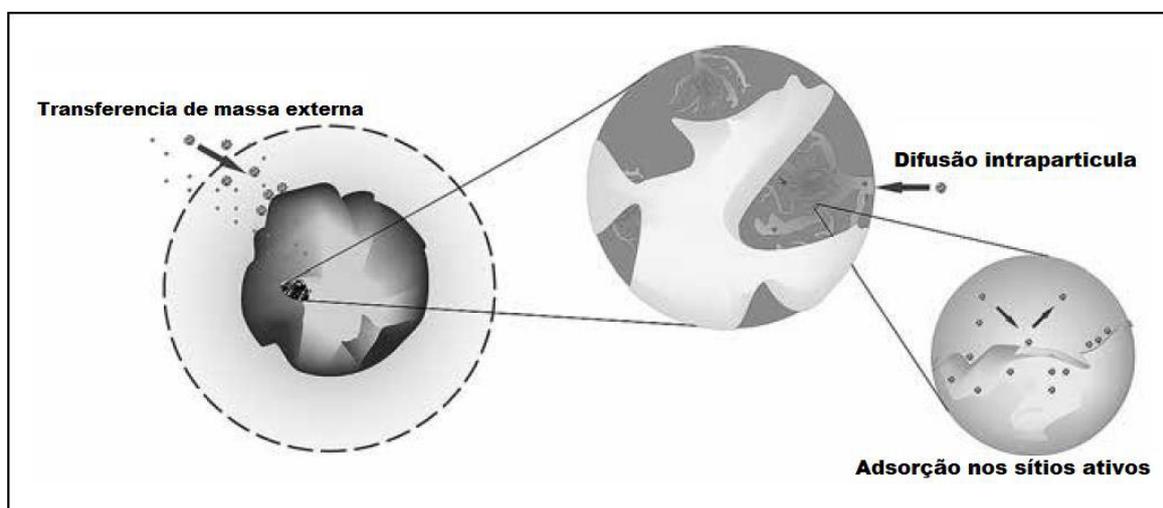
A elucidação dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem no fenômeno de adsorção

é relevante, pois possibilita o conhecimento da maneira pela qual o adsorvato interage com o adsorvente (CRINI et al., 2008). Em geral, os mecanismos envolvidos na adsorção são:

- I. Transferência de massa externa;
- II. Difusão intrapartícula;
- III. Adsorção nos sítios ativos.

A representação esquemática da Figura 2 mostra uma partícula adsorvente com os mecanismos de transferência de massa envolvidos na adsorção.

*Figura 2 - Representação esquemática dos mecanismos de transferência de massa que ocorrem na adsorção.*



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO et al., 2014

Na transferência de massa externa, ou difusão no filme, ocorre a migração das moléculas de adsorvato do seio da solução, através do filme estagnado de fluido ao redor da partícula do adsorvente, até a superfície externa do mesmo (MCKAY et al., 1986). Neste caso, a resistência a transferência de massa está na fase líquida, e é mensurada através do coeficiente de transferência de massa externo (SUZUKI, 1990). Na difusão intrapartícula as moléculas de adsorvato difundem-se a partir da superfície da partícula do adsorvente, migrando pela estrutura interna de poros do material (RUTHVEN, 1984). Nesta região, a resistência a transferência de massa está na fase sólida, sendo determinada pela difusividade intrapartícula (SUZUKI, 1990).

Quando a resistência a transferência de massa está na fase líquida, a resistência a difusividade no interior da partícula pode ser negligenciada. Já quando a resistência a transferência de massa é

interna, a difusão intrapartícula controla o processo (QIU et al., 2009).

Para identificar os mecanismos de transferência de massa geralmente é utilizada a teoria de Weber e Morris. Onde o gráfico da capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) em função da raiz quadrada do tempo ( $t^{1/2}$ ) apresenta multilinearidade, sendo que cada porção representa um mecanismo de transferência de massa. O modelo de Weber e Morris pode ser representado pela Equação 5 (DOTTO et al., 2011; WEBER et al., 1963; ZHU et al., 2016).

$$q_t = K_{WB}t^{1/2} + C \quad (5)$$

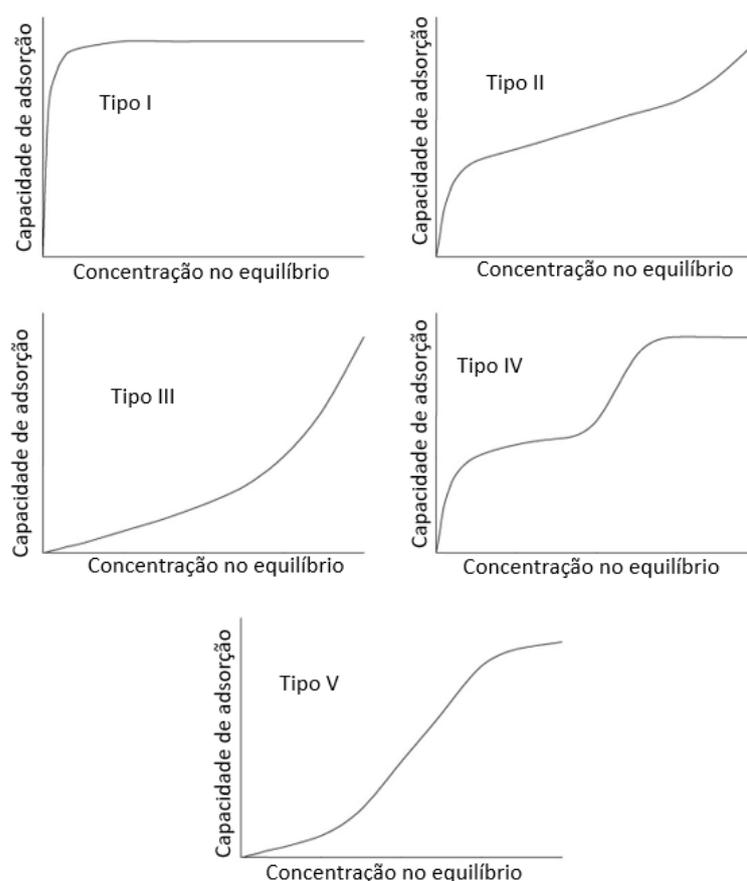
onde  $K_{WB}$  é a constante da taxa de difusão do modelo de Weber e Morris ( $\text{mg g}^{-1} \text{ t}^{-1/2}$ ), e  $C$  é um parâmetro do modelo de Weber e Morris relacionado com a espessura aparente da camada limite do filme.

A primeira porção linear é relacionada com a transferência de massa externa (difusão no filme). A segunda porção é relacionada com a difusão intrapartícula. E a terceira porção linear representa o equilíbrio final, quando a difusão intrapartícula desacelera em função da concentração muito baixa de adsorvato na solução (DOTTO et al., 2011). Se a primeira porção linear não passar pela origem, indica que a adsorção é governada por difusão intrapartícula. Valores positivos do parâmetro  $C$  são atribuídos a uma adsorção inicialmente muito rápida (ZHU et al., 2016).

### 3.2.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O equilíbrio de adsorção é estudado através da obtenção das isotermas de adsorção, as quais descrevem como o adsorvato entra em contato com a superfície do adsorvente, sendo, portanto, importantes para aperfeiçoar o uso do adsorvente. Além disso, por meio das isotermas de equilíbrio pode-se determinar a capacidade máxima de adsorção em uma determinada condição (CRINI et al., 2008). Pode-se apresentar cinco tipos de isotermas de adsorção em fluídos, como pode ser observado na Figura 3 (BLÁZQUEZ et al., 2010).

Figura 3 - Tipos de isotermas de adsorção em fase líquida.



Fonte: Adaptado de BLÁZQUEZ et al., 2010

A isoterma do tipo I apresenta um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de monocamada em adsorventes não porosos ou microporosos. As isotermas do tipo II e III indicam a formação de multicamadas geralmente em adsorvente com uma grande variedade de tamanho de poros. As isotermas do tipo IV são relativas a adsorção em multicamadas via condensação em mesoporos. A isoterma do tipo V é observada considerando os efeitos de atração intermoleculares entre o adsorvente e adsorvato (BLÁZQUEZ et al., 2010).

Existem vários modelos de isotermas de equilíbrio para analisar os dados experimentais e descrever o equilíbrio de adsorção, sendo que os modelos de Langmuir, Freundlich e Henry estão entre os mais utilizados.

O modelo de isoterma de Langmuir assume que um adsorvente possui sítios de adsorção específicos, homogêneos e energeticamente idênticos e prevê o recobrimento da monocamada na superfície externa do adsorvente. Tendo então o adsorvente uma capacidade finita de adsorver determinado adsorvato, a saturação da monocamada (com  $C_e \rightarrow \infty$ ) é representada pela Equação 6 (LANGMUIR, 1918; ZHANG et al., 2010).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (6)$$

onde  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L mg}^{-1}$ ), e  $q_e$  e  $C_e$  são a capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e a concentração de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente.

O modelo de isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas heterogêneos, e é representada pela Equação 7 (FREUNDLICH, 1907; ZHANG et al., 2010).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

onde  $k_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ) e  $1/n_F$  é o fator de heterogeneidade.

A isoterma de Henry ou modelo linear é utilizada quando a superfície do adsorvente pode ser considerada uniforme, e a solução for diluída, nos quais a curva de equilíbrio pode ser aproximada por uma reta que necessariamente passa pela origem dos eixos coordenados, 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 8 (PICCIN et al., 2012; GOMES et al., 2017):

$$q_e = K_H C_e \quad (8)$$

sendo,  $q_e$  a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração da fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $K_H$  é a constante do modelo ( $\text{L g}^{-1}$ ).

### 3.2.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica de adsorção é estudada a partir dos parâmetros, os quais fornecem informações sobre as energias envolvidas no fenômeno. As características de adsorção de um material podem ser expressas em parâmetros termodinâmicos como variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ), variação da entalpia de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e variação da entropia de adsorção ( $\Delta S^\circ$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Estes valores indicam se o processo é espontâneo, se é endotérmico ou exotérmico, e

oferecem informações sobre a heterogeneidade energética da superfície do adsorvente. A variação da energia livre Gibbs pode ser calculada através da Equação 9 (ELWAKEEL, 2009; LIU, 2009).

$$\Delta G = -RT \ln k_D \quad (9)$$

onde R é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), T é a temperatura (K) e  $k_D$  é a constante de equilíbrio termodinâmico, a qual pode ser obtida pela adimensionalização da razão  $q_e/C_e$ , a qual pode ser realizada multiplicando-se esta relação pela massa específica da solução.

De acordo com a termodinâmica, a variação da energia livre de Gibbs é a diferença entre a entalpia de adsorção e o produto da temperatura e da entropia de adsorção, a uma temperatura constante. Aplicando este conceito à Equação 9, os parâmetros termodinâmicos  $\Delta H$  e  $\Delta S$  podem ser determinados através da relação de Van't Hoff, representada pela Equação 10 (ELWAKEEL, 2009).

$$\ln k_D = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

### 3.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material carbonáceo amorfo, que possui uma estrutura interna de poros bem desenvolvida, constituída de micro, meso e macroporos, elevada área superficial e pode possuir a presença de grupos funcionais em sua superfície, que constituem os sítios ativos (BHATNAGAR et al., 2013). Devido a estas características, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, possuindo elevada capacidade de adsorção para diversos tipos de adsorvato (LIN et al., 2009).

Define-se micro, meso e macroporos a partir da seguinte classificação (IUPAC, 1985):

- I. Microporos: poros com diâmetro inferior a 2 nm;
- II. Mesoporos: poros com diâmetro entre 2 e 50 nm;
- III. Macroporos: poros com diâmetro superior a 50 nm.

Quanto à forma, os poros podem ser classificados como poros abertos e poros fechados, de acordo com a sua disponibilidade a um fluido externo, como representado na Figura 4. Os poros abertos (Figura 4 (a, b e c)) se comunicam com a superfície externa, já os poros fechados (Figura 4 (d)) apresentam-se isolados. Se um poro aberto permite o fluxo de um fluido, ele é designado poro de transporte (Figura 4 (a)). Quando um poro aberto não contribui para o fluxo de um fluido, ou seja, apresenta abertura em apenas uma das extremidades, ele é denominado poro tipo gaiola (Figura 4 (b e

c)). A rugosidade de superfície (Figura 4 (e)) também pode ser considerada um tipo de porosidade (FERREIRA et al., 2007; GREGG et al., 1982).

*Figura 4 - Representação dos diferentes tipos de poros em um sólido.*



Fonte: Ferreira et al., 2007.

O carvão ativado é constituído principalmente de átomos de carbono, cujo percentual pode variar de 40 a 97%, podendo conter a presença de outros átomos como oxigênio, enxofre, hidrogênio, nitrogênio, halogênios, presentes como grupos funcionais (BHATNAGAR et al., 2013). O oxigênio é predominantemente encontrado, presente na forma de grupos carboxílicos, fenólicos, éter, lactônicos, entre outros (YAHYA et al., 2015).

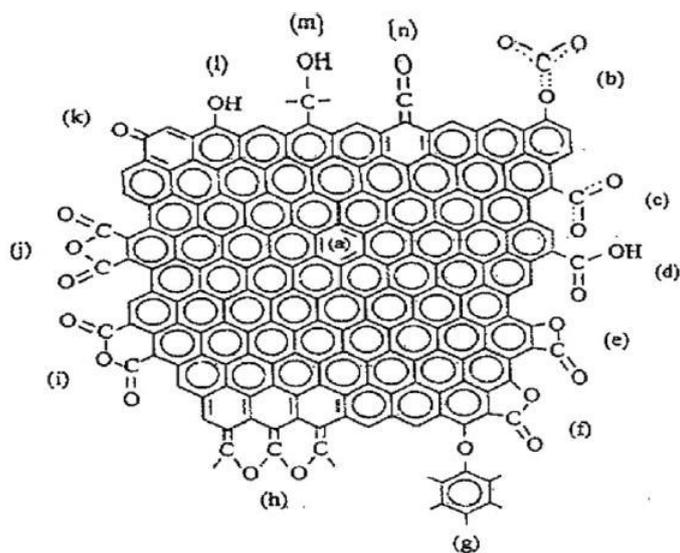
Os grupos funcionais e a quantidade de oxigênio presentes na superfície do carvão ativado dependem do material precursor utilizado para produção do carvão ativado, e também das condições de tratamento térmico (DIAS et al., 2007). Os grupos oxigenados ácidos (ácido carboxílico, lactona) e os grupos oxigenados não ácidos (éter, quinona) liberam  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$ , respectivamente, durante o tratamento térmico. Os grupos fenólicos, embora sejam ácidos, liberam  $\text{CO}$  e os grupos anidridos podem liberar tanto  $\text{CO}$  como  $\text{CO}_2$ . Dessa forma, dependendo das condições do tratamento térmico, estes grupos podem estar presentes no carvão ativado ou serem decompostos (GONZALEZ-SERRANO et al., 2004).

Em relação a carga dos grupos presentes na superfície do carvão ativado, podem existir grupos carregados positivamente ( $\text{C-OH}^{2+}$ ), neutros ( $\text{COH}$ ) e carregados negativamente ( $\text{CO}^-$ ). Os carvões com superfície protonada são denominados do tipo-H e os carvões com superfície ionizada são denominados do tipo-L (NIK et al., 2006).

A Figura 5 apresenta alguns dos grupos comumente encontrados na superfície do carvão ativado, sendo (a) aromático; (b) e (c) carboxil-carbonatos; (d) ácido carboxílico; (e) e (f) lactonas; (g)

e (h) éteres; (i) e (j) anidridos; (k) quinona; (l) fenol; (m) álcool e (n) cetona (YAHYA et al., 2015).

Figura 5 - Alguns grupos funcionais encontrados na superfície do carvão ativado.

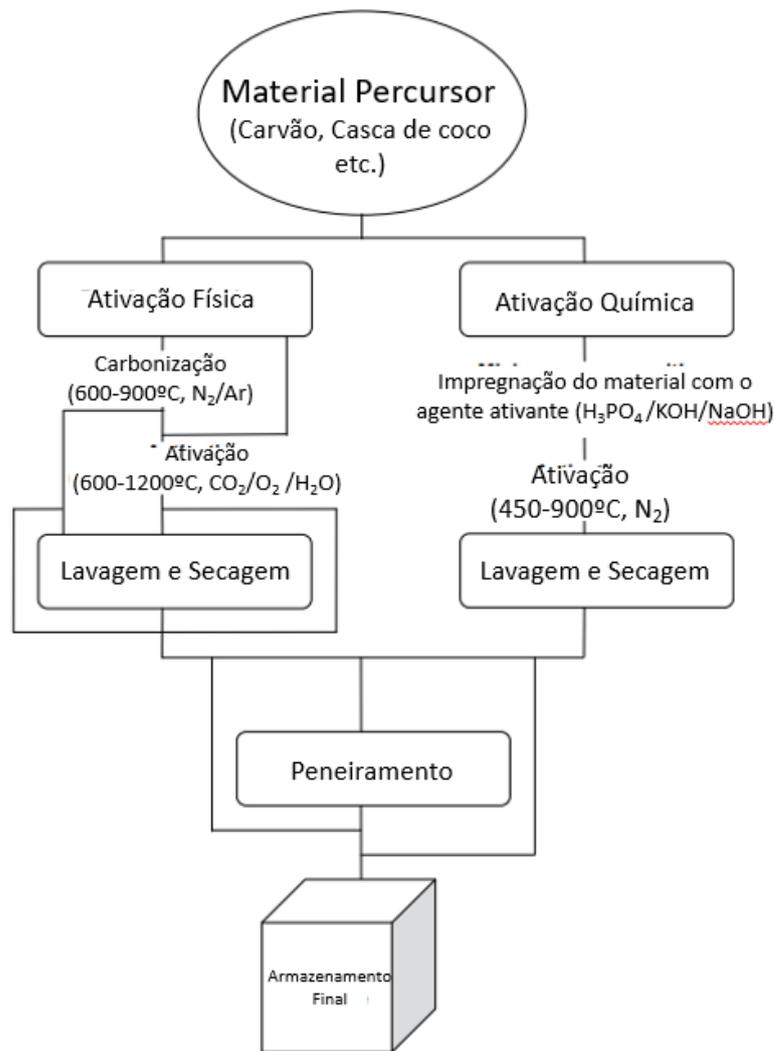


Fonte: Yahya et al., 2015.

### 3.4 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Em geral, a produção de carvão ativado consiste em duas etapas principais, sendo estas a carbonização do material precursor e a ativação, a qual pode ser física ou química (MOHAMAD NOR et al., 2013). A Figura 6 apresenta um esquema do processo de produção do carvão ativado.

Figura 6 - Processo de produção do carvão ativado.



Fonte: Adaptado de Gupta et al., 2009.

### 3.4.1 MATERIAL PERCURSOR

Um bom material precursor para produção de carvão ativado deve possuir elevado teor de carbono e baixo teor de material inorgânico (LINHARES et al., 2016). O alto preço dos carvões ativados produzidos atualmente, decorrente do emprego de materiais precursores de relativo alto custo, tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas focadas na utilização de materiais precursores alternativos (CHEN et al., 2010). Nesse sentido, estudos referentes à produção de carvão ativado a partir de resíduos lignocelulósicos das indústrias florestais e agrícolas vem desempenhando papel importante, uma vez que estas são matérias-primas abundantes e de baixo custo. A produção de carvão ativado a partir destes resíduos, além de acrescentar valor econômico aos mesmos, elimina os

problemas relativos ao seu descarte (DEMIRBAS, 2009; DENG et al., 2011).

### **3.4.2 CARBONIZAÇÃO**

A carbonização, ou pirólise, consiste no tratamento térmico do material precursor, sendo este realizado em temperaturas entre 400 e 1200 °C, geralmente sob atmosfera inerte. Durante a carbonização, ocorre a decomposição da celulose, hemicelulose, lignina e de outros compostos presentes no material precursor, com desprendimento de compostos químicos voláteis (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), e formação do esqueleto carbônico (EL-SHEIKH et al., 2004). Assim, com a formação de aglomerados de anéis ligados aleatoriamente, a estrutura torna-se mais carbonácea e mais aromática (RODRÍGUEZ-REINOSO et al., 1998). Pequenas quantidades de outros átomos, como oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e enxofre, presentes no material precursor, podem permanecer ligados à estrutura do carvão, situando-se na superfície das lâminas dos anéis aromáticos (ROUQUEROL et al., 1999).

O carvão obtido na carbonização já é poroso, mas pode apresentar poros parcialmente bloqueados por alcatrão e outros compostos não voláteis oriundos da decomposição dos constituintes do material precursor. Dessa forma, torna-se importante a etapa de ativação para obtenção de um carvão ativado com elevada porosidade e elevada área superficial (RODRÍGUEZ-REINOSO et al., 1998).

### **3.4.3 ATIVAÇÃO**

A ativação visa melhorar as características de porosidade e área superficial do carvão, através da eliminação dos produtos de decomposição que bloqueiam os poros (ROCHA et al., 2006). Dois diferentes métodos de ativação têm sido utilizados: a ativação física e a ativação química (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

A ativação física do carvão requer duas etapas. Inicialmente, é realizada a carbonização do material precursor e, em seguida, a ativação. A ativação física é realizada na presença de gases oxidantes, como dióxido de carbono, vapor d'água, ar ou uma combinação destes, em temperaturas entre 600 e 1200 °C (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; MOHAMAD NOR et al., 2013). O gás oxidante reage com os produtos de decomposição, eliminando-os na forma de monóxido de carbono. Assim, os poros são desobstruídos e ocorre aumento da porosidade do carvão (MOHAMAD NOR et al., 2013).

A ativação química é realizada, geralmente, pela impregnação prévia do material precursor com um agente ativante, sendo posteriormente realizado o tratamento térmico em temperaturas entre

400 e 1000 °C. Dentre os agentes ativantes mais utilizados encontrados na literatura, pode-se citar o cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), hidróxido de potássio (KOH) e ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

Os agentes ativantes incorporados ao interior da partícula do material precursor influenciam em sua decomposição, visto que reagem com seus compostos constituintes. Durante a carbonização, o agente ativante previamente impregnado promove a desidratação ou oxidação dos compostos constituintes do material precursor, reduzindo a formação de produtos de decomposição que bloqueiam os poros (MOHAMAD NOR et al., 2013; YAHYA et al., 2015). Após a carbonização, deve ser realizada a lavagem do carvão obtido, visto que a maior parte do agente ativante permanece nas partículas dele. Conseqüentemente, obtém-se um carvão com elevada porosidade (YAHYA et al., 2015).

Normalmente, na ativação química, o agente ativante e a proporção entre o agente ativante e o material precursor são os fatores que apresentam maior afeito nas características do carvão ativado obtido. A quantidade e a distribuição do agente ativante incorporado ao material precursor governam a porosidade do carvão, tornando a ativação muito flexível para a preparação de um carvão ativado com diferentes distribuições de tamanho de poro (IOANNIDOU et al., 2007; YAHYA et al., 2015).

A ativação química, quando comparada com a ativação física, apresenta a vantagem de requerer um menor consumo energético, visto que é realizada apenas uma etapa em elevada temperatura (IOANNIDOU et al., 2007). Além disso, a ativação química geralmente requer menores temperaturas e menores tempos durante o tratamento térmico (MOHAMAD NOR et al., 2013).

### **3.5 CAROÇO DE PÊSSEGO**

O pêssego, cujo nome científico é *Prunus persica*, é uma fruta que se enquadra na categoria de drupa, com endocarpo lenhoso, e pertence à família Rosaceae (PEREZ, 2006). No Brasil, sua produção é predominantemente encontrada nos estados do sul, devido ao clima mais frio. O estado do Rio Grande do Sul é reconhecido como o principal produtor no país, com mais de 90% do pêssego produzido para agroindústria, na Zona Sul do Estado, concentrada nas cidades de Canguçu, Capão do Leão, Morro Redondo e Pelotas. Lá, a maior parte das frutas colhidas é destinada à industrialização, ao contrário de estados como São Paulo, onde são consumidas frescas (EMBRAPA, 2003; EMBRAPA, 2021).

Durante o processo de preparação para conservas, a fruta passa por etapas de corte e remoção do caroço. O caroço, muitas vezes considerado um resíduo industrial, possui potencial para diversas utilizações. Pode ser empregado como biomassa para produção de energia térmica, na alimentação animal ou como matéria-prima para a obtenção de um material poroso adequado para filtros de

tratamento de efluentes (SATO, 2001; DINIZ et al., 2004).

Devido a remoção da casca e do caroço, ocorrem perdas no processo com variações que vão desde aproximadamente 10% para pêssegos com diâmetro superior a 7,0 cm até cerca de 25% para pêssegos com diâmetro inferior a 4,5 cm. Isso resulta em um rendimento nominal que varia de 90% a 75% (PELLENTIR, 2007).

Além disso, a amêndoa encontrada no interior do caroço apresenta potencial como alimento, graças aos seus teores de proteínas e lipídios, que são de aproximadamente 21% e 25%, respectivamente. O restante da composição inclui um teor de umidade superior a 25%, fibras e carboidratos, totalizando 24% (MEZZOMO, 2008).

### **3.6 UTILIZAÇÃO DE CAROÇO DE PÊSSEGO PARA A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO**

O emprego de resíduos lignocelulósicos como materiais precursores para produção de carvão ativado tem sido recorrente na literatura. Estes resíduos podem ser utilizados na produção de carvão ativado, pois (DABROWSKI et al., 2005):

- I. Possuem baixo teor de material inorgânico;
- II. São facilmente ativados;
- III. Estão disponíveis em grande quantidade;
- IV. Possuem baixa degradabilidade quando armazenados.

Os materiais lignocelulósicos constituem os materiais precursores mais utilizados (cerca de 45% em peso do total de matérias-primas utilizadas para a fabricação de carvões ativados). Baixos teores de materiais inorgânicos são importantes na preparação de carvões ativados com baixo teor de cinzas, mas teores relativamente altos de voláteis também são necessários para o controle da porosidade do carvão. Ambas as características são comuns à maioria dos materiais lignocelulósicos utilizados para a produção de carvões ativados. Materiais desse tipo, como madeira, serragem, cascas de nozes e caroços de frutas, são usados principalmente na metodologia de ativação química (TORRELLAS et al., 2015).

O emprego de caroço de pêssego como matéria-prima para a produção de carvão ativado pode ser um processo de reciclagem útil.

### **3.7 ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS POR CARVÃO ATIVADO**

Existem várias técnicas disponíveis para a remoção de metais pesados de efluentes aquosos visando minimizar seu impacto na natureza. No entanto, para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo íons metálicos em baixas concentrações muitas destas técnicas são inadequadas devido à baixa eficiência e altos custos operacionais associados a elas. A este respeito, o processo de adsorção é altamente eficaz e econômico do ponto de vista operacional. Por esta razão, o estudo da adsorção tem crescido significativamente nos últimos anos, levando a pesquisas sobre o desenvolvimento e otimização de adsorventes cada vez mais eficazes (CECHINEL et al., 2014).

Materiais de carbono, como nanotubos de carbono, bem como grafeno, demonstram afinidade adsorptiva mais forte a esses metais pesados na água devido à sua excepcional química de superfície. No entanto, suas aplicações em processos de tratamento de água são limitadas devido ao seu alto custo e métodos complexos de preparação. Como resultado de suas propriedades de superfície excepcionais e alta porosidade, o carvão vem demonstrando afinidade por metais pesados e é considerado a melhor alternativa de material de baixo custo para descontaminação de efluentes aquosos contendo metais pesados (DIN et al., 2021).

Vários estudos têm sido relatados sobre adsorção de chumbo com carvão ativado produzido a partir de materiais alternativos como castanha de caju, sementes de damasco, casca de coco, casca de avelã, sementes de tamarindo, sementes de uva, resíduos de tabaco e casca de arroz (CECHINEL et al., 2014).

A aplicabilidade de carvão ativado como adsorvente para tratamento de efluentes foi investigada por testes de adsorção tomando o íon cádmio como adsorvato, apresentando bons resultados. Verificando-se, também, que a funcionalidade da superfície dos poros tem um papel decisivo na adsorção de cádmio (II) (KIM, 2004; MACHIDA et al., 2012).

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. MATERIAL**

O caroço de pêssego, material precursor para produção de carvão ativado, foi cedido pela empresa Simons Alimentos, localizada em Morro Redondo, Rio Grande do Sul. O caroço de pêssego que será utilizado foi resíduo proveniente do processo de produção de alimentos como geleias e pêssego em calda.

O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (98,00 g mol<sup>-1</sup>, 85%), usado como agente ativante foi adquirido da marca Dinâmica (Brasil). Para realizar os ensaios com chumbo foi adquirido Acetato de Chumbo (379,30 g mol<sup>-1</sup>, Teor 99,00%) e para o cádmio foi adquirido Cloreto de Cádmio (201,33 g mol<sup>-1</sup>, Pureza 99%) ambos da

marca Dinâmica (Brasil).

## 4.2. PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

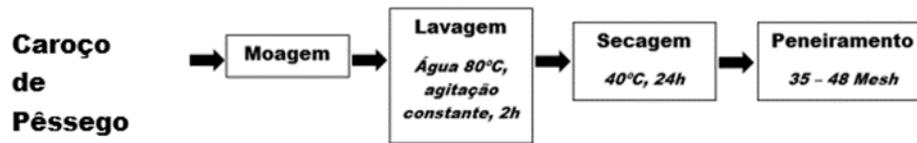
Os carvões ativados foram produzidos a partir do caroço de pêsego através da realização do pré-tratamento do material precursor, impregnação do  $H_3PO_4$ , carbonização, lavagem e secagem, como mostra a Figura 7.

*Figura 7 - Etapas de produção do Carvão Ativado*



Inicialmente, o caroço de pêsego passou por um pré-tratamento, cujas etapas podem ser resumidas pela Figura 8. Para isto, o caroço foi triturado em moinho de facas utilizando-se malha de 1 mm. Em seguida, foi realizada lavagem do caroço com água destilada, na temperatura de 80 °C, realizada sob agitação constante, por um período de 2 h. A lavagem foi realizada com o intuito de remover impurezas e reduzir o teor de cinzas. Após, o caroço foi seco em estufa a 40 °C, por 24 h e separado entre peneiras (série Tyler), sendo utilizada a fração passante na malha 35 mesh (425  $\mu$ m) e retida na malha 48 mesh (300  $\mu$ m).

Figura 8 - Pré-Tratamento do Caroço de pêssego



Após a etapa de pré-tratamento, para a produção do carvão ativado, o material precursor foi inicialmente impregnado com  $H_3PO_4$  e, posteriormente, submetido à carbonização, conforme mostra a Figura 9. Para a impregnação, o caroço de pêssego foi imerso em uma solução de  $H_3PO_4$  de 50% da massa de caroço de pêssego, durante 6 horas e mantido sob agitação constante a temperatura ambiente. Após a impregnação, o material foi filtrado e seco em estufa a  $110^\circ C$  por 24 h (TORRELLAS et al., 2015).

Figura 9 - Impregnação do agente ativante e carbonização do material precursor.



A Carbonização foi realizada através de pirólise sob atmosfera inerte usando  $N_2$  durante 2h a temperatura de  $400^\circ C$  com rampa de aquecimento de  $5^\circ C/min$ . O reator utilizado para os experimentos de pirólise foi um reator tubular de quartzo (Sanchis, Brasil) que opera em sistema batelada. Após obtidos, os carvões foram tratados com  $HCl$   $0,5\ mol\ L^{-1}$  para remover o excesso de  $H_3PO_4$  impregnado. A lavagem foi realizada em sistema de refluxo a  $95^\circ C$  sob agitação constante por 30 minutos. Em seguida, os carvões foram lavados com água destilada até atingirem pH neutro e secos em estufa a  $110^\circ C$  por 24 horas (TORRELLAS et al., 2015).

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A área superficial, o tamanho médio de poro e o volume total de poros do carvão ativado obtido

foram determinadas por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio na temperatura de 77 K, utilizando-se um analisador de alta velocidade de sorção de gás (Nova 4200e Quantachrome Instruments, EUA). Antes das análises, as amostras foram submetidas a degasagem por 12 h a 573 K (THUE et al., 2016).

As características morfológicas do carvão ativado obtido foram determinadas através de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a realização da análise, as amostras foram depositadas em um stub através de uma fita adesiva dupla face e foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM 6610LV, Japão), operando a 15 kV (DIZBAY-ONAT et al., 2017). A composição elementar da superfície do carvão ativado foi obtida por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (LINHARES et al., 2016).

Para determinar a estrutura cristalina do carvão foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX). Foi utilizado um difratômetro D8 ADVANCE BRUKER com tubo de cobre (corrente de 40 mA e voltagem de 40 kV, e comprimento de onda de 1,5418Å. Com incremento de 0,05° para 2θ entre 10° e 90°, em temperatura ambiente. O tempo de exposição ao feixe para cada incremento de 0,05° foi de 500ms.) (SOARES et al., 2016). O ângulo 2θ e a intensidade dos picos difratados foram obtidos como variáveis, os resultados obtidos foram interpretados utilizando-se um banco de dados previamente conhecido de difratogramas.

A análise termogravimétrica (TGA) permite o registro constante da perda de massa de uma amostra submetida a um programa de elevação de temperatura. Com base nessa técnica, é possível interpretar como é o comportamento da amostra durante a sua decomposição térmica, além de fornecer informações sobre em quais faixas de temperatura a decomposição é mais pronunciada. As análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se um calorímetro (Shimadzu, DSC-60, Japão). As amostras foram colocadas em recipientes do tipo panela de alumínio, e como referência foi utilizado um recipiente vazio. As amostras foram analisadas em atmosfera de N<sub>2</sub> com vazão de gás de 50 mL min<sup>-1</sup>, em intervalo de temperatura de 25 °C a 500 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. (SANTOS et al., 2012).

#### **4.4. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO**

Os experimentos de adsorção de chumbo (Pb<sup>+</sup>) e cádmio (Cd<sup>+</sup>) foram conduzidos em duas etapas: experimentos cinéticos e experimentos de equilíbrio.

#### 4.4.1. EXPERIMENTOS CINÉTICOS

A concentração inicial tanto de chumbo ( $Pb^{+}$ ) quanto de cádmio ( $Cd^{+}$ ) foram de  $250 \text{ mg L}^{-1}$ , em temperatura ambiente. Foram estudadas as taxas de agitação de 100, 150 e 200 rpm, sendo utilizado um agitador orbital. Alíquotas foram retiradas nos seguintes tempos 0, 30s, 1min, 5min, 15min, 30min, 45min e 60min, sendo imediatamente filtradas em papel filtro. As concentrações de chumbo ( $Pb^{+}$ ) e cádmio ( $Cd^{+}$ ) remanescentes nas fases aquosas foram determinadas por voltametria. A capacidade de adsorção no tempo  $t$  ( $q_t$ ) foi determinada através da Equação 11.

$$q_t = \left( \frac{C_0 - C_t}{m} \right) V \quad (11)$$

Onde  $C_0$  e  $C_t$  são as concentrações do adsorvato inicial e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

Para correlacionar os dados cinéticos de adsorção, foram utilizados os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich.

Para verificar as etapas de transferência de massa envolvidas na adsorção foi utilizado o modelo de Weber-Morris.

#### 4.4.2. EXPERIMENTOS DE EQUILÍBRIO

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram construídas em diferentes temperaturas (15, 25, 35 e  $45^{\circ}\text{C}$ ) com soluções de chumbo ( $Pb^{+}$ ) e cádmio ( $Cd^{+}$ ) em diferentes concentrações (25, 50, 100, 200 e  $300 \text{ mg L}^{-1}$ ). As soluções foram agitadas a 150 rpm utilizando um agitador termostaticado, por um tempo de 24 h. Após, as soluções foram filtradas em papel filtro e as concentrações de chumbo ( $Pb^{+}$ ) e cádmio ( $Cd^{+}$ ) remanescentes nas fases aquosas foram determinadas por voltametria. A capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) foi determinada através da Equação 12.

$$q_e = \left( \frac{C_0 - C_e}{m} \right) V \quad (12)$$

Onde  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações do adsorvato inicial e no equilíbrio, respectivamente ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $m$  é a massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

A fim de estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio, foram utilizados

os modelos de Langmuir, Freundlich e Henry.

#### 4.4.3. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

O comportamento termodinâmico da adsorção foi verificado através da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ , kJ mol<sup>-1</sup>), variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ , kJ mol<sup>-1</sup>) e variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ , kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), obtidas por meio das Equações 8 e 9 (ELWAKEEL, 2009; LIU, 2009). Onde R é a constante universal dos gases (8,314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>), T é a temperatura (K) e  $k_D$  é a constante de equilíbrio termodinâmico.

#### 4.5. ANÁLISE DE REGRESSÃO

Os parâmetros foram estimados através do ajuste dos modelos aos dados experimentais obtidos por regressão não linear utilizando o método de estimação Quasi-Newton. O software Statistica 7.0 (Statsoft, EUA) foi utilizado para realização dos cálculos. A qualidade do ajuste foi avaliada através do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (Equação 13) e do erro médio relativo (EMR) (Equação 14).

$$R^2 = \left( \frac{\sum_i^n q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp}^2 - \sum_i^n q_{i,exp} - q_{i,modelo}^2}{\sum_i^n q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp}^2} \right) \quad (13)$$

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_i^n \left| \frac{q_{i,modelo} - q_{i,exp}}{q_{i,exp}} \right| \quad (14)$$

Onde  $q_{i,modelo}$  é cada valor de q predito através do ajuste dos modelos,  $q_{i,exp}$  é cada valor de q mensurado experimentalmente,  $\bar{q}_{i,exp}$  é a média dos valores de q mensurados experimentalmente e n é o número de pontos experimentais.

#### 4.6. ESTIMATIVA DO CUSTO DE PRODUÇÃO

Existem vários fatores que afetam o custo de qualquer material adsorvente, como a energia consumida e os materiais precursores utilizados. Além da matéria-prima, o principal custo será

proveniente da utilização dos reagentes a serem utilizados na síntese. O custo global pode ser calculado considerando a energia consumida além do custo dos materiais precursores (DALVAND et al., 2011).

Os custos diretos de produção são os custos com matérias-primas, reagentes, mão de obra operacional e serviços públicos (eletricidade). Os custos diretos do produto na preparação do adsorvente foram estimados com base na estrutura de custos adaptada e nos parâmetros fornecidos por Peters (PETERS et al., 2003). O preço dos resíduos de carvão ativado e dos reagentes foi atribuído com base nos preços de comercialização no mercado local. Foi assumido que o material está disponível no local da fábrica. O custo da matéria-prima utilizada inclui a limpeza geral dos resíduos de carvão ativado e o transporte até a fábrica.

Os preços dos reagentes foram estimados com base na Análise do Mercado Químico da INTRATEC (INTRATEC, 2023). Os custos da concessionária foram calculados de acordo com as necessidades energéticas e de processo. O preço médio mundial da eletricidade de 0,19 \$ kWh<sup>-1</sup> foi usado nos cálculos (GLOBAL PETROL PRICES, 2023). Os custos de mão de obra operacional foram estimados com base no diagrama “requisitos de mão de obra operacional para processos químicos” (PETERS et al., 2003). A preparação foi desenvolvida e testada em laboratório.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

As propriedades área superficial específica ( $A_s$ ), tamanho médio de poro, volume total de poros, diâmetro médio de partícula ( $D_p$ ), esfericidade ( $\phi$ ) e massa específica ( $\rho$ ) do carvão ativado são apresentados na Tabela 2.

*Tabela 2 - Propriedades do carvão ativado.*

<b>Propriedade</b>	
$A_s$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	50,55
Tamanho médio de poros (Å)	23,75
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,03
$D_p$ (µm)	180,54 ± 10,12
$\phi$	0,67 ± 0,07
$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	1105 ± 10

Valor médio ± desvio padrão

De acordo com a classificação da IUPAC para as faixas de tamanho de poro, têm-se:

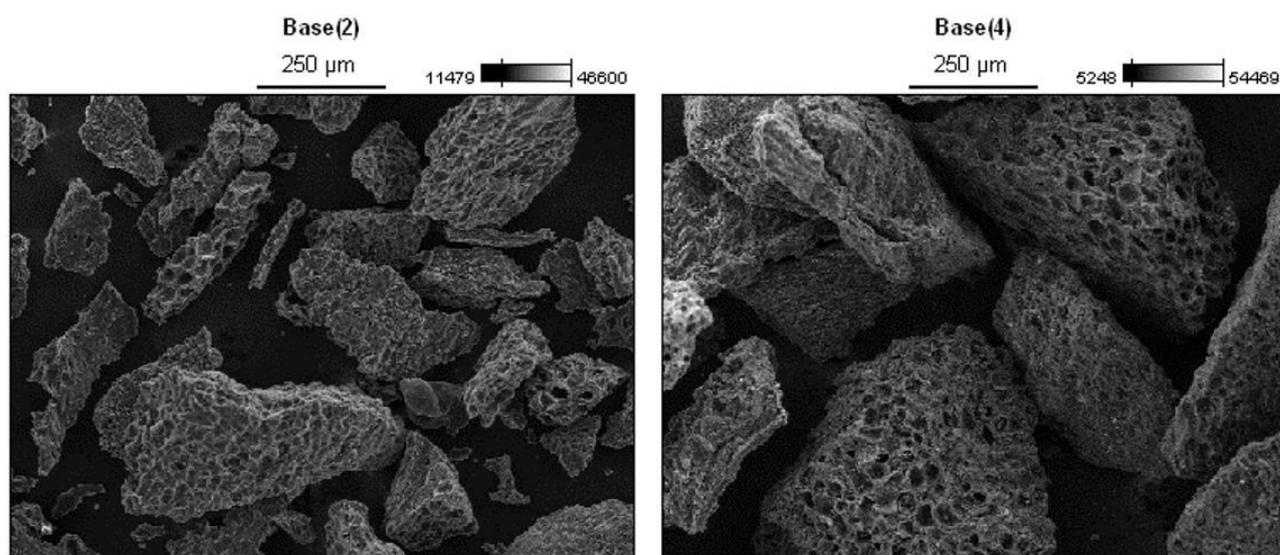
microporos (< 2 nm); mesoporos (2 nm – 50 nm) e macroporos (> 50 nm). Seguindo essa classificação o carvão obtido neste trabalho pode ser caracterizado como mesoporoso. A pirólise teve um rendimento de 35,74% para produção do carvão ativado.

O carvão ativado com uma área superficial de 50,55 m<sup>2</sup>/g possui uma área moderadamente alta, mas não é considerado um valor muito elevado em comparação com carvões ativados de alta eficiência, que geralmente possuem alta área superficial na faixa de 600-2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e estrutura microporosa bem definida (a abertura média dos poros é de cerca de 1,5 nm) (STREAT et al., 1995).

Apesar de a área superficial de 50,55 m<sup>2</sup>/g estar abaixo da apresentada por carvões ativados comerciais o carvão ativado produzido possui uma quantidade significativa de poros e superfície para adsorver moléculas, tornando-o útil em aplicações de adsorção.

Com a finalidade de obter informações acerca das características físicas do carvão, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 10 apresenta as imagens de MEV do carvão ativado.

*Figura 10 - Imagem MEV do Carvão Ativado.*



Pode ser observado na Figura 10 que o carvão ativado apresenta uma superfície rugosa composta por cavidades e protuberâncias. A presença destas protuberâncias e, principalmente, cavidades no carvão ativado é favorável para operações de adsorção, uma vez que permitem a penetração das moléculas do adsorvato no adsorvente. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foi utilizada para identificar a presença do adsorvato no carvão após a adsorção. A Figura 11 apresenta a varredura da superfície do carvão após a adsorção do Chumbo e a Figura 12 apresenta a varredura da superfície do carvão após a adsorção do Cadmio.

Figura 11 - Imagem MEV do Carvão Ativado após a adsorção de  $Pb^{+}$ .

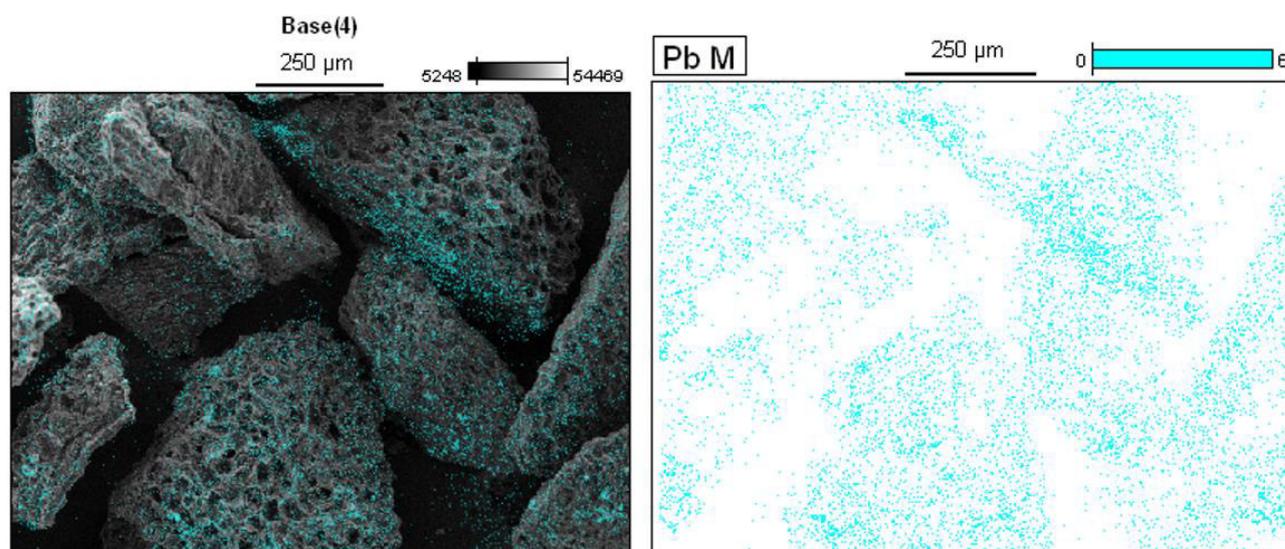
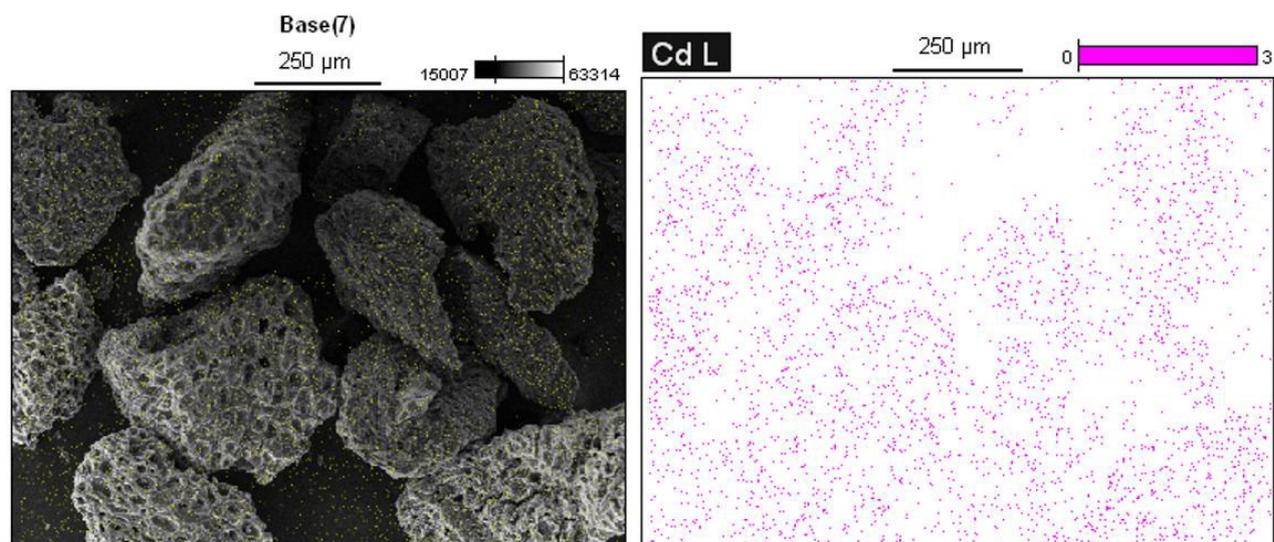


Figura 12 - Imagem MEV do Carvão Ativado após a adsorção de  $Cd^{+}$ .



Ao observar as Figuras 11 e 12, percebe-se que os íons tendem a se depositar homogeneamente na superfície do carvão.

Na Figura 13 é apresentado o espectro de EDS do carvão ativado e nas Figuras 14 e 15 são apresentados os espectros EDS após as adsorções de  $Pb^{+}$  e  $Cd^{+}$ , respectivamente.

Figura 13 - Espectro EDS do carvão.

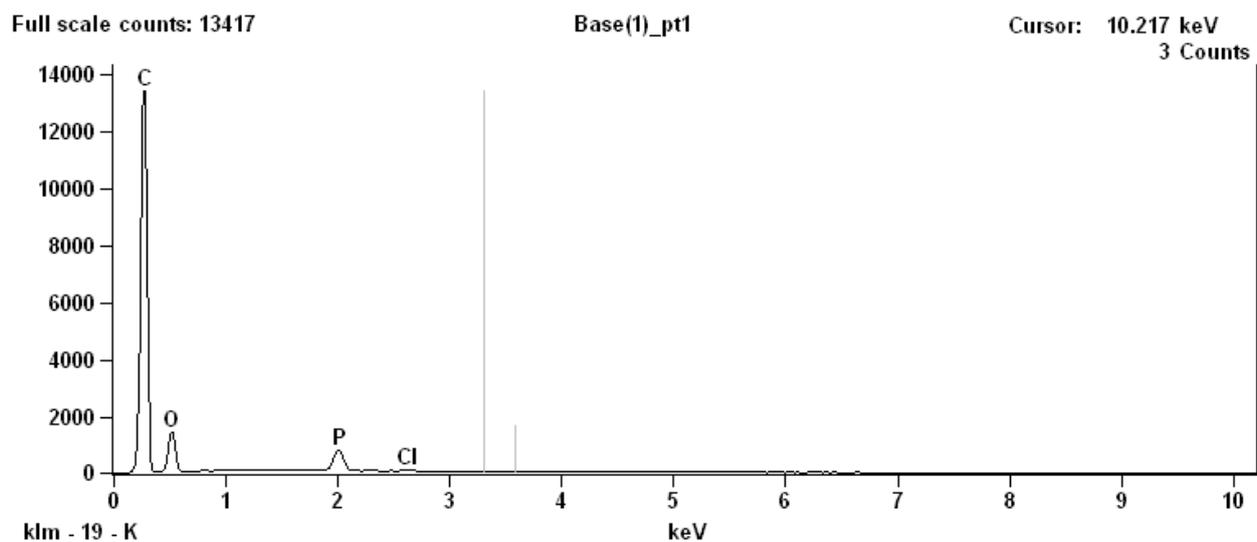


Figura 14 - Espectro EDS do carvão após adsorção de  $Pb^{2+}$ .

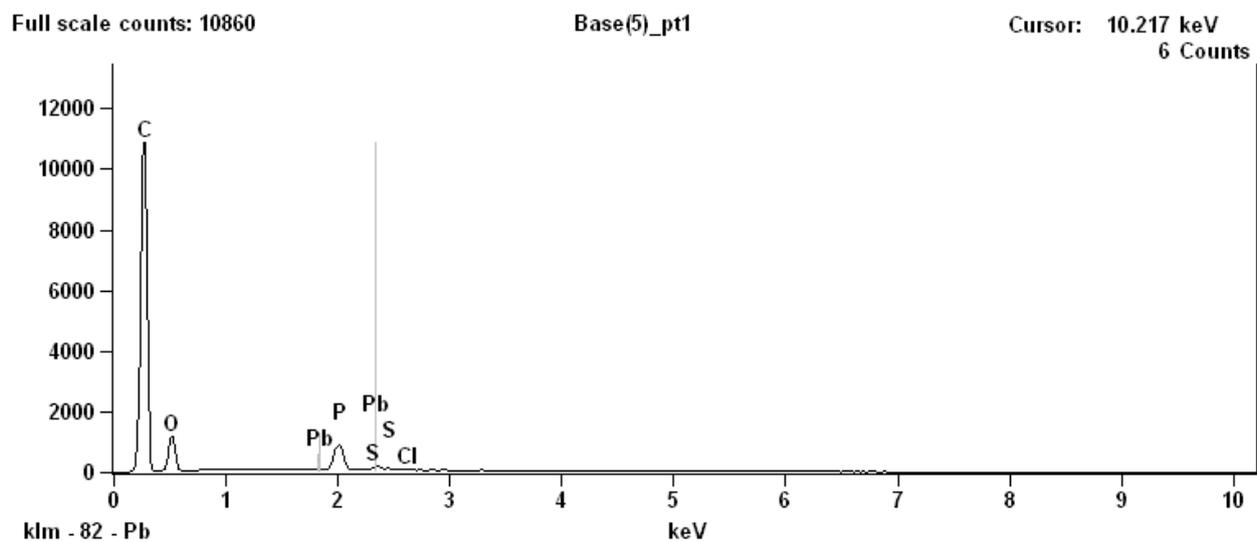
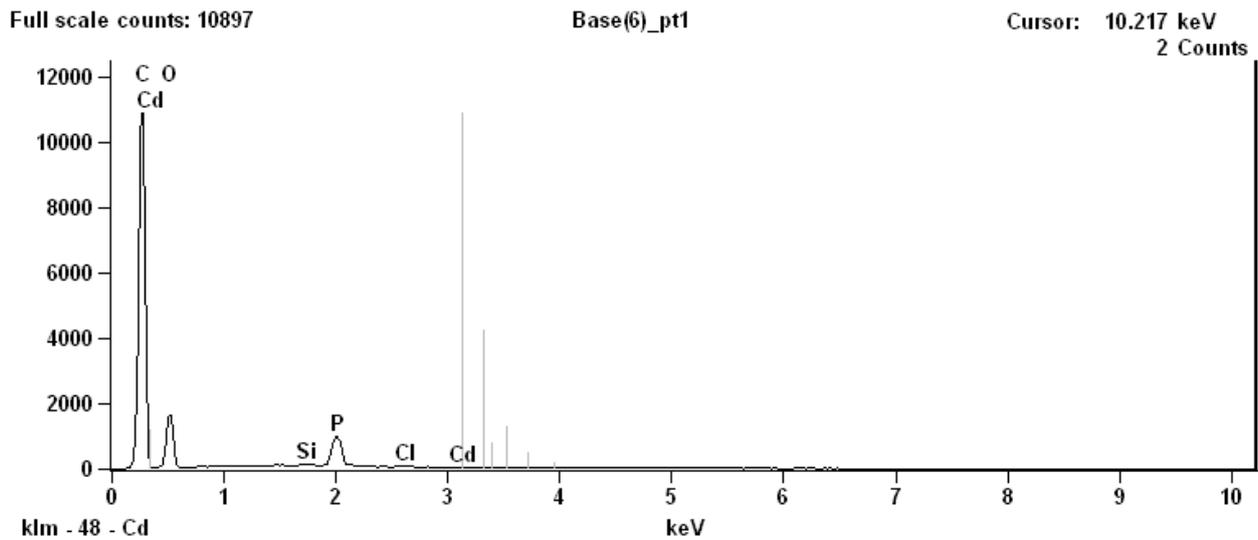


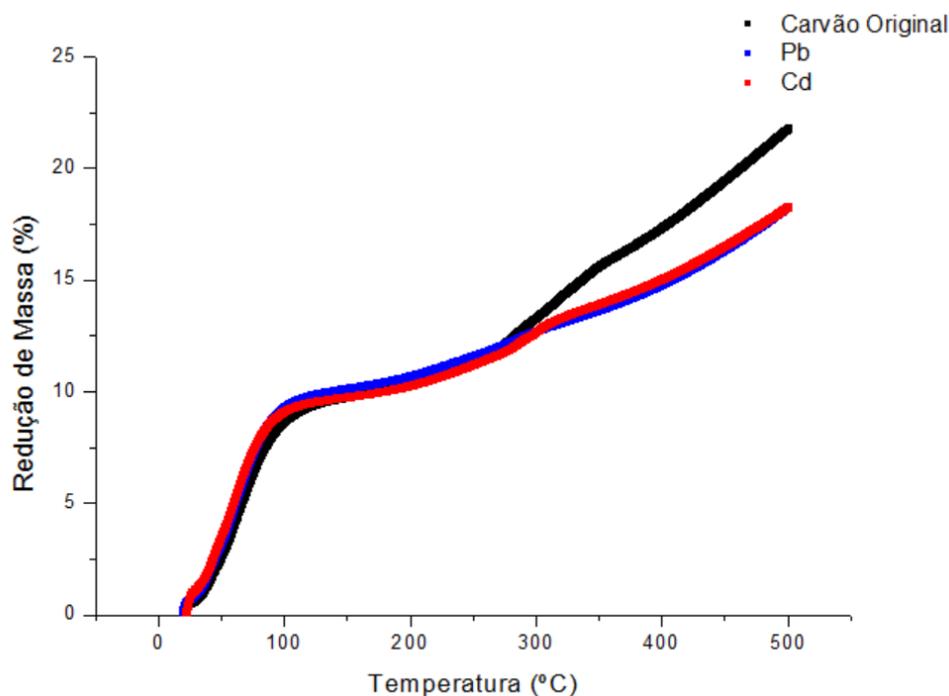
Figura 15 - Espectro EDS do carvão após adsorção de  $Cd^{+}$ .



No espectro apresentado na Figura 13 é possível verificar a presença dos elementos carbono e oxigênio. Também se percebe uma presença do elemento fósforo remanescente da etapa de ativação do carvão. A presença do elemento cloro na superfície do carvão ativado deve-se ao fato de ter sido utilizado HCl na lavagem. Analisando os espectros apresentados nas Figuras 14 e 15 é possível ver que eles apresentam uma composição muito parecida com o do espectro do carvão ativado antes do processo de adsorção, porém tendo a presença de chumbo e cádmio nos espectros das Figuras 14 e 15, respectivamente, o que indica a eficiência do carvão como adsorvente.

A Figura 16 apresenta as curvas das análises termogravimétrica (TGA) para acompanhamento da perda de massa do carvão, antes da adsorção e depois de adsorver chumbo e cádmio, com a variação de temperatura.

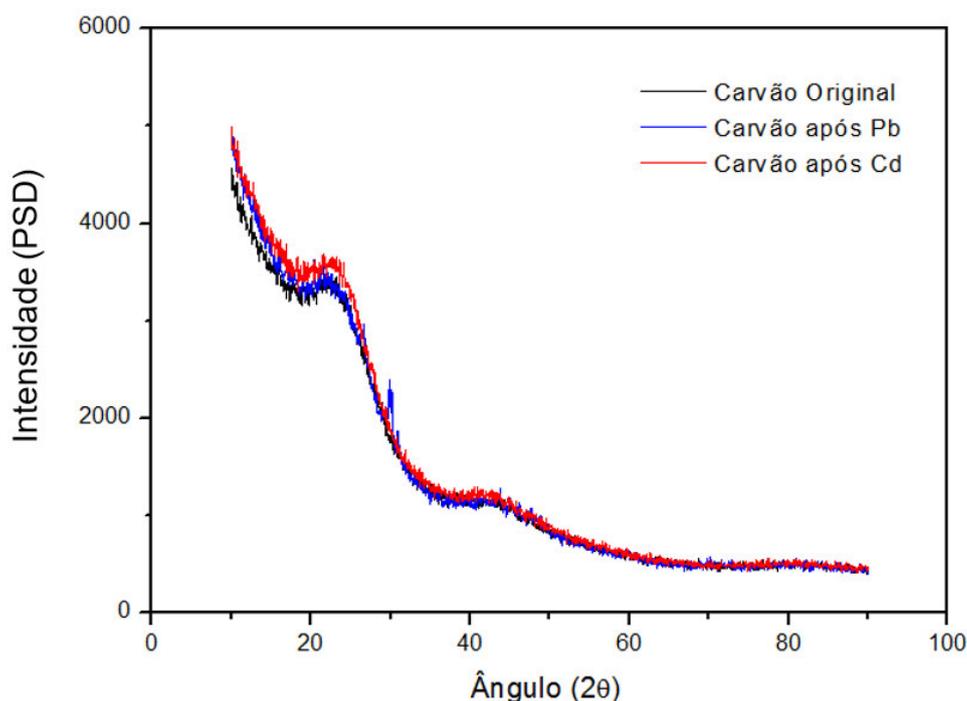
Figura 16 - Gráfico TGA para as condições de Carvão Ativado.



De acordo com a Figura 16, o carvão nos três casos apresentou comportamento similar, uma redução de massa mais intensa no trecho de 15 a 100°C, devido a evaporação dos resquícios de água presente nos carvões, e depois mantendo uma redução quase uniforme até o fim da análise, o que indica uma sensibilidade inicial a variações de temperatura, mas com uma boa resistência a aumentos constantes de temperatura. O carvão antes da adsorção foi o que mais perdeu massa, traduzindo em valores uma perda de 21,8% da massa, enquanto os carvões após a adsorção tanto de chumbo quanto de cádmio, perderam 18,3% de suas massas. Para os três casos os percentuais de redução foram muito parecidos até uma temperatura de entorno de 300 °C, onde o carvão não utilizado na adsorção começou a apresentar uma redução mais acentuada que nos outros casos. Isso pode ser vinculado à presença dos íons na superfície do carvão e a interação desses íons com os grupos funcionais presentes no carvão, pois diferentes grupos funcionais interagindo com diferentes substâncias podem formar diferentes produtos que podem induzir uma maior ou menor perda de massa (PEGO, 2016).

A Figura 17 apresenta os difratogramas das análises de difração de raios X (DRX) antes da adsorção e depois de adsorver chumbo e cádmio.

Figura 17 - Difração de raios x (DRX) dos carvões.



Os difratogramas para as amostras de carvão ativado foram obtidos antes e depois da adsorção (Figura 17). Embora exista uma pequena diferença de intensidade observada na região entre aproximadamente 10° e 25°, os dados difratométricos obtidos após o processo de adsorção tanto de chumbo quanto de cádmio mostram grande similaridade com aqueles obtidos antes do processo, sugerindo que não houve alterações na estrutura do carvão.

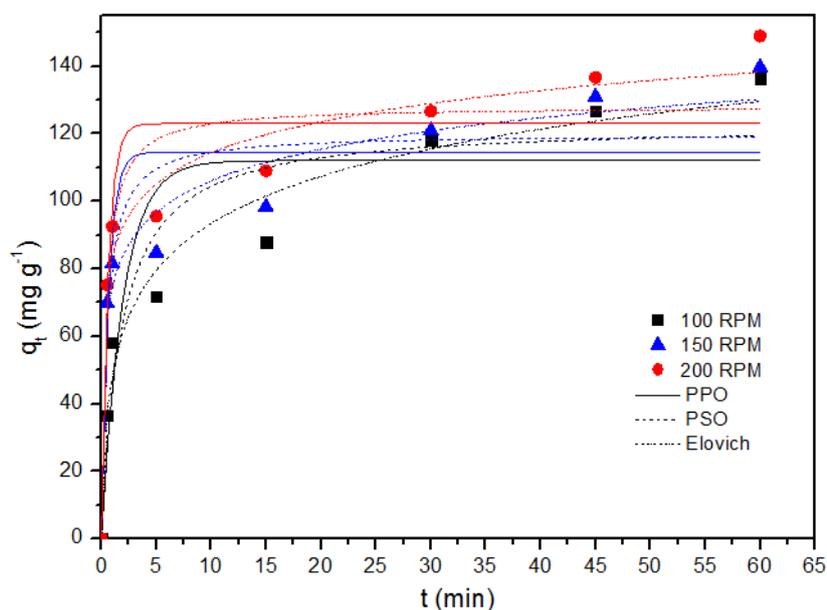
A Figura 17 mostra difratogramas com os dois picos dominantes praticamente na mesma região. Os picos situam-se aproximadamente em 22° e 42°, sendo característicos dos conjuntos de planos cristalográficos (002) e (101), respectivamente, observados em materiais semelhantes.

Devido à similaridade entre dados de difração obtidos neste trabalho e os obtidos por GUNASEKARAN et al. (2019), consideramos a estrutura cristalina do carvão ativado obtido neste trabalho como a mesma obtida pelo trabalho citado acima, sendo uma estrutura hexagonal característica dos materiais baseados em carbono, onde os planos cristalográficos adjacentes dos conjuntos (002) e (101) são separados por distância interplanares iguais a 3,827 Å e 2,107 Å, respectivamente.

## 5.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

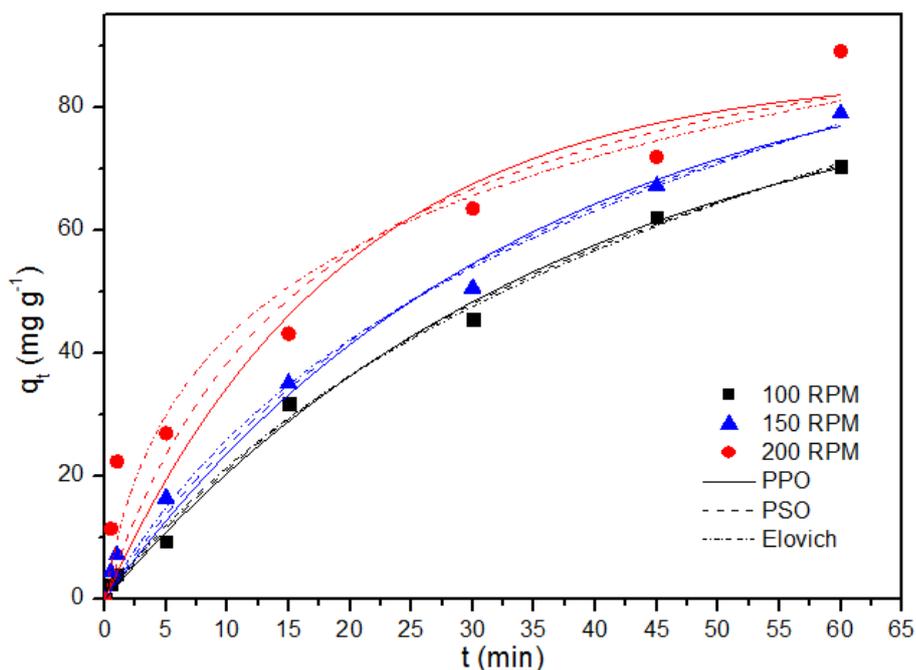
O comportamento cinético de adsorção de chumbo e cadmio foi estudado nas taxas de agitação de 100, 150 e 200 rpm. As curvas cinéticas obtidas são apresentadas nas Figura 18 e 19.

Figura 18 - Curvas cinéticas da adsorção de chumbo em carvão ativado.



Pode ser observado (Figura 18), que em todas as taxas de agitação estudadas, a adsorção de chumbo foi inicialmente rápida, atingindo cerca de 60% da saturação do adsorvente nos primeiros 5 min de experimento. Após, ocorreu um decréscimo gradual da taxa de adsorção. Enquanto para a adsorção de cadmio (Figura 19) ocorreu o oposto, pois houve uma redução gradual da taxa de adsorção desde o início do experimento. De forma que a adsorção ocorreu de forma mais lenta atingindo 60% da saturação do adsorvente, somente com em torno de 25 min de experimento. O aumento da taxa de agitação promoveu a diminuição da resistência à transferência de massa externa, facilitando a migração das moléculas de adsorvato para a superfície do carvão ativado (Dotto et al., 2011, 2012).

Figura 19 - Curvas cinéticas da adsorção de cádmio em carvão ativado.



Para melhor compreender o comportamento cinético da adsorção, os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e de Elovich foram ajustados aos dados experimentais cinéticos. Os parâmetros cinéticos para a adsorção de chumbo e cádmio são apresentados nas Tabela 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3 -Parâmetros cinéticos da adsorção de chumbo em carvão ativado.

		100 RPM	150 RPM	200 RPM
Pseudoprimeira Ordem	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,51	1,55	1,65
	$q_1$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	112,05	114,56	123,01
	$R^2$	0,80	0,81	0,85
	EMR(%)	19,94	13,70	10,92
Pseudosegunda Ordem	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	0,004	0,02	0,02
	$q_2$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	122,96	120,04	128,12
	$R^2$	0,89	0,86	0,89
	EMR(%)	16,37	10,71	8,18
Elovich	$a$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	0,02	0,03	0,03
	$b$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	464,68	8023,45	16316,9
	$R^2$	0,97	0,96	0,97
	EMR(%)	0,002	0,05	0,04

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos da adsorção de cádmio em carvão ativado.

		100 RPM	150 RPM	200 RPM
Pseudoprimeira Ordem	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,03	0,03	0,05
	$q_1$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	88,05	91,49	85,89
	$R^2$	0,99	0,99	0,90
	EMR(%)	17,23	21,44	27,22
Pseudosegunda Ordem	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	0,0001	0,0002	0,0005
	$q_2$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	132,54	132,21	105,52
	$R^2$	0,99	0,99	0,92
	EMR(%)	40,14	19,04	24,28
Elovich	$a$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	0,01	0,01	0,02
	$b$ ( $\text{g mg}^{-1}$ )	6,27	8,22	28,17
	$R^2$	0,99	0,99	0,94
	EMR(%)	0,65	1,08	13,17

Baseando-se nos dados de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e erro médio relativo (EMR) apresentados nas Tabelas 3 e 4, para a adsorção de chumbo o único modelo que apresenta bom ajuste aos dados experimentais é o de Elovich, já para a adsorção de cádmio todos os modelos cinéticos utilizados apresentara um bom ajuste aos dados experimentais. Porém, devido aos menores valores de erro médio relativo, pode ser concluído que o modelo de Elovich foi o mais adequado para representar os dados experimentais. Em relação a este modelo, pode ser observado que o aumento na taxa de agitação causa o aumento nos valores da velocidade inicial ( $a$ ), o que indica que a adsorção tanto de chumbo quanto de cádmio foram favorecidas na taxa de agitação de 200 rpm.

O ajuste ao modelo de Elovich sugere que o adsorvente é heterogêneo, pois maioria dos trabalhos que buscaram desenvolver uma base teórica para o modelo de Elovich pressupõem a adsorção na superfície de adsorventes altamente heterogêneos (PIASECKI et al., 2007).

### 5.3. ANÁLISE DE WEBER E MORRIS

O modelo de Weber e Morris foi utilizado para diferenciar as etapas de difusão no filme e difusão intrapartícula na adsorção de chumbo e cádmio e verificar de melhor forma o efeito da taxa de agitação. Os gráficos de Weber e Morris para a adsorção de chumbo e cádmio, nas três taxas de

agitação estudadas, são apresentados respectivamente nas Figuras 20 e 21.

Figura 20 - Gráfico de Weber e Morris para a adsorção de chumbo em carvão ativado.

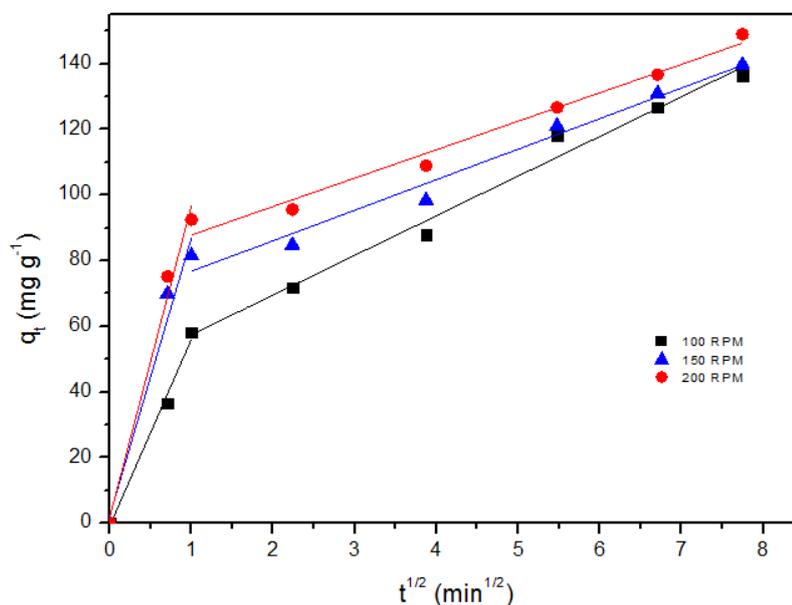
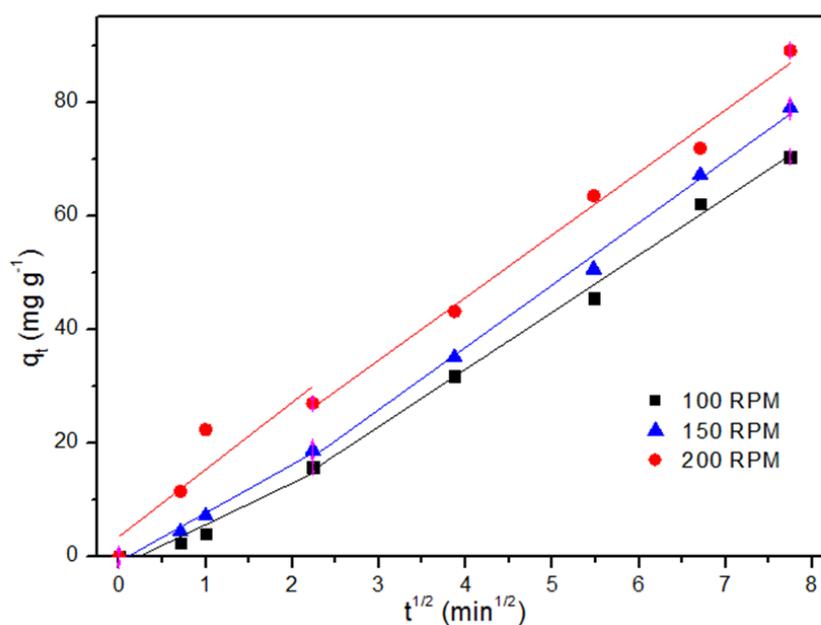


Figura 21 - Gráfico de Weber e Morris para a adsorção de cádmio em carvão ativado.



Os gráficos das Figura 20 e 21 apresentam dois diferentes regimes, cada um mostrando um comportamento linear. Isto mostra que tanto difusão no filme como difusão intrapartícula ocorrem na

adsorção tanto do chumbo quanto do cádmio no carvão ativado. Pode-se observar na Figura 20, que em todas as taxas de agitação estudadas, a difusão no filme ocorreu no primeiro minuto. Já na Figura 21 observa-se que nas taxas de agitação de 100 e 150 RPM a difusão no filme ocorreu no tempo de até 5 minutos e com o aumento da taxa de agitação para 200 RPM a difusão no filme passa a ocorrer no primeiro minuto.

As constantes de difusão obtidas através do ajuste do modelo de Weber e Morris com a primeira ( $k_{WB1}$ ) e com a segunda ( $k_{WB2}$ ) porções lineares do gráfico, são apresentadas na Tabela 5. Os valores do coeficiente de determinação evidenciam que o modelo de Webber e Morris apresentou um bom ajuste às duas porções lineares em todas as taxas de agitação para ambos os adsorvatos ( $R^2 > 0,9$ ).

*Tabela 5 - Constantes de difusão do modelo de Weber Morris para a adsorção de chumbo e cádmio em carvão ativado.*

		100 RPM	150 RPM	200 RPM
Pb	$K_{WB1}$	56,97	84,77	95,08
	$R^2$	0,98	0,95	0,97
	$K_{WB2}$	12,08	9,31	8,67
	$R^2$	0,98	0,97	0,97
Cd	$K_{WB1}$	10,05	10,95	21,26
	$R^2$	0,99	0,99	0,90
	$K_{WB2}$	7,30	8,53	9,99
	$R^2$	0,92	0,98	0,98

O aumento na taxa de agitação conduziu a um aumento na constante de difusão relativa a região do filme ( $K_{WB1}$ ), tanto para a adsorção do chumbo quanto do cádmio, como poder ser observado na Tabela 5. Isto ocorreu porque o aumento na taxa de agitação diminuiu a resistência à transferência de massa externa, facilitando a difusão das moléculas do adsorvato para a superfície do adsorvente e, conseqüentemente, levando ao aumento da taxa de adsorção (DOTTO; PINTO, 2011). A similaridade dos valores de  $K_{WB2}$  apresentados na Tabela 5 mostra que a difusão intrapartícula foi independente da taxa de agitação. A difusão intrapartícula depende principalmente das propriedades de superfície do adsorvente utilizado, sendo independente da taxa de agitação (DOTTO; PINTO, 2011).

Comparando os valores das constantes de difusão para a adsorção de chumbo (Tabela 5), pode-se verificar que em todas as taxas de agitação a adsorção foi controlada por difusão intrapartícula ( $K_{WB1} > K_{WB2}$ ). Além disso, corroborando com este resultado obtido, pode ser observado, na Figura 20, que primeira porção linear do gráfico de Weber e Morris passa pela origem.

Fazendo a mesma análise para a adsorção de cádmio percebe-se na Figura 21 que a primeira porção do gráfico de Weber Morris para todas as taxas de agitação passa pela origem, indicando que

a adsorção também é controlada por difusão intrapartícula. Porém, ao observar os valores das constantes de difusão só para a taxa de agitação de 200 RPM segue o padrão  $K_{WB1} > K_{WB2}$  que corrobora com o comportamento do gráfico, entretanto os outros valores não são fatores tão conclusivos quanto o comportamento do gráfico. Dessa maneira considera-se que também para a adsorção de cádmio a adsorção foi controlada por difusão intrapartícula.

#### 5.4. EQUILBRIO DE ADSORÇÃO

As isotermas de equilíbrio de adsorção de chumbo e cádmio para o carvão ativado foram obtidas nas temperaturas de 15, 25, 35 e 45 °C, com soluções de chumbo e cádmio nas concentrações 25, 50, 100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>. As curvas obtidas para chumbo e cádmio são apresentadas na Figura 22 e 23 respectivamente.

Figura 22 - Isotermas de equilíbrio de adsorção de chumbo em carvão ativado.

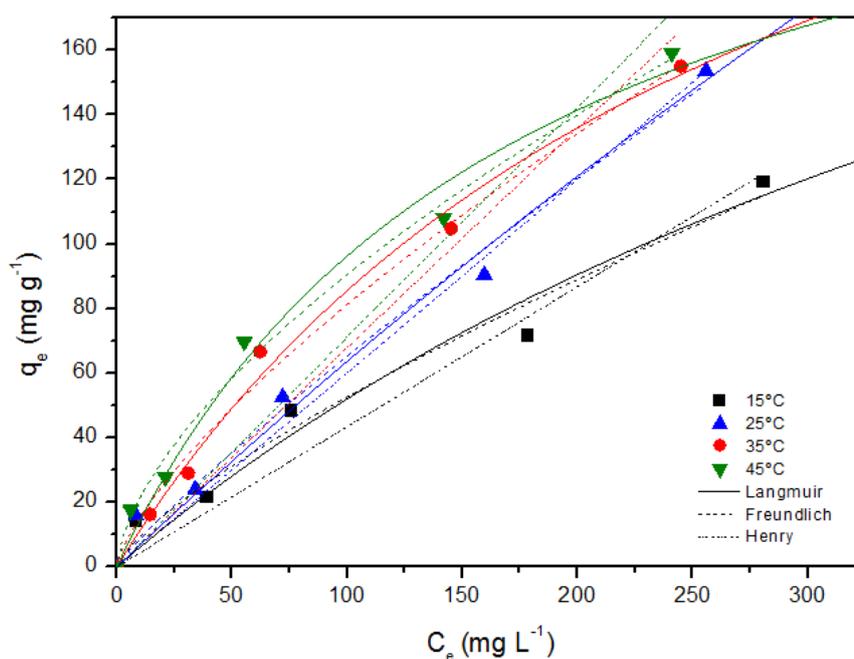
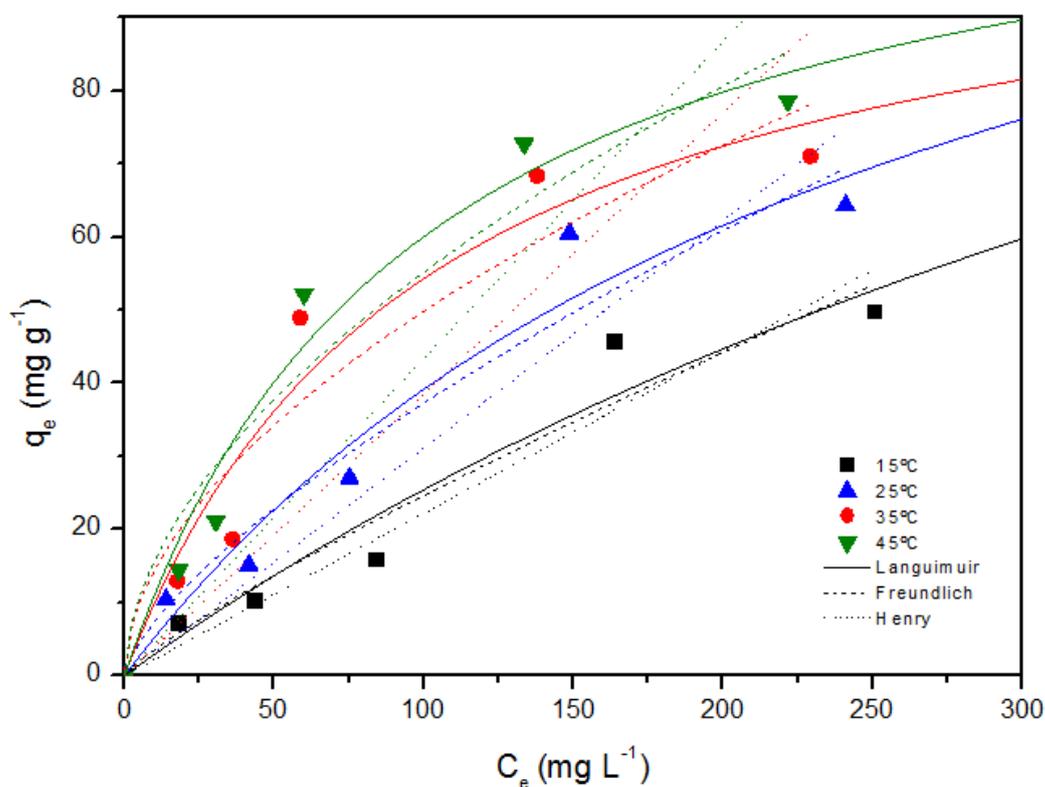


Figura 23 - Isotermas de equilíbrio de adsorção de cádmio em carvão ativado.



Nas Figuras 22 e 23 pode-se verificar que o aumento na temperatura levou ao aumento da capacidade de adsorção no equilíbrio, sendo que os maiores valores, em torno de 150 mg g<sup>-1</sup> para a adsorção de chumbo e 80 mg g<sup>-1</sup> para a adsorção de cádmio, foram atingidos na temperatura de 45 °C. Estes resultados sugerem que a adsorção tanto de chumbo e cádmio no carvão ativado apresentam caráter endotérmico.

Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e de Henry foram ajustados aos dados experimentais de equilíbrio e os parâmetros obtidos são apresentados nas Tabela 6 e 7, para chumbo e cádmio respectivamente.

Tabela 6 - Parâmetros de equilíbrio da adsorção de chumbo em carvão.

Modelo	Temperatura (°C)			
	15	25	35	45
Henry				
$K_H$ (L g <sup>-1</sup> )	0,43	0,60	0,68	0,71
$R^2$	0,95	0,98	0,95	0,92
EMR (%)	23,51	34,96	19,41	30,79
Freundlich				
$k_F$ ((mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> )	1,61	1,12	2,88	4,98
$n_F$	1,32	1,13	1,38	1,59
$R^2$	0,97	0,99	0,99	0,99
EMR (%)	15,76	13,00	16,56	29,88
Langmuir				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	349,9	1235,0	331,3	266,7
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0017	0,0005	0,0035	0,0056
$R^2$	0,98	0,99	0,997	0,99
EMR (%)	17,69	18,25	5,41	12,57

Tabela 7 - Parâmetros de equilíbrio da adsorção de cádmio em carvão.

Modelo	Temperatura (°C)			
	15	25	35	45
Henry				
$K_H$ (L g <sup>-1</sup> )	0,22	0,31	0,38	0,43
$R^2$	0,94	0,90	0,72	0,75
EMR (%)	16,98	21,10	29,17	29,42
Freundlich				
$k_F$ ((mg g <sup>-1</sup> )(L mg <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> )	0,50	1,43	4,12	4,43
$n_F$	1,84	1,41	1,85	1,83
$R^2$	0,93	0,94	0,89	0,92
EMR (%)	59,59	13,95	25,07	20,93
Langmuir				
$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	183,44	144,0	108,74	119,0
$k_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,0016	0,0037	0,0100	0,0102
$R^2$	0,98	0,98	0,97	0,99
EMR (%)	16,99	29,17	18,76	14,46

Pode ser verificado, nas Tabelas 6 e 7, que os maiores valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e os menores valores de erro médio relativo (EMR) foram encontrados para o ajuste do modelo de Langmuir. Desta forma, este modelo foi escolhido como o mais adequado para representar os dados de equilíbrio de adsorção. As Tabelas 6 e 7 mostram também que os valores de  $k_L$  aumentaram com o aumento da temperatura, confirmando que a adsorção tanto de chumbo quanto de cádmio foram favorecidas na temperatura de 45 °C.

## 5.5. TERMODINAMICA DE ADSORÇÃO

Para compreender o comportamento termodinâmico da adsorção de chumbo e cádmio no carvão ativado foram determinados os parâmetros termodinâmicos variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ). As Tabelas 8 e 9 apresentam os parâmetros termodinâmicos para a adsorção de chumbo e cádmio, respectivamente.

Tabela 8 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de chumbo em carvão.

T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol K)
15	-18,45		
25	-19,18	6,29	0,08
35	-18,46		
45	-21,61		

Tabela 9 - Parâmetros termodinâmicos da adsorção de cádmio em carvão.

T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol K)
15	-14,63		
25	-16,62	15,41	0,11
35	-17,15		
45	-17,92		

Os valores negativos de variação da energia livre de Gibbs (Tabelas 8 e 9), mostram que a adsorção de chumbo e cádmio foram, ambas, um fenômeno espontâneo (LIU, 2009). O valor mais negativo de variação da energia livre de Gibbs encontrado para a temperatura de 45 °C indicando que a adsorção foi favorecida com o aumento da temperatura.

Os valores positivos de variação da entalpia de adsorção (Tabelas 8 e 9) indicam que a adsorção tanto de chumbo quanto de cádmio foi endotérmica e a ordem dos valores indica fisissorção (RUTHVEN, 1984). O que pode ser explicado como resultado da dessorção de moléculas de água, que foram previamente adsorvidas nas moléculas de chumbo e cádmio e da adsorção de moléculas de chumbo e cádmio na superfície do material adsorvente (TRAVLOU et al., 2013).

Os valores positivos de variação da entropia de adsorção (Tabelas 8 e 9) indicam que uma desordem na interface sólido-líquido aumentou após a adsorção. Verifica-se que apenas a entropia contribui para a obtenção de valores negativos de variação da energia livre do Gibbs, o que mostra que a adsorção de chumbo e cádmio no carvão ativado obtido é entropicamente controlada. Comportamento termodinâmico semelhante foi verificado por (THUE et al., 2016) na adsorção de fenol por carvão ativado obtido a partir de lascas de madeira.

## 5.6. ESTIMATIVA DO CUSTO DE PRODUÇÃO

Os resultados dos experimentos mostraram que foram utilizados 0,05 kg de carvão ativado para preparar 0,178 kg de adsorvente com consumo de 0,14 kg de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 0,04 kg de nitrogênio. O custo direto do produto obtido para preparação do adsorvente de carvão ativado foi de US\$ 0,039 g<sup>-1</sup>.

Com base nos resultados do experimento de adsorção, a capacidade de adsorção de 0,159 g/g (Pb) e 0,078 g/g (Cd), a análise revelou custo de US\$ 0,25 g<sup>-1</sup> para tratamento (Pb) e US\$ 0,51 g<sup>-1</sup> para tratamento (Cd) contendo solução.

## 6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, o caroço de pêssego foi utilizado como material precursor para produção de carvão ativado. As condições de produção do carvão ativado foram: temperatura de carbonização de 400°C, tempo de carbonização de 2 h, percentual de agente ativante de 50% e tempo de imersão no agente ativante de 6 h. O carvão ativado apresentou área superficial de 50,5528 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, tamanho médio de poro de 23,7542 Å, volume total de poros de 0,030021 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, esfericidade de 0,67, tamanho médio de partícula de 180,5 µm e massa específica de 1100 kg m<sup>-3</sup>, mostrando o carvão como mesoporoso com superfície rugosa composta por cavidades e protuberâncias, características favoráveis a adsorção.

Foi verificado que a adsorção de chumbo e cádmio foram ambas rápidas, atingindo cerca de 60% da saturação no tempo de 5 min, para a adsorção de chumbo e para a adsorção de cádmio, sendo um pouco mais lenta, atingindo cerca de 60% da saturação no tempo de 25 min. O modelo de Elovich foi o mais adequado para descrever os dados cinéticos de adsorção tanto de chumbo quanto de cádmio em todas as taxas de agitação estudada com a adsorção sendo favorecida pelo aumento da taxa de agitação. A análise de Weber e Morris demonstrou que ambos, difusão no filme e difusão intrapartícula, ocorrem na adsorção tanto de chumbo quanto de cádmio e que o aumento na taxa de agitação causou aumento na constante de difusão no filme, porém os dados indicam que em ambos os casos a adsorção é controlada por difusão intrapartícula. O estudo de equilíbrio mostrou que o aumento da temperatura levou ao aumento da capacidade de adsorção de chumbo e adsorção de cádmio e o maior valor de capacidade de adsorção no equilíbrio para a adsorção de chumbo foi em torno de 159 mg g<sup>-1</sup>, obtido na temperatura de 45 °C e para a adsorção de cádmio foi em torno de 78,54 mg g<sup>-1</sup>, obtido na temperatura de 45 °C, o que provavelmente se deve à maior massa molar do chumbo e ao chumbo e cádmio terem rios atômicos com valores muito parecidos. O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. De acordo com o estudo termodinâmico, a adsorção tanto de chumbo quanto de cádmio foi espontânea e endotérmica. Os valores da entalpia de adsorção indicam a ocorrência de adsorção física ou fisissorção. A entropia apresentou valor positivo sugerindo uma adsorção entropicamente controlada, a adsorção entropicamente controlada pode ser encontrada em sistemas que envolvem a adsorção de moléculas flexíveis ou que apresentam interações fracas entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido.

O carvão produzido se apresenta como uma solução promissora para o tratamento de chumbo

e cádmio, pois, possui e características morfológicas, que impactam na operação de adsorção, abaixo dos padrões presentes em carvões comerciais e um custo de produção e operação relativamente elevados. Portanto, apesar das impressões promissoras dos resultados encontrados neste trabalho, se faz necessário mais estudos e testes de forma a aumentar a eficiência, tanto operacional quanto econômica, do carvão produzido.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKERSTROM, M. et al. **The relationship between cadmium in kidney and cadmium in urine and blood in an environmentally exposed population.** Toxicology and Applied Pharmacology, v. 268, n. 3, p. 286-293, May 1 2013. ISSN 0041-008X.

ÁLVAREZ-TORRELLAS, S., OVEJERO, G., GARCÍA-LOVERA, R., RODRÍGUEZ, A., & GARCÍA, J. (2016). **Synthesis of a mesoporous carbon from peach stones for adsorption of basic dyes from wastewater: kinetics, modeling, and thermodynamic studies.** Clean Technologies and Environmental Policy, 18(4), 1085–1096. doi:10.1007/s10098-016-1098-y.

ATLAS SOCIOECONÔMICO RIO GRANDE DO SUL (2023). **Pêssego e banana: O RS é o maior produtor nacional de pêssego do Brasil.** Disponível em: <https://atlassocioeconomico.rs.gov.br/pessego-e-banana#:~:text=No%20Rio%20Grande%20do%20Sul,frutas%20com%20%C3%AA%20na%20vitivinicultura>. Acesso em: 20 de Janeiro de 2023.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (2020). **Toxicological Profile for Lead.** Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>.

ATSDR. **ToxGuide for Cadmium** 2012.

ATSDR. **Toxicological Profile For Cadmium** 2012.

BHATNAGAR, A. et al. **An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications.** Chemical Engineering Journal, v. 219, p. 499–511, 2013.

BLÁZQUEZ, G. et al. **Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production.** Chemical Engineering Journal, v. 160, p. 615–622, 2010.

CECHINEL, M. A. P., ULSON DE SOUZA, S. M. A. G., & ULSON DE SOUZA, A. A. (2014). **Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone.** Journal of Cleaner Production, 65, 342–349. doi:10.1016/j.jclepro.2013.08.020.

CEVS RS – CENTRO ESTADUAL DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE. **Chumbo.** Disponível em: <https://cevs.rs.gov.br/chumbo> Acesso em: 20 de maio de 2022.

CHEN, S. et al. **Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from Phragmites australis.** Desalination, v. 252, p. 149–156, 2010.

CLUNE AL, RYAN PH, BARR DB. **Sources and pathways of lead exposure in urban environments.** Environment International. 2019 Jul;128:113-124. doi: 10.1016/j.envint.2019.03.062. Epub 2019 Apr 8. PMID: 30974254.

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 recent literature.** Progress in Polymer Science, v. 33, p. 399–447, 2008.

- DABROWSKI, A. et al. **Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review.** Chemosphere, v. 58, p. 1049–1070, 2005.
- DALVAND A, GHOLAMI M, JONEIDI A, MAHMOODI NM (2011) **Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process.** Clean-Soil Air Water 39(7): 665- 672.
- DEMIRBAS, A. **Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review.** Journal of Hazardous Materials, v. 167, p. 1–9, 2009.
- DENG, H. et al. **Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk.** Chemical Engineering Journal, v. 172, p. 326–334, 2011.
- DIAS, J. M. et al. **Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review.** Journal of Environmental Management, v. 85, p. 833–846, 2007.
- DIN, S. U., AWAN, J. M., IMRAN, M., ZAIN-UL-ABDIN, HAQ, S., HAFEEZ, M., ... KHAN, M. S. (2021). **Novel nanocomposite of biochar-zerovalent copper for lead adsorption.** Microscopy Research and Technique. doi:10.1002/jemt.23810.
- DINIZ, J; CARDOSO, A. L.; STAHL, J.A.; VILLETTI, M. A.; MARTINS, A. F. **Poder calorífico da casca de arroz, caroço de pêsego, serragem de eucalipto e de seus produtos de pirólise.** Ciência e Natura, UFSM, v. 26, 2, pp. 25 - 32, 2004.
- DIZBAY-ONAT, M.; VAIDYA, U. K.; LUNGU, C. T. **Preparation of industrial sisal fiber waste derived activated carbon by chemical activation and effects of carbonization parameters on surface characteristics.** Industrial Crops and Products, v. 95, p. 583–590, 2017.
- DO NASCIMENTO, R.; VIDAL, C.; RAULINO, G.; CLECIUS, A.; MELO, D. (2014). **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 10.13140/RG.2.1.4340.1041.
- 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.
- DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. **Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto Spirulina platensis nanoparticles.** Biochemical Engineering Journal, v. 68, p. 85–90, 2012.
- DURÁN-JIMÉNEZ, G., HERNÁNDEZ-MONTOYA, V., MONTES-MORÁN, M. A., BONILLA-PETRICIOLET, A., & RANGEL-VÁZQUEZ, N. A. (2014). **Adsorption of dyes with different molecular properties on activated carbons prepared from lignocellulosic wastes by Taguchi method.** Microporous and Mesoporous Materials, 199, 99–107. doi:10.1016/j.micromeso.2014.08.01310.1016/j.micromeso.2014.08.013.
- EL-SHEIKH, A. H. et al. **Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, p. 151–164, 2004.

ELWAKEEL, K. Z. **Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins.** Journal of Hazardous Materials, v. 167, p. 383–392, 2009.

EMBRAPA. **Pêssego para agroindústria: estudo de caso na zona sul - RS.** 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1136869/pessego-para-agroindustria-estudo-de-caso-na-zona-sul---rs>>. Acesso em 23 jan 2023.

EMBRAPA. **Sistema de Produção de Pêssego de Mesa na Região da Serra Gaúcha.** 2003. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/539714/sistema-de-producao-de-pessego-de-mesa-na-regiao-da-serra-gaucha>>. Acesso em 23 jan 2023.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. **Guidelines for Exposure Assessment** [EPA/600/Z-92/001] Washington, D.C.; Federal Register; 2002.

FERREIRA, O. et al. **Ecomateriais: Desenvolvimento e aplicação de materiais porosos funcionais para proteção ambiental.** Química Nova, v. 30, p. 464–467, 2007.

FREUNDLICH, H. **Über die Adsorption in Lösungen.** Zeitschrift für Physikalische Chemie, v. 57U, p. 385–470, 1907.

GLOBAL PETROL PRICES. **Electricity Prices Around the World.** Disponível em: <[https://www.globalpetrolprices.com/electricity\\_prices/](https://www.globalpetrolprices.com/electricity_prices/)>. Acesso em: (10 de agosto de 2023).

GOMES, V. C; SILVA, B. M; PASCHOALATO, C. F. P. R; PISANI JÚNIOR, R.; **Influência de dureza e pH na capacidade adsortiva de diuron em carvão ativado.** Revista DAE, 2016.

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

GONZALEZ-SERRANO, E. et al. **Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation of lignin from kraft black liquors.** Water Research, v. 38, p. 3043–3050, 2004.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity.** 2. ed. London: Academic Press, 1982.

GUNASEKARAN, S.S.; BOSE, R.S.; RAMAN, K. **Electrochemical capacitive performance of ZnCl<sub>2</sub> activated carbon derived from bamboo bagasse in aqueous and organic electrolyte.** Orient. J. Chem. 35 (2019) 302–307. doi: 10.13005/ojc/350136.

GUPTA, V. K.; SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review.** Journal of Environmental Management, v. 90, p. 2313–2342, 2009.

HEYLMANN, K. K. A., LOPES, B. V., AFONSO, T. F., DEMARCO, C. F., CADAVAL JUNIOR, T. R., QUADRO, M. S., & ANDREAZZA, R.. (2021). **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssego no tratamento de efluente têxtil.** Engenharia Sanitaria E Ambiental, 26(3), 485–494. <https://doi.org/10.1590/S1413-415220190226>.

HO, Y. S., & MCKAY, G. (1998). **Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood**. *Process Safety and Environmental Protection*, 76(2), 183–191. doi:10.1205/095758298529326.

INTERNATIONAL CADMIUM ASSOCIATION. **Home page**. Disponível em: <https://www.cadmium.org/> Acesso em: 20 de maio de 2022.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **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.

INTRATEC PRIMARY COMMODITY PRICES **Phosphoric Acid Price - Chemical Market Analysis**. Disponível em: <<https://www.intratec.us/chemical-markets/phosphoric-acid-price>>. Acesso em: (10 de agosto de 2023).

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Æ. **Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, p. 1966–2005, 2007.

JALALI, R., GHAFOURIAN, H., ASEF, Y., DAVARPANAH, S.J., SEPEHR, S. **Removal and recovery of lead using non-living biomass of marine algae**. *J. Hazard. Mater.*, B92, p. 253-262, 2002.

KIM, D.-S. (2004). **Activated Carbon from Peach Stones Using Phosphoric Acid Activation at Medium Temperatures**. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 39(5), 1301–1318. doi:10.1081/ese-120030333.

KOSHELEVA, R. I., MITROPOULOS, A. C., & KYZAS, G. Z. (2018). **Synthesis of activated carbon from food waste**. *Environmental Chemistry Letters*. doi:10.1007/s10311-018-0817-5.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LIM, S.-F., & LEE, A. Y. W. (2015). **Kinetic study on removal of heavy metal ions from aqueous solution by using soil**. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(13), 10144–10158. doi:10.1007/s11356-015-4203-6.

LIN, S. H.; JUANG, R. S. **Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review**. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 1336–1349, 2009.

LINHARES, F. DE A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. **Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química**. *Scientia Cum Industria*, v. 4, p. 74–79, 2016.

LIU, Y. **Is the free energy change of adsorption correctly calculated?** *Journal of Chemical Engineering*, v. 54, p. 1981–1985, 2009.

- MACHIDA, M., FOTOOHI, B., AMAMO, Y., OHBA, T., KANO, H., & MERCIER, L. (2012). **Cadmium(II) adsorption using functional mesoporous silica and activated carbon**. Journal of Hazardous Materials, 221-222, 220–227. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.039.
- MARCUS, G. **Entropy and Complexity: A New Approach to Understanding Complex Systems**. Complexity, vol. 21, n. 6, pp. 11-25, 2016.
- MCKAY, G.; BLAIR, H. S.; FINDON, A. **Adsorption of metal ions by chitosan**. In: ECCLES, H.; HUNT, S. Immobilisation of ions by bio-adsorption. Chichester: Ellis Horwood, 1986, p. 59–69.
- MEZZOMO, N. **Óleo de amêndoa de pêsego: Avaliação técnica de extração, da qualidade dos extratos e parâmetros para ampliação de escala**. 2008. 136p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- MOHAMAD NOR, N. et al. **Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control - A review**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 1, p. 658–666, 2013.
- MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA E. A.; ROLLEMBERG, M. C. **Utilization of agro-residues in the metal ions removal from aqueous solution**. Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis, Nova Science Publishers, p. 51-78, 2007.
- MOREIRA FR, MOREIRA JC. **Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde**. Rev Panam Salud Publica. 2004;15(2):119–29.
- PEGO, M. F. F. **Modificação superficial de carvão ativado utilizando tratamento corona**. 2016. 214 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.
- PELLENTIR, N. **Caracterização química da farinha microencapsulada de sementes de pêsego (Prunus persica)**. 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos)- Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- PEREZ, L. H. **Frutas de caroço: produção e importação em 1996-2005**. Informações Econômicas, São Paulo, v.36, n.11, nov. 2006.
- PETERS, M.S., TIMMERHAUS, K.D., WEST, R.E., 2003. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. Mc Graw Hill, New York.
- PIASECKI, W., & RUDZIŃSKI, W. (2007). **Application of the statistical rate theory of interfacial transport to investigate the kinetics of divalent metal ion adsorption onto the energetically heterogeneous surfaces of oxides and activated carbons**. Applied Surface Science, 253(13), 5814–5817. doi:10.1016/j.apsusc.2006.12.066.
- PICCIN J.S.; GOMES C.S.; FERIS L.A.; GUTTERRES M.; **Kinetics and isotherms of leather dye adsorption by tannery solid waste**. Chemical Engineering Journal, Volume 183, 2012, 30-38.

- QIU, H., LV, L., PAN, B., ZHANG, Q., ZHANG, W., & ZHANG, Q. (2009). **Critical review in adsorption kinetic models**. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, 10(5), 716–724. doi:10.1631/jzus.a0820524.
- RAMLAL, M; PUROHIT, G; STORRUD-BARNES, B. **Entropy: A measure of information and uncertainty**. Journal of Applied Mathematics and Decision Sciences, vol. 4, n. 1, pp. 1-19, 2000.
- ROCHA, W. D. et al. **Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba**. Mineração, v. 59, p. 409–414, 2006.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. **Textural and chemical characterization of microporous carbons**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 76–77, p. 271–294, 1998.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. 1. Ed. London: Academic Press, 1999.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: Wiley, 1984.
- SANTOS, R. C. et al. **Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal**. CERNE, Lavras, v. 18, n. 1, p. 143-151, Mar. 2012.
- SATO, G. S. **Produção de pêssegos de mesa e para indústria no Brasil**. Informações Econômicas, São Paulo, v.31, n. 6, p. 61-63, 2001.
- SHARMA, R. P., KJELLSTRÖM, T., & MCKENZIE, J. M. (1983). **Cadmium in blood and urine among smokers and non-smokers with high cadmium intake via food**. Toxicology, 29(1-2), 163–171. doi:10.1016/0300-483x(83)90048-3.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**. 2ª edition, Oxford, Oxford University Press. 1994.
- SOARES L. A. et al. **Síntese e caracterização de carvão ativado obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar**. ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2016, Anais eletrônicos. Campinas, Galoá, 2016. Disponível em: <https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/sintese-e-caracterizacao-de-carvao-ativado-obtido-a-partir-do-bagaco-de-cana-de?lang=pt-br> Acesso em: 09 mar. 2023.
- SOTO, M. L. et al. **Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review**. Journal of Food Engineering, v. 105, p. 1–27, 2011.
- STREAT, M., PATRICK, J. W., & PEREZ, M. J. C. (1995). **Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons**. Water Research, 29(2), 467–472. doi:10.1016/0043-1354(94)00187-c.
- SUZUKY, M. **Adsorption Engineering**. Tokyo: Kodansha, 1990.
- TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. (1992), **Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Reconcavo Baiano**. Química Nova, v. 15, n. 2, pp. 147-154.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., & GOMES, A. S. (2001). **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Química Nova, 24(6). doi:10.1590/s0100-40422001000600019.

THUE, P. S. et al. **Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution**. Journal of Molecular Liquids, v. 223, p. 1067–1080, 2016.

TORRELLAS, S. Á., GARCÍA LOVERA, R., ESCALONA, N., SEPÚLVEDA, C., SOTELO, J. L., & GARCÍA, J. (2015). **Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions**. Chemical Engineering Journal, 279, 788–798. doi:10.1016/j.cej.2015.05.104.

TRAVLOU, N. A. et al. **Graphite oxide/chitosan composite for reactive dye removal**. Chemical Engineering Journal, v. 217, p. 256-265, 2013.

USEPA - United States Environmental Protection Agency (2023). **Basic Information about Lead in Drinking Water**. Disponível em: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/basic-information-about-lead-drinking-water>. Acesso em: 20 de Janeiro de 2023.

VAN VEEN, L; KROESE, D; VAN DER MEER, D. **Measuring Complexity with Information Theory**. Entropy, vol. 12, n. 7, pp. 1419-1437, 2010.

VOLESKY, B. (2001). **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century**. Hydrometallurgy, 59(2-3), 203–216. doi:10.1016/s0304-386x(00)00160-2.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. **Kinetics of adsorption on carbon from solutions**. Journal of Sanitary Engineering Division, v. 89, p. 31–60, 1963.

WHO - World Health Organization (2011). **Adverse health effects of heavy metals in children**. WHO training package for the health sector WHO/HSE/PHE/EPE/11.01.07.

WHO, Ed. **Biological Monitoring of Chemical Exposure in the Workplace**. Geneva: World Health Organization, v.1, p.299ed. 2010.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. **Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 46, p. 218–235, 2015.

ZHANG, Z. et al. **Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis**. Applied Surface Science, v. 256, p. 2569–2576, 2010.

ZHU, Q. et al. **Adsorption of pyridine from aqueous solutions by polymeric adsorbents MN 200 and MN 500. Part 1: Adsorption performance and PFG-NMR studies**. Chemical Engineering Journal, v. 306, p. 67–76, 2016.

ZHU, Y., & KOLAR, P. (2016). **Investigation of adsorption of p -cresol on coconut shell-derived activated carbon**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 68, 138–146. doi:10.1016/j.jtice.2016.07.044.