



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CARIRI
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO REGIONAL
SUSTENTÁVEL

YAGO NECO TEIXEIRA

REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES USANDO MATERIAL
BIOADSORVENTE ORIGINADO DE CINZAS DA CASCA DE PEQUI E SUA
UTILIZAÇÃO COMO FONTE DE NUTRIENTE PARA SOLOS

CRATO
ABRIL, 2022

YAGO NECO TEIXEIRA

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES USANDO MATERIAL
BIOADSORVENTE ORIGINADO DE CINZAS DA CASCA DE PEQUI E SUA
UTILIZAÇÃO COMO FONTE DE NUTRIENTE PARA SOLOS**

Dissertação apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional Sustentável da Universidade Federal do Cariri, como requisito para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento Regional Sustentável.

Área de concentração: Desenvolvimento Regional Sustentável.

Linha de Pesquisa: Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho.

CRATO
ABRIL, 2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação.
Universidade Federal do Cariri.
Sistema de Bibliotecas

- T266r Teixeira, Yago Neco.
Remoção de fósforo de efluentes usando material bioadsorvente originado de cinzas da casca de pequi e sua utilização como fonte de nutriente para solos / Yago Neco Teixeira. – 2022.
85 f.: il. color.30 cm
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Cariri, Mestrado em Desenvolvimento Regional Sustentável (PRODER), Crato, 2022.
- Orientação: Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho.
1. Fósforo - adsorção. 2. Bioadsorventes. 3. Eutrofização. 4. Cinzas. I. Título.

CDD 363.70526

Bibliotecária: Glacínésia Leal Mendonça
CRB 3/ 925

YAGO NECO TEIXEIRA

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES USANDO MATERIAL
BIOADSORVENTE ORIGINADO DE CINZAS DA CASCA DE PEQUI E SUA
UTILIZAÇÃO COMO FONTE DE NUTRIENTE PARA SOLOS**

Dissertação apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Regional Sustentável da Universidade Federal do Cariri, como requisito para obtenção do título de Mestre em Desenvolvimento Regional Sustentável.

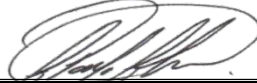
Área de concentração: Desenvolvimento Regional Sustentável.

Linha de Pesquisa: Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho.

Aprovada em: 12 /04 /2022

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho (Orientador/UFCA)



Prof. Dr. Thiago Mielle Brito Ferreira Oliveira (Membro interno/UFCA)



Prof. Dr. Raimundo Nonato Pereira Teixeira (Membro externo/URCA)

*Dedico esse trabalho as duas principais
pessoas que me proporcionaram a possibilidade
de realizar meus sonhos: minha mãe, Francisca
Neco de Moraes Teixeira, e meu pai, Antonio Gilvan Teixeira.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por proporcionar a oportunidade de alcançar esse sonho.

Agradeço enormemente ao Professor Orientador Francisco José de Paula Filho e ao Técnico Jorge Marcell Coelho Menezes pela amizade e oportunidade, pela confiança depositada em mim, por compartilharem seus conhecimentos comigo e alavancarem minha vontade de aprender cada vez mais.

Agradeço ao meu parceiro de laboratório, Vinícius Pereira Bacurau, que me auxiliou e quebrou cabeça junto comigo em todos os momentos de análise.

Agradeço a UFCA por disponibilizar todo seu espaço para que a pesquisa fosse realizada.

Agradeço a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento (FUNCAP) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio e financiamento da pesquisa.

Agradeço profundamente aos meus pais, Antonio Gilvan Teixeira e Francisca Neco de Moraes Teixeira, e minha irmã, Paloma Neco Teixeira, por todo o apoio que me ofereceram/oferecem, por serem meu porto seguro e não deixar faltar nada durante essa jornada.

Agradeço imensamente a minha companheira, Antonia Daiane Silva de Lavor, por sempre ser um braço forte para mim e me acompanhar dos dias ensolarados aos dias sombrios.

Agradeço aos meus demais familiares por todos os momentos que vivemos e todos os ensinamentos que me transmitiram.

Agradeço aos meus amigos e amigas que me acompanharam/acompanham nessa trajetória, desde os de longa data até os mais recentes, sou muito feliz por tudo que vivemos e aprendemos juntos.

Então entenda

Não perca seu tempo procurando aqueles anos perdidos

Levante a cabeça, tome uma atitude

E perceba que você está vivendo o melhor momento de sua vida

(Adrian Smith – Iron Maiden)

RESUMO

A entrada de poluentes nos sistemas aquáticos causa a degradação de rios, lagos e áreas litorâneas, diminuindo a disponibilidade de água de boa qualidade e aumentando os custos para posterior utilização. Altas concentrações de fósforo na água são capazes de perturbar o equilíbrio ecológico, deteriorar a qualidade da água e levanta problemáticas desde a eutrofização até o uso inteligente e sustentável desse recurso nas atividades antrópicas. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a capacidade adsorptiva da cinza da casca do pequi e sua eficiência na remoção de fósforo de soluções aquosas, determinar as condições ideais para tal processo, estipular os parâmetros de cinética, equilíbrio e termodinâmica do processo. O pequi da espécie *Caryocar coriaceum* WITTM é um fruto muito encontrado na região do Cariri, Ceará, Brasil. O extrativismo do pequi gera uma grande quantidade de resíduos, principalmente as cascas do fruto que não têm destino específico. Logo, essas cascas foram usadas como matéria-prima para a produção do bioadsorvente usado nesse estudo. As cinzas da casca de pequi foram produzidas à 500°C em atmosfera oxidativa. A análise através de espectroscopia por energia dispersiva confirmou a adsorção de fósforo pelas cinzas, sendo notado um aumento de fósforo na composição das cinzas de 1,5% para 3,7% após o processo de adsorção. Além disso, foi possível confirmar também que a casca de pequi *in natura* não é capaz de adsorver o fósforo de soluções aquosas. A análise por fluorescência de raios-x além de confirmar a adsorção de fósforo nas mesmas proporções da espectroscopia por energia dispersiva, apresentou a composição dos óxidos presentes nas cinzas da casca de pequi, sendo os principais óxidos: SiO₂ (17,59%), CaO (13,41%), K₂O (4,79%), MgO (2,94%), P₂O₅ (1,98%), SO₃ (1,16%), Fe₂O₃ (0,82%), Al₂O₃ (0,73%) e MnO (0,20%). A análise das cinzas após o processo de adsorção por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier apresentou a formação de novas ligações e o aumento da intensidade de ligações já existentes antes mesmo do processo de adsorção, indicando adsorção química (quimissorção). A análise termogravimétrica indicou que ocorre quatro eventos de perda de massa na produção das cinzas, sendo a maior perda de massa (41,44%) no último evento em temperaturas acima de 400 °C. A primeira perda de massa tem caráter endotérmico, enquanto que as três seguintes têm caráter exotérmico (relacionado a oxidação do material). A massa residual após a análise termogravimétrica foi de 8,8%. O estudo do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) apresentou que a cinza da casca de pequi possui pH_{PCZ} = 9,8. Para o estudo da cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se adequou ao processo na concentração de 100 mg L⁻¹ de fósforo, apresentando uma capacidade de adsorção no equilíbrio de aproximadamente 19,80 mg g⁻¹. O modelo cinético de Elovich foi o que melhor se ajustou ao processo nas concentrações de 150-200 mg L⁻¹ de fósforo, apresentando constante de dessorção muito baixas para ambas concentrações (< 1 mg g⁻¹), evidenciando a quimissorção. Para o estudo do equilíbrio, o modelo de isoterma de Jovanovic monocamada foi o que melhor se adequou às temperaturas de 10-20°C, apresentando capacidades máximas de adsorção de 67,99-55,21 mg g⁻¹, respectivamente. O modelo de isoterma de Langmuir foi o que melhor se ajustou ao processo na temperatura de 30 °C, apresentando capacidade máxima de adsorção de 48,64 mg g⁻¹. A maior eficiência de remoção foi de 98,88% a 30 °C para uma concentração de fósforo de 100 mg L⁻¹, a capacidade máxima de adsorção de fósforo experimental foi de aproximadamente 71,08 mg g⁻¹. Os estudos termodinâmicos indicam que o processo de adsorção de fósforo por cinzas da casca de pequi é um processo espontâneo e favorável, de caráter exotérmico e com mudanças estruturais. Portanto, a cinza da casca de pequi tem potencial para ser usada como um excelente bioadsorvente para remoção de fósforo de soluções aquosas.

Palavras-Chave: Fósforo; Adsorção; Bioadsorventes; Eutrofização; Cinzas.

ABSTRACT

The entry of pollutants into aquatic systems causes the degradation of rivers, lakes and coastal areas, reducing the availability of good quality water and increasing costs for later use. High concentrations of phosphorus in water are capable of disturbing the ecological balance, deteriorating water quality and raising issues from eutrophication to the intelligent and sustainable use of this resource in human activities. Therefore, the objective of this work was to study the adsorptive capacity of pequi peel ash and its efficiency in the removal of phosphorus from aqueous solutions, determine the ideal conditions for such a process, stipulate the parameters of kinetics, equilibrium and thermodynamics of the process. The pequi of the species *Caryocar coriaceum* WITTM is a fruit widely found in the region of Cariri, Ceará, Brazil. The pequi extractivism generates a large amount of waste, especially the fruit peels that do not have a specific destination. Therefore, these peels were used as raw material for the production of the bioadsorbent used in this study. The pequi bark ash was produced at 500°C in an oxidative atmosphere. Analysis by energy dispersive spectroscopy confirmed the adsorption of phosphorus by the ash, with an increase of phosphorus in the ash composition from 1.5% to 3.7% after the adsorption process. In addition, it was also possible to confirm that the pequi peel *in natura* is not able to adsorb phosphorus from aqueous solutions. The x-ray fluorescence analysis, in addition to confirming the adsorption of phosphorus in the same proportions of energy dispersive spectroscopy, showed composition of the oxides present in the ash of the pequi peel, the main oxides being: SiO₂ (17.59%), CaO (13.41%), K₂O (4.79%), MgO (2.94%), P₂O₅ (1.98%), SO₃ (1.16%), Fe₂O₃ (0.82%), Al₂O₃ (0.73%) e MnO (0.20%). The analysis of the ash after the adsorption process by Fourier transform infrared spectroscopy showed the formation of new bonds and an increase in the intensity of existing bonds even before the adsorption process, indicating that the type of adsorption that occurred was chemical adsorption (chemisorption). The thermogravimetric analysis indicated that there are four mass loss events in the production of ash, with the highest mass loss (41.44%) in the last event at temperatures above 400°C. The first mass loss has an endothermic character, while the following three have an exothermic character (related to the oxidation of the material). The residual mass after thermogravimetric analysis was 8.8%. The study of the potential zero charge (pH_{PZC}) showed that pequi peel ash has a pH_{PZC} = 9.8. For the study of adsorption kinetics, the pseudo-second order model was the best suited to the process at a concentration of 100 mg L⁻¹ of phosphorus, presenting an adsorption capacity at equilibrium of approximately 19.80 mg g⁻¹. The Elovich kinetic model was the one that best fitted the process at concentrations of 150-200 mg L⁻¹ of phosphorus, presenting very low desorption constants for both concentrations (< 1 mg g⁻¹), evidencing chemisorption. For the equilibrium study, the monolayer Jovanovic isotherm model was the best suited to temperatures of 10-20°C, with the maximum adsorption capacities of 67.99-55.21 mg g⁻¹, respectively. The Langmuir isotherm model was the one that best fitted the process at a temperature of 30°C, with the maximum adsorption capacity of 48.64 mg g⁻¹. The highest removal efficiency was 98.88% at 30°C for a phosphorus concentration of 100 mg L⁻¹, the maximum experimental phosphorus adsorption capacity was approximately 71.08 mg g⁻¹. Thermodynamic studies indicate that the process of phosphorus adsorption by pequi peel ash is a spontaneous and favorable process, with an exothermic character and with structural changes. Therefore, pequi peel ash has the potential to be used as an excellent bioadsorbent for phosphorus removal from aqueous solutions.

Keywords: Phosphorus; Adsorption; Bioadsorbents; Eutrophication; Ashes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Fluxograma do processo.....	37
Figura 02: Etapas do processo de forma resumida.....	38
Figura 03: Área de coleta das amostras de solo.....	45
Figura 04: Localização/Mapa da área de coleta do solo.....	46
Figura 05: MEV das amostras de CP (A), CCP (B) e CCPP (C). (Mag 10000 x; det ETD; mode SE). De cima para baixo, aproximações de: 3 μm , 10 μm , 20 μm , 100 μm	47
Figura 06: EDS de CP.....	48
Figura 07: EDS de CCP.....	48
Figura 08: EDS de CCPP.....	49
Figura 09: Caracterização de CP e CCP por FTIR.....	50
Figura 10: (A)TG/DTG of CP (B) TG/DSC of CP.....	51
Figura 11: Teste do Ponto de Carga Zero da CCP.....	54
Figura 12: Efeito da dosagem de bioadsorvente e capacidade de adsorção na eficiência de remoção de P (100 mg L ⁻¹ P; pH 9,5; 30 °C; 150 rpm; 90 min).....	55
Figura 13: Estudo cinético para diferentes concentrações de P (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 30 °C; 150 rpm).....	57
Figura 14: Modelo de difusão intrapartícula (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 30 °C; 150 rpm).....	61
Figura 15: Isotermas de adsorção de P por CCP (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 10 °C; 150 rpm).....	63
Figura 16: Isotermas de adsorção de P por CCP (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 20 °C; 150 rpm).....	63
Figura 17: Isotermas de adsorção de P por CCP (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 30 °C; 150 rpm).....	64
Figura 18: Efeito da temperatura (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 150 rpm; 90 min).....	69
Figura 19: Regressão linear para obtenção dos dados termodinâmicos.....	70
Figura 20: FTIR de CCP e CCPP.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.....	24
Tabela 02: Capacidades máximas de adsorção de fosfato por bioadsorventes naturais...	34
Tabela 03: Capacidades máximas de adsorção de fosfato por bioadsorventes modificados.....	35
Tabela 04: Capacidade máxima de adsorção de adsorventes comerciais.....	35
Tabela 05: Análise elementar da CP, CCP e CCPP através de MEV/EDS.....	49
Tabela 06: Perda de massa de acordo com a análise termogravimétrica.....	53
Tabela 07: Caracterização elementar da CCP e CCPP por FRX.....	53
Tabela 08: Caracterização dos principais óxidos da CCP e CCPP por FRX.....	53
Tabela 09: Resultados do Ponto de Carga Zero da CCP.....	54
Tabela 10: Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de P por CCP (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 30 °C; 150 rpm).....	58
Tabela 11: Análise estatística dos modelos cinéticos de adsorção (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 30 °C; 150 rpm).....	59
Tabela 12: Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula.....	61
Tabela 13: Parâmetros das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 150 rpm).....	65
Tabela 14: Análise estatística dos modelos de isotermas de adsorção (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 150 rpm).....	66
Tabela 15: Comparação da máxima capacidade de adsorção de P em diferentes bioadsorventes.....	68
Tabela 16: Parâmetros termodinâmicos (pH 9,5; CCP 5 g L ⁻¹ ; 150 rpm; 90 min).....	70
Tabela 17: Disponibilidade de fósforo.....	73

LISTA DE SÍMBOLOS/ABREVIATURAS

H_3PO_4	– Ácido Fosfórico
$H_2PO_4^-$	– Dihidrogenofosfato
HPO_4^{2-}	– Hidrogeno fosfato
PO_4^{3-}	– Íon fosfato
SiO_2	– Dióxido de silício
CaO	– Óxido de cálcio
K_2O	– Óxido de potássio
MgO	– Óxido de magnésio
P_2O_5	– Pentóxido de fósforo
SO_3	– Trióxido de enxofre
Fe_2O_3	– Óxido de ferro (III), Óxido férrico
Al_2O_3	– Óxido de alumínio
MnO	– Óxido de manganês
KH_2PO_4	– Fosfato monopotássico
N_2	– Gás nitrogênio
CO_2	– Dióxido de carbono
C	– Carbono
O	– Oxigênio
Si	– Silício
Ca	– Cálcio
Mg	– Magnésio
S	– Enxofre
Al	– Alumínio
Fe	– Ferro
As	– Astató
Cu	– Cobre
Cd	– Cádmio
Pb	– Chumbo
Zn	– Zinco
P	– Fósforo
K	– Potássio

Cl – Cloro

Rb – Rubídio

Mn – Manganês

CTC – Capacidade de troca catiônica

CP – Casca de pequi

CCP – Cinza da casca do pequi

CCPP – Cinza da casca do pequi após processo de adsorção de fósforo

ODS's – Objetivos do desenvolvimento sustentável

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

EDS – Espectroscopia por energia dispersiva

FRX – Fluorescência de Raios-X

TG/DTG/DSC – Análise termogravimétrica com calorimetria exploratória diferencial

pH_{PCZ} – Potencial/Ponto de carga zero

R^2 – Coeficiente de determinação

R_{adj}^2 – Coeficiente de determinação ajustado

X^2 – Chi-Quadrado

SQE – Soma do quadrado dos erros

$RMSE$ – Raiz do erro quadrado médio

MSE – Média quadrada do erro

Hybrid – Função erro fracionário híbrido

$AICc$ – Critério de informação de Akaike corrigido

q_t – Capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg g^{-1})

q_e – Capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio (mg g^{-1})

$q_{m\acute{a}x}$ – Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

C_o – Concentração inicial de fósforo na fase líquida (mg L^{-1})

C_e – Concentração de fósforo no equilíbrio na fase líquida (mg L^{-1})

C_t – Concentração de fósforo na fase líquida em um determinado tempo (mg L^{-1})

m – Massa do bioadsorvente (g)

V – Volume da solução (L)

k_1 – Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 – Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

α – Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
 β – Constante de dessorção (mg g^{-1})
 k_{AV} – Constante da taxa de adsorção de Avrami (min^{-1})
 n_{AV} – Ordem de reação fracionária de Avrami
 k_{di} – Coeficiente de transferência de massa ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
 C_{di} – Constante associada à espessura da camada limite (mg g^{-1})
 t – Tempo (min)
 k_F – Constante das isoterma de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$)
 k_L – Constante das isoterma de Langmuir (L mg^{-1})
 k_S – Constante das isoterma de Sips (L mg^{-1})
 k_T – Constante das isoterma de Temkin (L mg^{-1})
 k_{DR} – Constante das isoterma de Dubinin-Radushkevich ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)
 k_{To} – Constante das isoterma de Toth (L mg^{-1})
 k_H – Constante das isoterma de Hill (L mg^{-1})
 k_J – Constante das isoterma de Jovanovic monocamada (L mg^{-1})
 k_{JJ} – Constante das isoterma de Jovanovic multicamada (L mg^{-1})
 k_{RP1} – 1ª constante das isoterma de Redlich-Peterson (L g^{-1})
 k_{RP2} – 2ª Constante das isoterma de Redlich-Peterson (L mg^{-1})
 n – Constante relacionada a heterogeneidade da superfície do adsorvente
 $q_{m\acute{a}x}$ – Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
 b – Constante relacionada ao calor de adsorção (kJ mol^{-1})
 R – Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
 T – Temperatura do processo (K)
 RL – Fator de separação
 E – Energia média de adsorção (kJ mol^{-1})
 ΔH° – Variação de entalpia (kJ mol^{-1})
 ΔS° – Variação de entropia (kJ mol^{-1})
 ΔG° – Variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
 $\ln(k_L)$ – Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir (adimensional)
 z – Quantidade de pontos experimentais
 q_{exp} – Capacidade de adsorção experimental (mg g^{-1})
 q_{exp}^* – Média dos valores de capacidade de adsorção experimentais (mg g^{-1})

q_{calc} – Capacidade de adsorção calculada (mg g^{-1})

k – Número de parâmetros do modelo

σ^2 – Variância estimada do modelo

$q_{m\acute{a}x_exp}$ – Capacidade máxima de adsorção experimental (mg g^{-1})

rpm – Rotação por minuto

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Justificativa	18
2. OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo Geral	20
2.2 Objetivos específicos	20
3. ASPECTOS TEÓRICOS	21
3.1 Fósforo	21
3.2 Adsorção	22
3.3 Bioadsorventes	24
3.4 Modificações químicas	25
3.4.1 <i>Pré-tratamento físico</i>	25
3.4.2 <i>Pré-tratamento térmico</i>	25
3.5 Caracterização da superfície de adsorventes	26
3.5.1 <i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	26
3.5.2 <i>Microscopia de varredura eletrônica (MEV)</i>	26
3.5.3 <i>Fluorescência de raios-x</i>	27
3.5.4 <i>Potencial de carga zero (pH_{PCZ})</i>	27
3.6 Cinética de adsorção	27
3.6.1 <i>Modelo de pseudo-primeira ordem (Lagergren)</i>	28
3.6.2 <i>Modelo de pseudo-segunda ordem (Ho-McKay)</i>	28
3.6.3 <i>Modelo de Elovich</i>	28
3.6.4 <i>Modelo de Avrami</i>	28
3.6.5 <i>Modelo de Weber-Morris (Difusão Intrapartícula)</i>	29
3.7 Isotermas de adsorção	29
3.7.1 <i>Modelo de Freundlich</i>	29
3.7.2 <i>Modelo de Langmuir</i>	30
3.7.3 <i>Modelo de Temkin</i>	30
3.7.4 <i>Modelo de Dubinin-Radushkevich</i>	30
3.7.5 <i>Modelo de Sips</i>	30
3.7.6 <i>Modelo de Toth</i>	30
3.7.7 <i>Modelo de Hill</i>	31
3.7.8 <i>Modelo de Jovanovic (monocamada-multicamada)</i>	31
3.7.9 <i>Modelo de Redlich-Peterson</i>	31
3.8 Termodinâmica de adsorção	31
3.9 Análises Estatísticas	32
4. ESTADO DA ARTE	33
5. METODOLOGIA	36

5.1	Preparação do bioadsorvente.....	36
5.2	Caracterização das amostras.....	39
5.3	Experimentos de adsorção.....	39
5.4	Análises dos experimentos.....	40
5.5	Análise dos erros.....	43
5.6	Disponibilidade de fósforo em solo	45
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
6.1	Caracterização dos materiais	47
6.1.1	Análise da morfologia do bioadsorvente (MEV/EDS)	47
6.1.2	Análise dos grupos funcionais (FTIR).....	50
6.1.3	Análise da perda de massa (TG/DTG/DSC)	51
6.1.4	Análise elementar e de óxidos (FRX).....	53
6.1.5	Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}).....	54
6.2	Dosagem do bioadsorvente	55
6.3	Cinética de adsorção	56
6.4	Difusão Intrapartícula	60
6.5	Isotermas de adsorção.....	62
6.6	Efeito da temperatura e termodinâmica de adsorção	69
6.7	Mecanismo de adsorção	71
6.8	Disponibilidade de fósforo em solo	72
7.	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a entrada de poluentes nos sistemas aquáticos tem aumentado consideravelmente, causando a degradação de rios, lagos e áreas litorâneas, diminuindo a disponibilidade de água de boa qualidade e aumentando os custos para posterior utilização (CARPENTER, 1998).

O problema se torna ainda pior, visto que a maior parte das águas residuais industriais e municipais são descarregadas no meio ambiente sem tratamento, causando disseminação da poluição (BAWIEC, 2019).

O fósforo é conhecido como o principal nutriente responsável pelo processo de eutrofização (OZACAR, 2003). O fósforo (P) como fator estimulante do crescimento das algas e principal contaminante das águas superficiais e subterrâneas é lançado no meio ambiente por meio de resíduos municipais, efluentes industriais e atividades agrícolas (SONG, 2006; SINGH, 2018).

Altas concentrações de fosfato (PO_4^{3-}) na água são capazes de perturbar o equilíbrio ecológico e deteriorar a qualidade da água (SIEGRIST et al., 2014; LYTLE et al., 2014). A lixiviação de PO_4^{3-} para águas subterrâneas também afeta a qualidade da água potável levando a um risco potencial à saúde humana e aos animais (MOR et al., 2006a, b; WIUM-ANDERSEN et al., 2013; RAVINDRA et al., 2007 2015). Danos renais e osteoporose foram relatados devido ao consumo da alta concentração de fosfato (OLIVEIRA et al., 2012). A descarga contínua de fosfato nas águas estimula o crescimento de toxinas nos corpos hídricos (ZHANG et al., 2011).

Toda essa enorme quantidade de P descartada nos ambientes aquáticos por fontes difusas levanta problemáticas desde a eutrofização até o seu uso inteligente e sustentável nas atividades antrópicas (LICHUN, 2017).

O fósforo descartado nas águas representa uma fonte de recurso renovável considerável pronto para exploração tecnológica, uma vez que não existe razão técnica que impeça a sua reciclagem. Com isso, existem benefícios ambientais potenciais como redução da dependência de rochas fosfáticas e suas impurezas associadas (BISWAS et al., 2007). Além disso, os recursos de fósforo originados da extração são limitados e já houveram relatórios alarmantes de que os depósitos de minérios de fosfato de alto grau provavelmente se esgotarão nas próximas décadas (YOSHIDA, 2002).

Logo, vale a pena buscar tecnologias viáveis para recuperar e reutilizar esse recurso potencialmente limitado como alternativa para compensar a exaustão global de

minérios de fosfato de alto grau (JIANDA, 2011). Consequentemente, a remoção do excesso de fósforo de alguns corpos hídricos pode ser um método eficaz para sua recuperação e controle de eutrofização, além de colaborar com a sustentabilidade para as gerações futuras.

Várias tecnologias foram introduzidas para recuperar o P da água, como: precipitação química, troca aniônica, osmose reversa, eletrodialise e remoção biológica. Dentre essas tecnologias, os métodos químicos são os que apresentam maiores capacidades de remoção. Porém, geralmente são processos muito onerosos que requerem grande quantidade de energia e reagentes. Os trocadores de ânions também são comumente usados, mas possuem uma grande limitação que é a baixa seletividade na presença de outros ânions concorrentes (TSUJI, 2002). Os processos biológicos produzem lodo tóxico, requerem níveis de temperatura e pH adequados e, mesmo assim, não removem totalmente o P da água (FARHAN, 2012; LI, 2018).

A adsorção tem ganhado grande notoriedade nos processos de recuperação de P, visto que é um dos processos mais simples, seguros e eficientes. Com isso, a maioria dos pesquisadores procuram desenvolver bioadsorventes a partir de resíduos locais, por possuírem baixo custo e serem mais viáveis.

Vários estudos mostram a aplicação de diferentes resíduos como base para formulação de bioadsorventes eficientes, como por exemplo: medula de coco modificada (KRISHNAN, 2007), resíduos de cascas de laranja (BISWAS, 2007), resíduos de trigo (XU et al., 2009), bagaço de cana-de-açúcar modificado (CARVALHO et al., 2011), casca de ovo calcinada (KÖSE, 2011), agulhas de pinho modificadas (WANG et al., 2015), resíduos de suco de fruta (YADAV et al., 2015), cascas de arroz (MOR et al., 2016), cascas de caranguejo (DAI et al., 2017), quitosana resinada (BANU, 2017), resíduos de chá (QIAO et al., 2019), cascas de milho (BANU et al., 2019), cascas de amêndoas modificada (FARAJI, 2020).

1.1 Justificativa

Na região do Cariri do Ceará é encontrado o pequizeiro da espécie *Caryocar coriaceum* WITTM, que exerce importante papel socioeconômico na Chapada do Araripe e circunvizinhanças. Os frutos do pequizeiro possuem cheiro e sabor peculiares, sendo bastante apreciados pela população nas regiões de ocorrência (PEREIRA et al., 2014).

A importância do pequi se deve ao fato de ser considerada uma espécie de interesse econômico, principalmente devido ao uso culinário de seus frutos, como fonte

de vitaminas B e E, na extração de óleo da amêndoa para fabricação de cosméticos, na alimentação humana e na indústria caseira, para a produção de doces, sorvetes e licores (ALMEIDA, 1994).

Segundo o Diário do Nordeste Regional (2007), o Cariri produz 2,3 milhões de toneladas de pequi por safra, de janeiro a abril. O maior produtor da região é o município do Crato, com 1.684 toneladas. Em seguida, Santana do Cariri, com 295 toneladas, Jardim, com 135 toneladas, Barbalha, com 99 toneladas e Missão Velha, com 95 toneladas. Essa produção representa uma injeção de recursos na região no valor de R\$ 1,62 milhão.

Os resíduos resultantes da atividade da remoção do pequi, do seu beneficiamento e o destino final deve refletir sobre a sustentabilidade ecológica. Todos os anos, entre o período de dezembro a abril, nota-se nos mercados públicos da região do Cariri e acampamentos extrativistas uma grande quantidade de resíduos do pequi, principalmente as cascas que acabam não sendo utilizadas, provocando desconforto, mau cheiro, chorume e propagação de vetores transmissores de doenças (MACIEL, 2016).

Diante disso, o crescimento econômico deve ser alcançado sem comprometer os recursos naturais e a cultura local. Na dimensão ambiental, um olhar mais direcionado para os possíveis impactos gerados pela destinação indevida deve ser analisada, além da possibilidade de reaproveitamento destes resíduos (MACIEL, 2016).

Uma alternativa para essa problemática seria a utilização das cascas de pequi (CP) para produção de bioadsorventes, já que esse processo daria um destino aos resíduos produzidos, seria economicamente viável e sua aplicação no processo é considerada uma tecnologia inovadora e ecológica no gerenciamento de resíduos (NGUYEN et al., 2012). Para isso, basta submeter a CP a um tratamento térmico prévio.

O bioadsorvente com quantidades de P adsorvidas em sua superfície pode ser usado como fertilizante natural, no intuito de minimizar os custos com adubos químicos e agrotóxicos, reduzir os riscos ambientais, além de ser prático, relativamente simples, sustentável e ecologicamente correto.

O solo da região do Cariri é classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo. Os latossolos são muito intemperizados, com pequena reserva de nutrientes para as plantas e baixa capacidade de troca de cátions (CTC). Um fator limitante desse tipo de solo é a baixa fertilidade. Contudo, com aplicações adequadas de corretivos e fertilizantes, aliadas a épocas propícias de plantio, obtêm-se boas produções (SOUSA, 2014).

Atualmente, já existem trabalhos sobre as características das cinzas originadas da biomassa e de resíduos municipais (VASSILEV et al., 2013; NUNES et al., 2016; AL-GHOUTI et al, 2021). No entanto, não há informações disponíveis sobre as características e capacidades das cinzas vegetais originadas das cascas do pequi.

Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a capacidade adsorviva de um bioadsorvente originado das cinzas das cascas do pequi (CCP) na remoção de fósforo de soluções aquosas, determinar os parâmetros de equilíbrio, cinética e termodinâmica de adsorção e determinar as condições ideais para tal processo.

Além disso, a transversalidade desse estudo contribui para os Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS's) previstos na Agenda 2030. Nos ODS's 6 e 9 (água potável e saneamento; indústria, inovação e infraestrutura), esse trabalho influencia através do desenvolvimento de um novo bioproduto originado de um resíduo sólido, com propriedades adsorvivas para fósforo, capaz de contribuir para a melhoria da qualidade das águas superficiais e subterrâneas e inovar no tratamento de efluentes industriais, favorecendo uma maior segurança hídrica, bem-estar e saúde das populações.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Investigar a capacidade adsorviva da CCP na remoção de P de soluções aquosas e determinar as condições ideais para a adsorção de P.

2.2 Objetivos específicos

- Testar um bioadsorvente de baixo custo (CCP) que possa ser empregado na remoção de fósforo presente em efluentes domésticos e industriais;
- Caracterizar o bioadsorvente pelas técnicas analíticas: Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e Fluorescência de Raios-X (FRX);
- Estudar, em batelada, a cinética bem como o mecanismo envolvido no processo utilizando modelos cinéticos de adsorção.
- Realizar estudos de equilíbrio de adsorção em batelada com soluções de P utilizando modelos de isotermas de adsorção;
- Investigar o efeito da temperatura e a termodinâmica do processo de adsorção de P por CCP.

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 Fósforo

O fósforo é um elemento químico de símbolo P, não-metal, com número atômico 15, sendo o 11º elemento mais abundante na crosta terrestre. Embora esteja em grande disponibilidade, o P raramente está na sua forma isolada na natureza devido à sua elevada reatividade, associando-se a outros elementos para formar fosfatos. A descoberta do fósforo elementar ocorreu no Século XVII, quando o químico alemão Henning Brand destilava urina com o objetivo de obter ouro (SANTOS, 2018).

Atualmente, grande parte do P é obtido a partir de rochas fosfáticas que por sua vez, não são um recurso renovável. Dentre as várias utilidades do fósforo, ele pode ser usado na fabricação de alimentos, bebidas, medicamentos, fertilizantes e etc. Ele é o elemento crucial para a formulação de fertilizantes, impactando diretamente no metabolismo das plantas, na transferência de energia das células, na respiração e fotossíntese.

Tendo em conta a sua importância, há uma preocupação em relação à exploração das rochas fosfáticas não renováveis. Essa problemática apresenta um forte impacto no setor agrícola, uma vez que este elemento permite regular a produtividade, que é um fator de extrema importância devido ao crescimento populacional e a segurança alimentar (SANTOS, 2018).

O uso inadequado de fertilizantes provoca a sua acumulação, pois esse acaba não sendo totalmente processado pelas plantas. Essa acumulação pode, posteriormente, ocasionar a lixiviação de P e provocar a eutrofização de corpos aquáticos. A eutrofização tem como principais consequências: aparecimento de odores desagradáveis, diminuição dos níveis de oxigênio e, conseqüentemente, a morte de espécies aquáticas aeróbias. Além disso, a eutrofização também pode ser provocada pela descarga de efluentes líquidos nos meios hídricos com quantidades de fósforo acima dos limites legais (BENNETT et al., 2001).

Segundo a resolução do CONAMA N° 357, de março de 2005, a concentração máxima de fósforo total em águas doces, águas salobras e águas salinas deve ser de 0,1 mg L⁻¹, 0,124 mg L⁻¹, 0,062 mg L⁻¹, respectivamente (CONAMA, 2005). Por norma, concentrações superiores aos limites mencionados tendem a potencializar o processo de eutrofização.

Os efluentes industriais e domésticos contêm concentrações superiores a 10 mg L⁻¹ e entre 4-15 mg L⁻¹ de fosfato (PO₄³⁻), respectivamente (GUO et al., 2017). Desta forma,

a remoção de P é fundamental, não só para reutilizá-lo, mas também para evitar a degradação do meio ambiente.

A resolução do CONAMA N° 420, de 28 de dezembro de 2009, apresenta critérios e valores guias de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas (CONAMA, 2009). Porém, essa resolução não estabelece padrão para nenhuma forma de P. Logo, os estudos sobre a quantidade de P nos solos são feitos através de comparações baseadas nas análises padrões para águas superficiais (PINHEIRO, 2013).

Entender as especiações do P é um aspecto importante, pois, o fato do fósforo não ser encontrado na sua forma elementar, mas sim associado a outros elementos faz com que esse elemento tenha diversas variações. Os fosfatos podem ser divididos em duas grandes categorias: orgânicos e inorgânicos. No grupo dos orgânicos, encontram-se os ésteres do ácido fosfórico. No grupo dos inorgânicos, encontram-se os ortofosfatos e os fosfatos condensados. Estes últimos são tipos de fosfatos que contêm sais, metais ou minerais, como o cálcio. Os ortofosfatos são os mais encontrados em situações de tratamento de efluentes e estão diretamente ligados a eutrofização. Portanto, esse será o grupo estudado ao longo desse trabalho (SANTOS, 2018).

Faz-se necessário considerar a distribuição das diferentes espécies, dentro do grupo dos ortofosfatos, em função do pH para entender a sua remoção de meios aquosos. Até pH 2, o fósforo se apresenta na forma de ácido fosfórico (H_3PO_4). Entre a faixa de pH 2-7 a quantidade de H_3PO_4 diminui e aumenta a quantidade de dihidrogenofosfato ($H_2PO_4^-$). Na faixa de pH 7-12 a forma que prevalece é a do hidrogeno fosfato (HPO_4^{2-}). Após pH 12, a forma predominante é a do íon fosfato (PO_4^{3-}) (LIU et al., 2012). Logo, o pH é uma variável fundamental no estudo de adsorção de fósforo.

3.2 Adsorção

A contaminação química da água, a partir de uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, encontradas em quantidades traço, geralmente oferecem resistência a métodos de degradação biológica ou não são removidos efetivamente por métodos de tratamento físico-químicos (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção se tornou um dos métodos mais populares para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas. A adsorção tem sido objeto de interesse dos cientistas desde o início do século, apresentando importância tecnológica, biológica, além de aplicações práticas na indústria e na proteção ambiental, tornando-se uma ferramenta útil em vários setores (COONEY, 1999; CRINI, 2005; DABROWSKI, 2001; GURGEL, 2007; MCKAY, 1995).

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar em sua superfície externa determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na superfície do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003).

Os principais fatores que afetam a adsorção são: interação adsorvato-adsorvente, área superficial, tamanho de partícula, temperatura, pH e tempo de contato (VERMA et al., 2012).

O processo de adsorção se divide em dois tipos, são eles: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Essa distinção está relacionada ao tipo de interação entre adsorvato e adsorvente. Na fisissorção as moléculas são adsorvidas por atração de forças intermoleculares, como forças de Van der Waals, enquanto na quimissorção ocorre a formação de ligações químicas entre adsorvato e adsorvente.

A adsorção física e a adsorção química podem ser diferenciadas a partir do calor de adsorção. Na fisissorção o calor liberado por um mol de gás adsorvido é, geralmente, entre 2 a 6 kcal/mol, podendo ocorrer 20 kcal/mol. Na quimissorção, o calor de adsorção raramente é menor que 20 kcal/mol, mas valores tão baixos quanto aos associados com a adsorção física são conhecidos, além de ser possível alguns fenômenos de adsorção endotérmicos (CIOLA, 1981).

Outro fator importante é que na quimissorção se forma apenas uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente, enquanto na fisissorção pode ser observada a adsorção em multicamadas, sendo que aquelas mais distantes interagem mais fracamente com o adsorvente. Além disso, na quimissorção se observa que o adsorvato interage somente em locais específicos e não na superfície inteira do adsorvente (MELO, 2015).

A principais diferenças entre fisissorção e quimissorção estão de forma resumida na Tabela 01 (RUTHVEN, 1984).

Tabela 01: Principais diferenças entre fisissorção e quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Calor de adsorção baixo	Calor de adsorção alto
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Nenhuma dissociação das espécies dissolvidas	Pode envolver dissociação
Significante apenas em temperaturas baixas	Possível em uma ampla faixa de temperatura
Rápida, não-ativada e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não há transferência de elétrons, apesar da polarização do adsorvato poder ocorrer	Transferência de elétrons leva a ligação entre adsorvato e superfície

Fonte: Ruthven, 1984.

3.3 Bioadsorventes

Uma classe de adsorventes de baixo custo que tem despertado atenção dos pesquisadores são os chamados materiais lignocelulósicos. Esses materiais são atraentes não só pelo baixo custo, mas também devido a sua grande disponibilidade. Uma contribuição adicional ao uso desses materiais como adsorventes está relacionada à eliminação de resíduos agrícolas, contribuindo para a proteção ambiental e agregando, de certa forma, valor econômico ao resíduo (NASCIMENTO et al., 2014).

Os materiais lignocelulósicos, bioadsorventes, podem ser derivados de biomassa microbiana, algas marinhas ou qualquer resíduo de origem vegetal como folhas, caule, semente, casca de frutos, raízes, cinzas e serragem (NASCIMENTO et al., 2014).

Os materiais lignocelulósicos (fibras) são constituídos por macro e microcomponentes. Basicamente, os macrocomponentes são celulose, lignina e hemicelulose que representam 40–60%, 10–25% e 20–40% de peso da biomassa, respectivamente. Os constituintes menores incluem compostos orgânicos também chamados de extraíveis (ésteres, álcoois, esteroides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, principalmente) (YANG et al., 2007). As proporções entre os constituintes dependem do material. Condições climáticas, idade e processo de degradação influenciam na estrutura e na composição química das fibras (TSOUMIS, 1991; BRUM, 2007).

No Brasil, em particular, a grande diversidade e abundância de biomassa, como algas marinhas e resíduos agrícolas, torna o processo de bioadsorção bastante promissor.

O potencial de aplicação de vários ciclos de adsorção/dessorção, permite a recuperação seletiva dos adsorvatos para diversas finalidades específicas, como recuperação de íons metálicos para uso em indústrias e recuperação de nitrato e fosfato para a agricultura.

3.4 Modificações químicas

Devido a maior preocupação e interesse com as questões ambientais nos últimos tempos, o desenvolvimento de materiais de baixo custo, grande disponibilidade e com boa capacidade de adsorção tem aumentado. Nesse ponto específico, a modificação de adsorventes tem sido empregada com finalidade de se aumentar a capacidade de adsorção desses materiais (MELO et al., 2016). Entretanto, a questão do impacto ambiental causado durante o processo de modificação do adsorvente deve ser discutida.

O impacto causado pela modificação deve ser menor do que o impacto causado pelos poluentes que se deseja remover. O desafio não é apenas potencializar a capacidade de remoção do adsorvente, mas também encontrar uma modificação mais limpa que justifique sua escolha. Nos materiais lignocelulósicos, é possível introduzir grupos funcionais nas chamadas hidroxilas de acesso (hidroxilas disponíveis para reagir). Contudo, geralmente antes de uma modificação química, as fibras devem passar por pré-tratamentos físicos e/ou químicos (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.1 Pré-tratamento físico

O pré-tratamento físico consiste em fragmentar a biomassa lignocelulósica pela combinação de trituração e moagem. A moagem reduz o tamanho e a cristalinidade da fibra celulósica e causa a quebra de ligações de longas cadeias moleculares (NASCIMENTO et al., 2014).

3.4.2 Pré-tratamento térmico

A ativação térmica é um processo de carbonização ou calcinação da matéria orgânica em alta temperatura. A calcinação provoca a destruição da matéria orgânica no material e a ativação dos íons de cálcio. Consequentemente, ocorre um aumento na quantidade de poros juntamente com o aumento do tamanho desses poros, levando a um aumento da área superficial (HUANG et al., 2010). A temperatura e o tempo de espera são fatores-chave no processo de calcinação, sendo capazes de influenciar na capacidade de adsorção do bioadsorvente (PENG et al., 2012).

3.5 Caracterização da superfície de adsorventes

A adsorção é um fenômeno de superfície. Sendo assim, é de fundamental importância a caracterização dessa superfície para que se possa compreender de que maneira ocorre a adsorção. Várias são as técnicas utilizadas para a caracterização, entre elas podemos citar: espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), análise termogravimétrica (TG/DTG/DSC), fluorescência de raios-x (FRX) e potencial de carga zero (pH_{PZC}).

3.5.1 *Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

Essa técnica consiste em uma fonte de luz que emite radiação situada entre as regiões do visível e das microondas. Quando a luz emitida é absorvida por uma molécula ou por certos grupos de átomos, dá origem a bandas (espectros) que ocorrem mais ou menos na mesma frequência (SILVERSTEIN et al., 2019).

Os grupos funcionais observados no material são os principais responsáveis pela adsorção. Assim, com o objetivo de confirmar a modificação, são observadas alterações no espectro original. Com a modificação, podem vir a ocorrer deslocamentos de bandas, aumento ou desaparecimento/diminuição da intensidade da banda (NASCIMENTO et al., 2014).

3.5.2 *Microscopia de varredura eletrônica (MEV)*

O MEV fornece imagens com aumento de até 2×10^5 vezes à morfologia externa de uma amostra, ou seja, uma imagem muito semelhante ao que se esperaria realmente “ver” da superfície a olho nu (NASCIMENTO et al., 2012). A imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra sob condições de vácuo. As amostras não condutoras de corrente elétrica devem ser previamente metalizadas. A metalização consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de um material condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica. A morfologia da superfície e a porosidade das fibras naturais tem sido apontadas como informações extremamente importantes para um adsorvente. Como mencionado, é possível observar a porosidade e a morfologia das fibras, e informações podem ser retiradas ao comparar as fibras antes e depois de algum tratamento químico (NASCIMENTO et al., 2014).

3.5.3 Fluorescência de raios-x

As técnicas analíticas baseadas em fluorescência de raios-x consistem na detecção dos raios-x característicos emitidos pelos elementos químicos da amostra, após sua excitação por uma fonte de radiação gama, por um feixe de raios-x ou partículas carregadas. Quando um feixe de raios-x ou radiação gama incide na matéria pode ocorrer interação por efeito fotoelétrico, no qual um fóton incidente é completamente absorvido pelo átomo do material e um elétron é ejetado, deixando um vazio (ASFORA, 2010).

3.5.4 Potencial de carga zero (pH_{PCZ})

O pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (TOLEDO et al., 2005). O pH do ponto de carga zero, pH_{PZC} , é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa (AYRANCI et al., 2005). A importância desta variável é que as cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos. Como bem sabido se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO et al., 2005).

3.6 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Conhecendo a cinética de adsorção do processo, torna-se possível determinar a quantidade de soluto retirada do efluente em determinado período de tempo, fator de suma importância para um sistema de tratamento de efluentes. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos:

- Transferência de massa externa: a qual corresponde a transferência de moléculas da fase fluida para superfície externa da partícula adsorvente, por intermédio de uma camada de fluido que envolve a partícula;
- Difusão no poro: a qual é ocasionada pela difusão de moléculas no fluido para o interior dos poros;
- Difusão na superfície: a qual corresponde à difusão das moléculas totalmente adsorvidas ao longo da superfície do poro.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorvato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do soluto pode acelerar a difusão dos mesmos da solução para a superfície do sólido (NASCIMENTO et al., 2014).

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa (ROCHA et al., 2012). Dentre os vários modelos cinéticos, neste trabalho serão estudados os seguintes modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intrapartícula, Elovich e Avrami.

3.6.1 Modelo de pseudo-primeira ordem (Lagergren)

O modelo de pseudo-primeira ordem, ou modelo de Lagergren, foi o primeiro modelo a ser criado para um processo de adsorção sólido-líquido. Segundo AKSU (2001), a equação de primeira ordem de Lagergren não se ajusta adequadamente para toda a faixa de tempo do estudo cinético, sendo aplicável, geralmente, apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo.

3.6.2 Modelo de pseudo-segunda ordem (Ho-McKay)

O modelo de pseudo-segunda ordem se baseia na capacidade de adsorção do adsorvente e, diferente do modelo anterior, este modelo se adequa para toda faixa de tempo do estudo cinético (MOHAN et al, 2006; HO e MCKAY, 1999). Se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem for aplicável, o coeficiente de determinação (R^2) deve apresentar uma relação linear próxima a 1. Esse modelo é muito empregado para descrever processos de quimissorção (VÁSQUEZ, 2005).

3.6.3 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich foi desenvolvido, inicialmente, para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido (SENGIL, 2009). Surpreendentemente, essa equação tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido (WU et al., 2009).

3.6.4 Modelo de Avrami

O modelo de Avrami é fundamentado na função exponencial de Avrami, usada para estudar a cinética da decomposição térmica. Esse modelo é indicado para explicar as mudanças nas taxas de adsorção em função da concentração inicial de adsorvato e do tempo de contato entre adsorvente-adsorvato. Além disso, esse modelo não apresenta ordem de reação pré-determinada (como os modelos de Lagergren e Ho-McKay),

podendo apresentar ordem de reação fracionária (CARDOSO, 2010; CANTELI, 2018; SILVA, 2019).

3.6.5 Modelo de Weber-Morris (Difusão Intrapartícula)

O mecanismo definitivo do processo de adsorção pode não ser obtido apenas usando os modelos cinéticos. Portanto, algum modelo de difusão intrapartícula deve ser empregado, como o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963).

Se a difusão intrapartícula é o fator determinante da taxa, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, a constante de difusão intrapartícula pode ser determinada pela equação Webber-Morris (SENGIL et al., 2009). O gráfico do modelo de Weber-Morris é expresso, ao menos, em três estágios, indicando três etapas de difusão durante a adsorção.

A primeira etapa representa a difusão na superfície externa do bioadsorvente, sendo uma etapa instantânea. A segunda etapa representa a difusão dentro da partícula, sendo controlada por uma velocidade limitante. A terceira etapa representa a fase final no equilíbrio, onde a difusão intrapartícula diminui em razão da baixa concentração das espécies em solução (LIAO, 2018).

O modelo de Webber e Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (ou seja, o segmento de reta corta a origem) então a difusão intrapartícula controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em mg g^{-1} (NASCIMENTO et al., 2014).

3.7 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção é uma relação entre a concentração de adsorbato na fase fluida e a concentração de adsorbato nas partículas de adsorventes numa dada temperatura. Existem diferentes modelos de adsorção, para diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais obtidos permite uma melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo.

3.7.1 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica aplicável a sistemas não ideais, caracterizados por heterogeneidade na sua superfície e adsorção em multicamada. Segundo esse modelo, não há limite para a capacidade de adsorção, pois a

quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não prevê a saturação (CIOLA, 1981; SUZUKI, 1990; MCKAY, 1995).

3.7.2 *Modelo de Langmuir*

As principais hipóteses desse modelo são:

- Todas as moléculas/espécies adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma espécie química;
- A energia de adsorção de cada sítio é idêntica;
- Quando espécies ocupam sítios vizinhos a outras espécies adsorvidas, não há interação entre as espécies adsorvidas.

Esse modelo, na sua essência, assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea e que um número limitado de sítios do adsorvente é ocupado pelo soluto (CUSSLER, 1997; ÖZKAYA, 2006).

3.7.3 *Modelo de Temkin*

O modelo de isoterma de Temkin descreve o processo de adsorção levando em consideração as interações entre adsorvato-adsorvente e a distribuição uniforme de energias de ativação. O modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear com o aumento da cobertura do adsorvente (ABDELNAEIM et al., 2016).

3.7.4 *Modelo de Dubinin-Radushkevich*

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich (DR) descreve o processo de adsorção em superfícies não homogêneas com preenchimento de poros, considerando uma distribuição gaussiana da superfície heterogênea e de energia (INYINBOR et al., 2016).

3.7.5 *Modelo de Sips*

O modelo de Sips (1948), também conhecido como Langmuir-Freundlich, é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich. Geralmente, é usada em sistemas de adsorção heterogêneo (AKPA e UNUABONAH, 2011). Segundo Subbaiah e Kim (2016), o modelo se reduz a isoterma de Freundlich em baixas concentrações, enquanto que em altas concentrações o modelo se aproxima do modelo de Langmuir.

3.7.6 *Modelo de Toth*

O modelo de Toth foi desenvolvido empiricamente para melhorar o ajuste da isoterma de Langmuir em sistemas heterogêneos (VARGAS et al., 2011).

3.7.7 Modelo de Hill

O modelo de Hill considera a adsorção competitiva não ideal, ou seja, esse modelo pode descrever a ligação de diferentes espécies em um substrato homogêneo (RINGOT et al., 2007). O modelo assume que a adsorção é um fenômeno cooperativo devido à capacidade do adsorvato ligado a um sítio do adsorvente interferir na ligação desta mesma molécula em um sítio diferente (CANTELI, 2018).

3.7.8 Modelo de Jovanovic (monocamada-multicamada)

Esse modelo, assim como o modelo de Langmuir, considera a superfície do adsorvente homogênea e não leva em consideração as interações entre soluto-soluto. O diferencial desse modelo é que ele admite que o equilíbrio de adsorção e dessorção pode não ser estabelecido de forma instantânea (GUIOCHON et al., 2006). Além disso, a derivação desse modelo propõe uma isoterma para adsorção em monocamada e uma isoterma para adsorção em multicamadas.

3.7.9 Modelo de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson (RP), assim como o modelo de Sips, possui características dos modelos da Langmuir e Freundlich. Logo, é possível aplicar esse modelo a sistemas homogêneos e heterogêneos (AKPA e UNUABONAH, 2011; QIAO et al., 2009). Com relação a constante de heterogeneidade desse modelo, quanto mais próximo o valor da constante for de um, mais esse modelo se aproxima do modelo de Langmuir. Quanto mais distante o valor da constante for de um, mais o modelo se aproxima do modelo de Freundlich.

3.8 Termodinâmica de adsorção

Os estudos de termodinâmica de adsorção são fundamentais para o conhecimento da natureza do processo. Através desses estudos é possível conhecer a espontaneidade do processo (espontâneo ou não espontâneo), se é favorável, a natureza do processo (endotérmico ou exotérmico) e qual a influência da temperatura no sistema. Para esse tipo de análise, o estudo de, ao menos, três isotermas em temperaturas distintas são essenciais.

A partir da constante de equilíbrio de cada isoterma e o valor de cada temperatura é possível analisar a termodinâmica do processo, através da equação de Van't Hoff (mencionada a seguir). As constantes de equilíbrio geralmente usadas são as da isoterma de Langmuir e da isoterma de Temkin, dependendo do ajuste de cada modelo.

3.9 Análises Estatísticas

Em alguns estudos de adsorção, as equações de cinética e isoterma de adsorção são utilizadas na forma linearizada, para serem submetidas aos dados experimentais. Porém, o uso dessas equações linearizadas pode levar a interpretações e conclusões equivocadas. Elas eram usadas antigamente devido as limitações dos recursos matemáticos. Todavia, com as evoluções surgidas nas áreas da matemática e tecnologia, as equações podem ser utilizadas na forma não linear através do uso de softwares de modelagem e simulação (*Origin, Matlab, Statistica*).

Nos estudos de adsorção, o parâmetro mais utilizado para escolher qual modelo melhor representa os dados experimentais é o coeficiente de determinação (R^2). Este parâmetro é uma excelente forma de verificar o ajuste (quanto mais próximo da unidade, melhor o modelo proposto descreve o que ocorre no processo). Entretanto, a análise exclusiva desse parâmetro não é suficiente para comparar equações não lineares e que apresentem diferentes números de parâmetros ou pontos experimentais.

Os critérios de informação são um bom instrumento para determinar qual modelo deve ser o que melhor se adequa aos dados experimentais. Todavia, esses critérios somente ranqueiam os modelos, fazendo pouca ou nenhuma consideração sobre a qualidade do ajuste. Logo, faz-se necessário também o uso de análises estatísticas para determinar se um modelo, seja de cinética, isoterma ou termodinâmica, se adequa aos dados experimentais (CANTELI, 2018).

Dentre as ferramentas estatísticas, pode-se destacar o qui-quadrado (X^2) e as funções erro, são elas: soma do quadrado dos erros (SQE), raiz do erro quadrado médio (RMSE), média quadrada do erro (MSE), função erro fracionário híbrido (Hybrid).

Entre os modelos citados, o SME é um dos mais aplicados nos estudos de adsorção, indicado principalmente para dados de altas concentrações. Porém, o Hybrid se ajusta melhor para baixas concentrações (NG, 2002).

X^2 é um teste de hipótese usado para verificar a qualidade do ajuste não linear, se ele foi ou não relevante em um determinado nível de significância. SME consiste em somar, elevado ao quadrado, todas as diferenças entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo e depois dividir pelo número de amostras. Sua desvantagem é a falta de uma conclusão direta, pois o seu resultado está em uma unidade elevada ao quadrado. Visando melhorar a interpretação dos resultados, a RMSE ajusta o problema de unidade dito anteriormente.

Apesar do uso de diversas funções de erro, não há uma função que seja considerada perfeita para todos os casos, assim como não há função de erro certa ou errada (existem as mais adequadas para cada problema). Ademais, pode-se utilizar mais de uma função, permitindo indentificar falhas nos modelos. Na grande maioria dos casos, independentemente da função de erro utilizada, o mesmo modelo foi escolhido.

Além do R^2 e das funções de erro, alguns trabalhos também levam em consideração o Critério de Informação de Akaike corrigido (AICc) para comparação de modelos (EL-KHAIARY, 2011; ZHANG et al., 2013). O AICc é um método estatístico utilizado para determinar a probabilidade de um modelo ser o correto, quantificando essa probabilidade (AKAIKE, 1974; MALASH, 2010; FIGUEIRA et al., 2017). O AICc é mais preciso do que a sua versão sem correção, visto que essa correção leva em consideração o número de parâmetros variáveis no modelo.

4. ESTADO DA ARTE

Atualmente, há uma tendência crescente no estudo do uso de resíduos agrícolas como matéria-prima para o desenvolvimento de bioadsorventes de fósforo. Tanto há um alto nível de interesse na remoção de fósforo da água (para diminuir os problemas ambientais) quanto na recuperação desse nutriente (para uso na agricultura).

Os bioadsorventes usados nesses estudos vão desde os naturais (material *in natura*) até os modificados. Os principais tipos de modificação realizadas são as modificações por ativação (química, térmica e por vapor), cationização (dopagem metálica e quaternização) ou anodização (revestimento de sulfato) (NGUYEN et al., 2014).

Os bioadsorventes naturais dificilmente apresentam capacidade de remover fósforo da água (HUANG et al., 2010; NAMASIVAYAM et al., 2005) e os que apresentam, em sua maioria, têm capacidade muito baixa comparado aos adsorventes comerciais (KRISHNAN e HARIDAS, 2008; MARSHALL e WARTELLE, 2004; NGUYEN et al., 2013; XU et al., 2011; ZHANG et al., 2012). A Tabela 02 apresenta algumas capacidades máximas de adsorção de fosfato por bioadsorventes naturais.

Tabela 02: Capacidades máximas de adsorção de fosfato por bioadsorventes naturais.

Bioadsorvente	Cap. máxima de adsorção (mg PO ₄ ³⁻ /g)	Referência
Concha de ostra	0	HUANG et al., 2010.
Cana gigante	0,84	XU et al., 2011.
Bagaço de cana-de-açúcar	1,10	ZHANG et al., 2012.
Caroço de coco	4,35	KRISHMAN E HARIDAS, 2008.
Conchas de vieira	23,00	YEOM E JUNG, 2009.
Fibras de palma	26,05	ISMAIL, 2012.

Fonte: NGUYEN et al., 2014 (adaptado).

A baixa capacidade de adsorção dos bioadsorventes naturais se deve ao fato da alta disponibilidade de grupos funcionais negativamente carregados nas superfícies desses materiais (por exemplo: -OH, -COOH) em comparação a ausência de grupos funcionais positivamente carregados (por exemplo: -NH₂) (MALLAMPATI e VALIYAVEETIL, 2013; NGUYEN et al., 2013).

Diante disso, os bioadsorventes naturais precisam de modificações para melhorar a capacidade de adsorção de fósforo. A Tabela 03 apresenta algumas capacidades máximas de adsorção de fosfato por bioadsorventes modificados por diferentes maneiras. Alguns dos adsorventes disponíveis comercialmente estão listados na Tabela 04.

Tabela 03: Capacidades máximas de adsorção de fosfato por bioadsorventes modificados.

Bioadsorvente	Tipo de modificação	Cap. Máxima de adsorção de fosfato (mg PO ₄ ³⁻ /g)	Referência
Casca de maçã	Dopagem metálica	20,35	MALLAMPATI E VALIYAVEETIL, 2013.
Casca de ovo	Dopagem metálica	14,49	MEZENNER E BENSMAILI, 2009.
Casca de coco	Quaternização com amônio	200	DE LIMA et al., 2012.
Bagaço de cana-de-açúcar	Quaternização com amônio	21,30	ZHANG et al., 2012.
Serragem de pinheiro	Ureia	116,25	BENYOUCEF E AMRANI, 2011.
Serragem de pinheiro	Pirólise	15,11	PENG et al., 2012.
Fibra de coco	Ativação química	7,74	KUMAR et al., 2010.
Zeólitas	Anodização	111,49	CHOI et al., 2012.
Alumina	Anodização	49,67	CHOI et al., 2012.

Fonte: NGUYEN et al., 2014 (adaptado).

Tabela 04: Capacidade máxima de adsorção de adsorventes comerciais.

Adsorvente	Cap. Máxima de adsorção de fosfato (mg PO ₄ ³⁻ /g)	Referência
Zr-MCM 41	3,36	JUTIDAMRONGPHAN et al., 2012.
Ferrita de zircônio	27,73	JUTIDAMRONGPHAN et al., 2012.
Óxido de alumínio	34,57	PELEKA e DELIYANNI, 2009.
Dowex	40,23	ANIRUDHAN e SENAN, 2011.
Hidrotalcita	60,00	PELEKA e DELIYANNI, 2009.
MUROMAC com zircônio	131,77	BISWAS, 2008.

Fonte: NGUYEN et al., 2014 (adaptado).

Portanto, a produção de bioadsorventes modificados é um caminho alternativo para remoção de fósforo da água, visto que a modificação do bioadsorvente é capaz de torná-lo tão eficiente quanto os adsorventes comerciais bem mais conhecidos.

5. METODOLOGIA

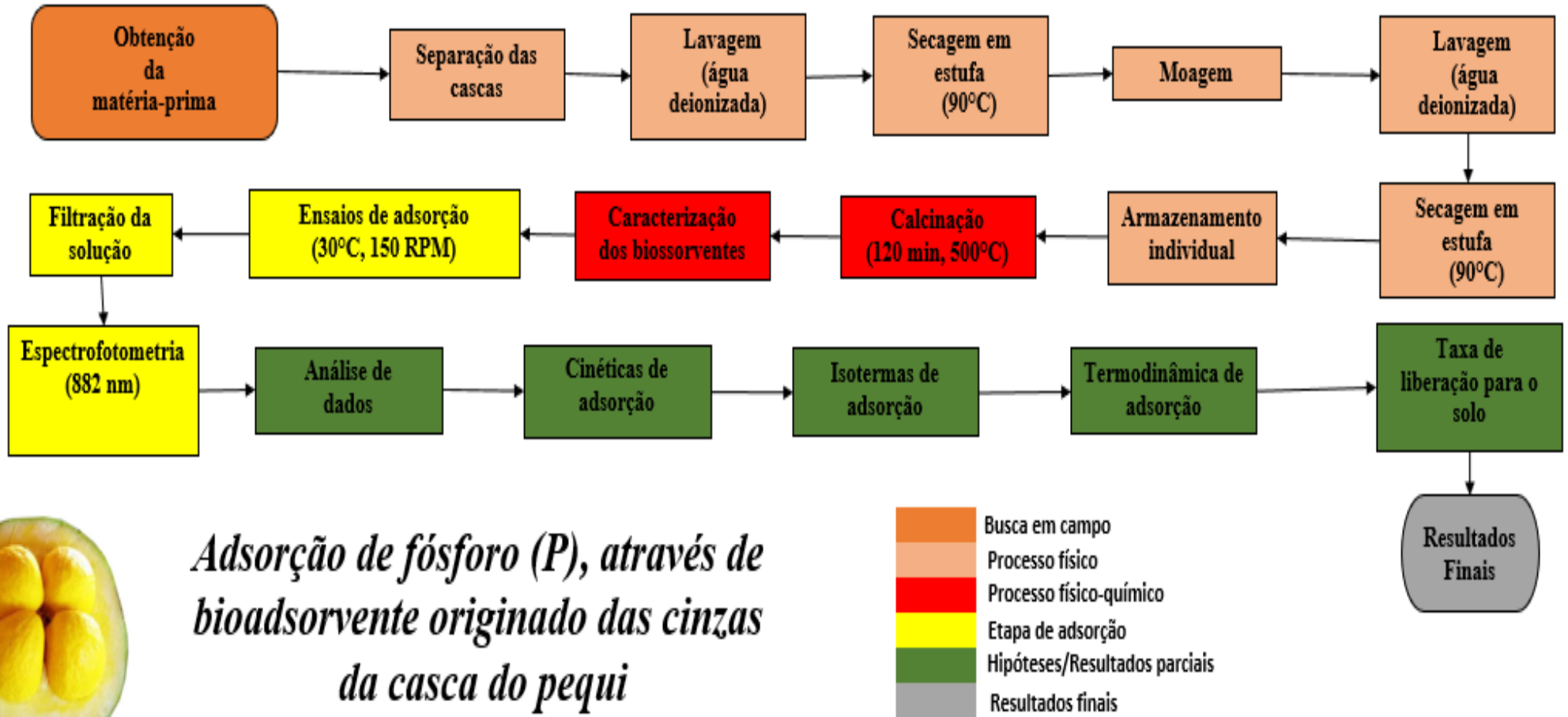
5.1 Preparação do bioadsorvente

Os bagaços de pequi, responsáveis por fornecer a matéria prima das cinzas, foram coletados no mercado público da cidade do Crato, Ceará, localizada na região Nordeste do Brasil. Após coletados, a CP foi separada através de lâminas descascadoras para obtenção apenas do exocarpo do fruto. Essa CP passa por uma primeira lavagem com água deionizada, a fim de eliminar as impurezas sólidas presentes na superfície do material. Após isso, a CP passa por um primeiro processo de secagem em estufa a 90°C por um período de 4 horas, com o objetivo de eliminar toda a água presente na superfície do material e prepará-lo para a etapa seguinte.

Após a primeira secagem, a CP passa por um processo de moagem em liquidificador convencional, a fim de diminuir o tamanho do material. Em seguida, ocorre a segunda lavagem com água deionizada, dessa vez com o objetivo de eliminar os óleos presentes no material e a fina poeira produzida na etapa de moagem. Então, foi realizado um segundo processo de secagem em estufa a 90°C por um período de 4 horas para eliminar toda a água superficial presente no material.

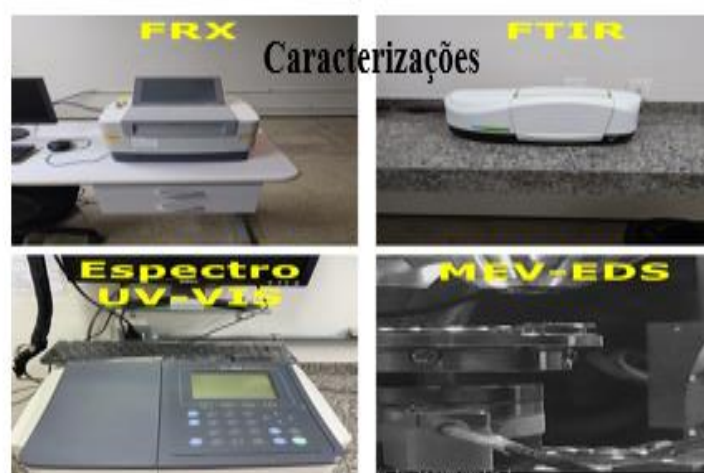
Após a CP estar completamente seca, foram pesados 10g do material em um cadinho e este foi levado para calcinação em mufla, com taxa de aquecimento de 20°C/min até atingir 500°C. A amostra foi mantida nessa temperatura por duas horas em atmosfera oxidativa para ocasionar a formação das CCP. O resfriamento do material foi feito na própria mufla e em seguida no dessecador. Após o resfriamento, A CCP foi macerada com o objetivo de aumentar sua área superficial e peneirada em um agitador de peneiras redondas (*Bertel*, modelo eletromagnético) por 5 min com vibração 10. A granulometria da CCP foi de mesh 115 (125 μ m). As Figuras 01 e 02 ilustram o fluxograma do processo.

Figura 01: Fluxograma do processo.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 02: Etapas do processo de forma resumida.



Fonte: Autoria própria, 2021.

5.2 Caracterização das amostras

As características microscópicas de superfície, morfologia e composição das amostras de CCP, antes e depois do processo de adsorção de fósforo (CCPP), assim como das amostras de CP foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS). O teste foi realizado em microscópio eletrônico de varredura (*FEI, Inspect S50*). CCP e CCPP foram analisados por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (*PerkinElmer, Spectrum Two*) a fim de identificar os grupos funcionais de superfície. Os espectros registrados foram na faixa de $4000-450\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} .

A estabilidade do material, perdas de massa ou de componentes através da ação da variação de temperatura foi estudada através de Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DTG/DSC). O teste foi realizado usando um analisador termogravimétrico (*Netzsch, STA 449 F3 Jupiter TG-DSC simultâneo*). Os parâmetros da análise foram: variação de temperatura de $25-600^{\circ}\text{C}$, taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, ar sintético $50\text{ mL}/\text{min}$ (gás de análise no forno), N_2 $20\text{ mL}/\text{min}$ (gás de proteção da balança). Espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX, *Epsilon 1*) foi usada para confirmar a composição elementar e a estrutura mineralógica de CCP e CCPP.

O Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) foi determinado com base na metodologia dos onze pontos (REGALBUTO, 2004). Onze soluções foram preparadas dentro da faixa de pH de 1-11 (pH inicial). Um volume de 10 mL dessas soluções foi transferido para erlenmeyers contendo aproximadamente 10 mg de CCP, previamente pesado. Estes foram sujeitos a agitação em 150 rpm por um período de 24h em mesa vibratória (*Nova Ética, modelo 109*). o pH das soluções foram medidos e foi construído um gráfico de pH final x pH inicial para determinar o pH_{PCZ} .

5.3 Experimentos de adsorção

Os estudos de adsorção de fósforo foram realizados em sistema descontínuo sob várias condições experimentais. Todos os parâmetros de adsorção analisados foram realizados utilizando soluções de fósforo preparadas a partir da dissolução de KH_2PO_4 em água deionizada. O volume de solução de P usada por amostra em todos os experimentos foi de 10 mL. Dependendo da análise, a concentração de P variou. As concentrações estudadas, assim como a variação ou não dessas concentrações é abordada mais adiante.

Foram realizados experimentos preliminares de adsorção usando tanto CP quanto CCP. Porém, CP apresentou resultados insignificantes para adsorção de fósforo. Logo,

CCP foi utilizada em todos os experimentos subsequentes. O efeito da dosagem de bioadsorvente foi conduzido utilizando concentrações variadas de CCP (1, 2, 3, 5, 8 e 10 g L⁻¹) interagindo com uma solução estoque de fósforo (100 mg L⁻¹), com agitação de 150 rpm (90 min, 30°C) e pH ideal (pH = 9,5) encontrado a partir da análise de pH_{PCZ}.

A cinética de adsorção foi analisada utilizando intervalos de 1, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240 e 300 min em pH e dosagem ideais obtidas em etapas anteriores (pH = 9,5; dosagem de CCP = 5 g L⁻¹), com agitação de 150 rpm (30°C). As concentrações iniciais de fósforo estudadas nessa etapa foram de 100 mg L⁻¹, 150 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹.

No estudo do equilíbrio, amostras contendo concentrações de fósforo de 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mg L⁻¹ foram tratadas em condições ideais de dosagem de CCP, pH e tempo de contato (dosagem de CCP = 5 g L⁻¹; pH = 9,5 e tempo de contato = 90 min), com agitação de 150 rpm (30°C). O estudo termodinâmico foi realizado adotando as mesmas condições do estudo de equilíbrio, porém, variando a temperatura do sistema em 10°C, 20°C e 30°C.

Após cada etapa descrita anteriormente, a CCP foi separada das amostras contendo a soluções de fósforo através de papel filtro comercial. A concentração de fósforo nas amostras filtradas foi analisada através do método do azul de molibdênio (MURPHY, 1962), usando espectrofotômetro de UV-VIS (*Shimadzu*, UV 1800) com comprimento de onda de 882 nm. Todas as etapas foram realizadas em triplicata.

5.4 Análises dos experimentos

Todos os resultados de capacidade de adsorção foram calculados através das Equações 01 e 02:

$$q_t = \left(\frac{C_o - C_t}{m} \right) V \quad 01$$

$$q_e = \left(\frac{C_o - C_e}{m} \right) V \quad 02$$

Sendo:

C_o – Concentração de fósforo inicial na fase líquida (mg L⁻¹);

C_t – Concentração de fósforo em um tempo determinado na fase líquida (mg L⁻¹);

C_e – Concentração de fósforo no equilíbrio na fase líquida (mg L⁻¹);

q_t – Capacidade de adsorção da CCP em um tempo determinado (mg g⁻¹);

q_e – Capacidade de adsorção da CCP no tempo de equilíbrio (mg g⁻¹);

m – Massa do bioadsorvente (g);

V – Volume da solução (L).

A eficiência de remoção do fósforo das soluções foi calculada através da Equação 03:

$$\%Eficiência = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) 100 \quad 03$$

Os resultados cinéticos foram analisados usando os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 04), pseudo-segunda ordem (Equação 05), Elovich (Equação 06), Avrami (Equação 07) e Weber-Morris (Equação 08).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad 04$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad 05$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad 06$$

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_{AV} t)^{n_{AV}}) \quad 07$$

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C_{di} \quad 08$$

Sendo:

k_1 – Constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

k_2 – Constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);

α – Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$);

β – Constante de dessorção (mg g^{-1});

k_{AV} – Constante da taxa de adsorção de Avrami (min^{-1});

n_{AV} – Ordem de reação fracionária de Avrami;

k_{di} – Coeficiente de transferência de massa ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$);

C_{di} – Constante associada à espessura da camada limite (mg g^{-1});

t – Tempo (min).

Os resultados de equilíbrio foram analisados usando os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich (Equação 09), Langmuir (Equação 10), Sips (Equação 11), Temkin (Equação 12), Dubinin-Radushkevich (Equação 13), Toth (Equação 14), Hill (Equação 15), Jovanovic monocamada (Equação 16), Jovanovic multicamada (Equação 17) e Redlich-Peterson (Equação 18).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad 09$$

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad 10$$

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} k_S C_e^n}{1 + k_S C_e^n} \quad 11$$

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (k_T C_e) \quad 12$$

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \exp \left\{ -k_{DR} \left[RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right]^2 \right\} \quad 13$$

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} C_e}{(k_{To} + C_e^n)^n} \quad 14$$

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} C_e}{k_H + C_e^n} \quad 15$$

$$q_e = q_{m\acute{a}x} (1 - e^{-k_J C_e}) \quad 16$$

$$q_e = q_{m\acute{a}x} (1 - e^{-k_J C_e}) e^{k_{JJ} C_e} \quad 17$$

$$q_e = \frac{k_{RP1} C_e}{1 + k_{RP2} C_e^n} \quad 18$$

Sendo:

k_F – Constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$);

k_L – Constante da isoterma de Langmuir (L mg^{-1});

k_S – Constante da isoterma de Sips (L mg^{-1});

k_T – Constante da isoterma de Temkin (L mg^{-1});

k_{DR} – Constante da isoterma de Dubinin-Radushkevich ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$);

k_{To} – Constante da isoterma de Toth (L mg^{-1});

k_H – Constante da isoterma de Hill (L mg^{-1});

k_J – Constante da isoterma de Jovanovic monocamada (L mg^{-1});

k_{JJ} – Constante da isoterma de Jovanovic multicamada (L mg^{-1});

k_{RP1} – 1ª constante da isoterma de Redlich-Peterson (L g^{-1});

k_{RP2} – 2ª constante da isoterma de Redlich-Peterson (L mg^{-1});

n – Constante relacionada a heterogeneidade da superfície do adsorvente;

$q_{m\acute{a}x}$ – Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

b – Constante relacionada ao calor de adsorção (kJ mol^{-1});

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

T – Temperatura do processo (K).

A constante k_L é associada ao fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (RL), que é uma constante adimensional definida pela Equação 19.

$$RL = \frac{1}{1+k_L C_o} \quad 19$$

Caso $RL > 1$, a adsorção é desfavorável; se $RL = 1$, a adsorção é linear; se $0 < RL < 1$, a adsorção é favorável e, se $RL = 0$, a adsorção é irreversível (NASCIMENTO et al., 2014).

A constante k_{DR} é associada à energia média de adsorção, que pode ser calculada através da Equação 20.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2k_{DR}}} \quad 20$$

Onde E é a energia média de adsorção do processo (kJ mol^{-1}). A partir do valor de E , pode-se avaliar a natureza do processo: adsorção física ($E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$), troca iônica ($8 < E < 16 \text{ kJ mol}^{-1}$) ou adsorção química ($E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$) (KAVEESHWAR et al., 2018).

Os parâmetros termodinâmicos foram obtidos a partir dos coeficientes linear e angular da equação da reta (Equação 21) da plotagem do gráfico de $\ln(k_L)$ vs $1/T$ e da Equação 22.

$$\ln(k_L) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad 21$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(k_L) \quad 22$$

Sendo:

ΔH° – Variação de entalpia (kJ mol^{-1});

ΔS° – Variação de entropia (kJ mol^{-1});

ΔG° – Variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1});

k_L – Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir (adimensional).

5.5 Análise dos erros

Os modelos de cinética de adsorção, isotermas e termodinâmica de adsorção foram avaliados através das seguintes ferramentas estatísticas: R^2 (Equação 23), R_{adj}^2

(Equação 24), X^2 (Equação 25), SQE (Equação 26), MSE (Equação 27), $RMSE$ (Equação 28), $Hybrid$ (Equação 29), $AICc$ (Equação 30) e $\%Erro$ (Equação 31), analisado apenas no estudo das isotermas de adsorção, afim de avaliar o quão distante está a capacidade máxima de adsorção teórica dos modelos com a capacidade máxima de adsorção experimental.

$$R^2 = \frac{\sum_i^z (q_{calc} - q_{exp}^*)^2}{\sum_i^z (q_{calc} - q_{exp}^*)^2 + \sum_i^z (q_{calc} - q_{exp})^2} \quad 23$$

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{z-1}{z-(k-1)} (1 - R^2) \quad 24$$

$$X^2 = \sum_{i=1}^z \frac{(q_{exp} - q_{calc})^2}{q_{exp}} \quad 25$$

$$SQE = \sum_{i=1}^z (q_{exp} - q_{calc})^2 \quad 26$$

$$MSE = \frac{SQE}{z} \quad 27$$

$$RMSE = \sqrt{MSE} \quad 28$$

$$Hybrid = \frac{100}{z-k} \sum_{i=1}^z \left(\frac{(q_{exp} - q_{calc})^2}{q_{exp}} \right) \quad 29$$

$$AICc = z \ln(\sigma^2) + 2k + \frac{2k(k-1)}{z-k-1} \quad 30$$

$$\%Erro = \left| \frac{q_{m\acute{a}x_exp} - q_{m\acute{a}x}}{q_{m\acute{a}x}} \right| 100 \quad 31$$

Sendo:

z – Quantidade de pontos experimentais;

q_{exp} – Capacidade de adsorção experimental (mg g^{-1});

q_{exp}^* – Média dos valores de capacidade de adsorção experimentais (mg g^{-1});

q_{calc} – Capacidade de adsorção calculada (mg g^{-1});

k – Número de parâmetros do modelo;

σ^2 – Variância estimada do modelo.

$q_{m\acute{a}x_exp}$ – Capacidade máxima de adsorção experimental (mg g^{-1}).

Sucintamente, para que o modelo seja considerado adequado ele deve apresentar os maiores valores de R^2 e R_{adj}^2 e os menores valores de X^2 , SQE , MSE , $RMSE$, $Hybrid$, $AICc$ e $\%Erro$ (RANGABHASHIYAM et al., 2014).

5.6 Disponibilidade de fósforo em solo

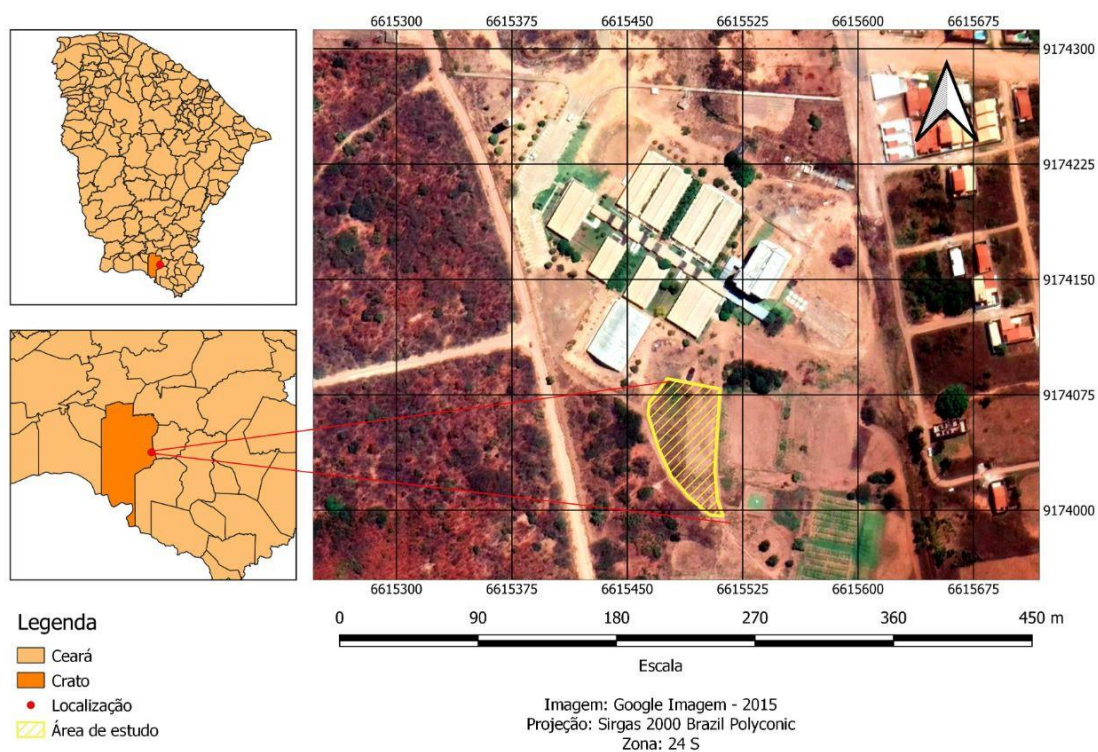
Amostras de solo foram coletadas (horizonte 0-20 cm) na Universidade Federal do Cariri (UFCA), campus Crato (figuras 03 e 04). As amostras foram secas ao ar livre, maceradas, homogeneizadas e peneiradas (< 2mm). As amostras foram armazenadas até análise.

Figura 03: Área de coleta das amostras de solo.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Figura 04: Localização/Mapa da área de coleta do solo.



Fonte: Autoria própria, 2022.

As amostras de solo foram separadas em dois tipos: amostras de controle (CONTROLE) e amostras tratadas com CCPP (TRATADA). Para a análise de disponibilidade de fósforo, foram pesadas 1 g de cada tipo de solo, sendo que as amostras de TRATADA continham 4% em massa de CCPP. Todas as amostras foram bem homogeneizadas e armazenadas em incubadora a 25 °C até análise.

As análises de disponibilidade de fósforo em solo foram realizadas semanalmente durante um período de seis semanas. O método de extração de fósforo do solo foi através de solução de HCl 1M 1:25 (1 g solo/25 mL de solução de HCl). O sistema solo/HCl foi agitado por quatro horas (100 rpm) em mesa agitadora e, em seguida, centrifugado (3300 rpm) por 10 minutos. Após essa etapa, foi analisada a quantidade de fósforo nas amostras através do método azul de molibdênio descrito anteriormente.

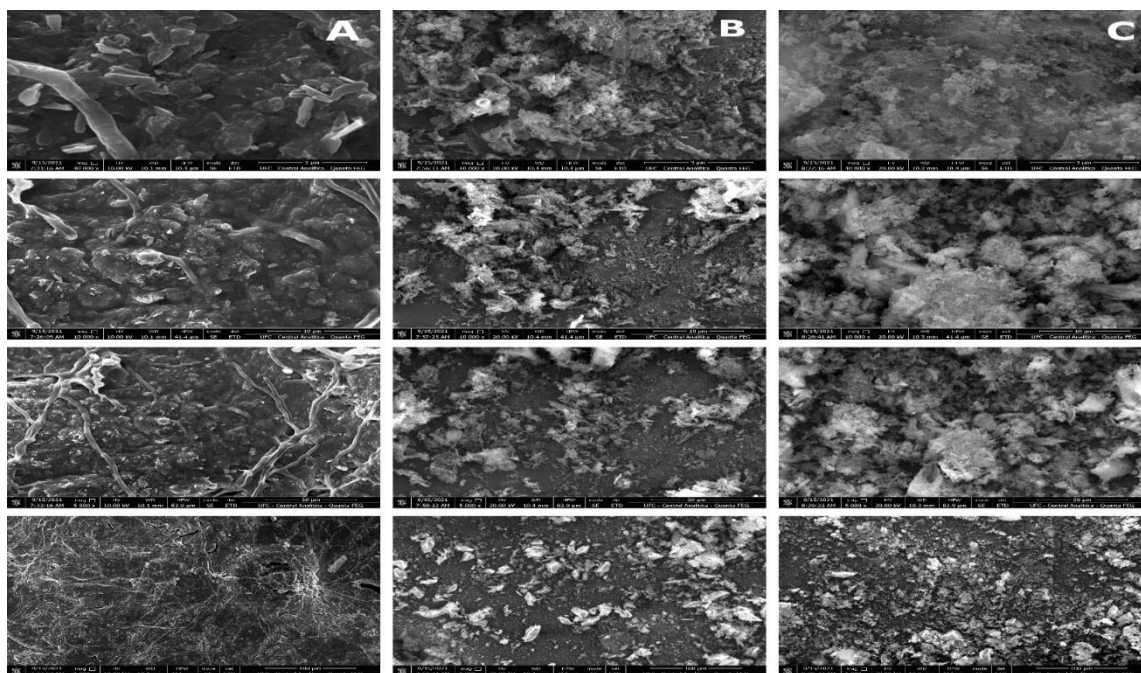
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização dos materiais

6.1.1 Análise da morfologia do bioadsorvente (MEV/EDS)

A morfologia das amostras de cascas de pequi *in natura* (CP), cinzas das cascas de pequi (CCP) e cinzas das cascas de pequi após contato com a solução contendo fósforo (CCPP) são apresentadas na Figura 05.

Figura 05: MEV das amostras de CP (A), CCP (B) e CCPP (C). (Mag 10000 x; det ETD; mode SE). De cima para baixo, aproximações de: 3 μ m, 10 μ m, 20 μ m, 100 μ m.

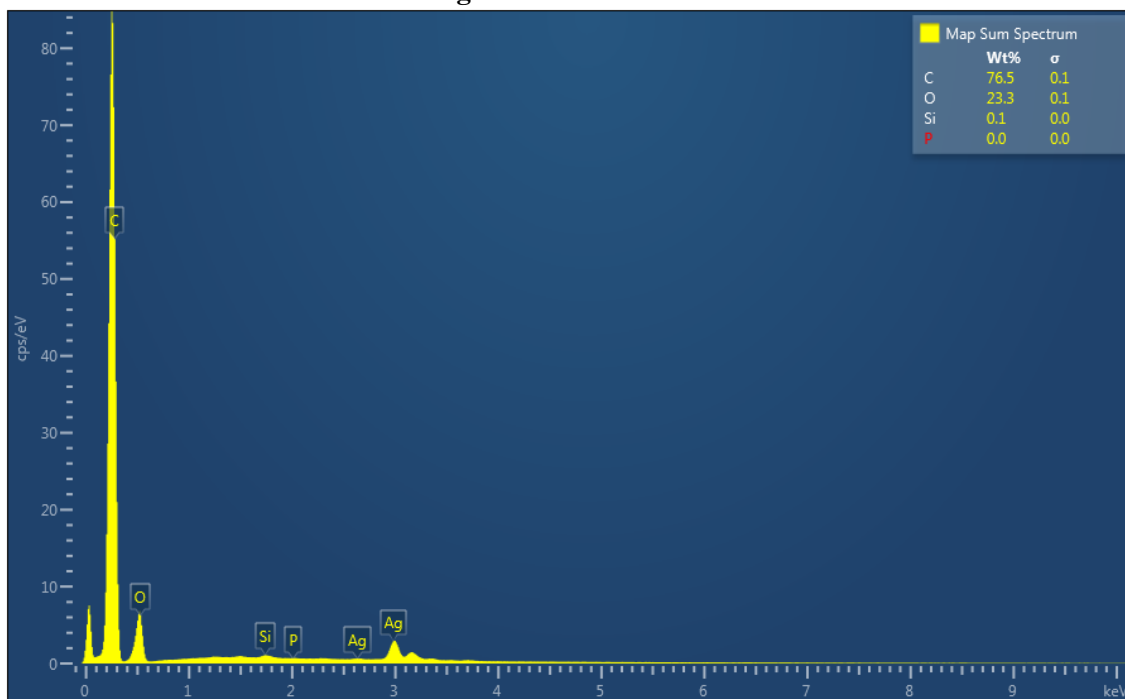


Fonte: Autoria própria, 2021.

A partir da Figura 05, pode-se concluir que as amostras, tanto de CP (A) quanto de CCP (B), apresentam estrutura de poros irregulares com rugosidades nas camadas mais superficiais. Em CP (A), é possível notar a presença de estruturas fibrosas um pouco alongadas, o que pode ser atribuído ao fato de se tratar do material *in natura*. As amostras de CCP (B) apresentam morfologia heterogênea e maiores irregularidades, o que ocasiona a formação de pequenos poros em sua superfície, indicando o aumento da superfície de contato e o seu potencial como um bom bioadsorvente. Sobre a Fig. 5 (C), nota-se a mudança na morfologia das CCPP com a formação de estruturas maiores na superfície do material. Essas estruturas maiores foram formadas por agrupamento de partículas, ocorrida possivelmente devido a adsorção de fósforo (P) por esse material.

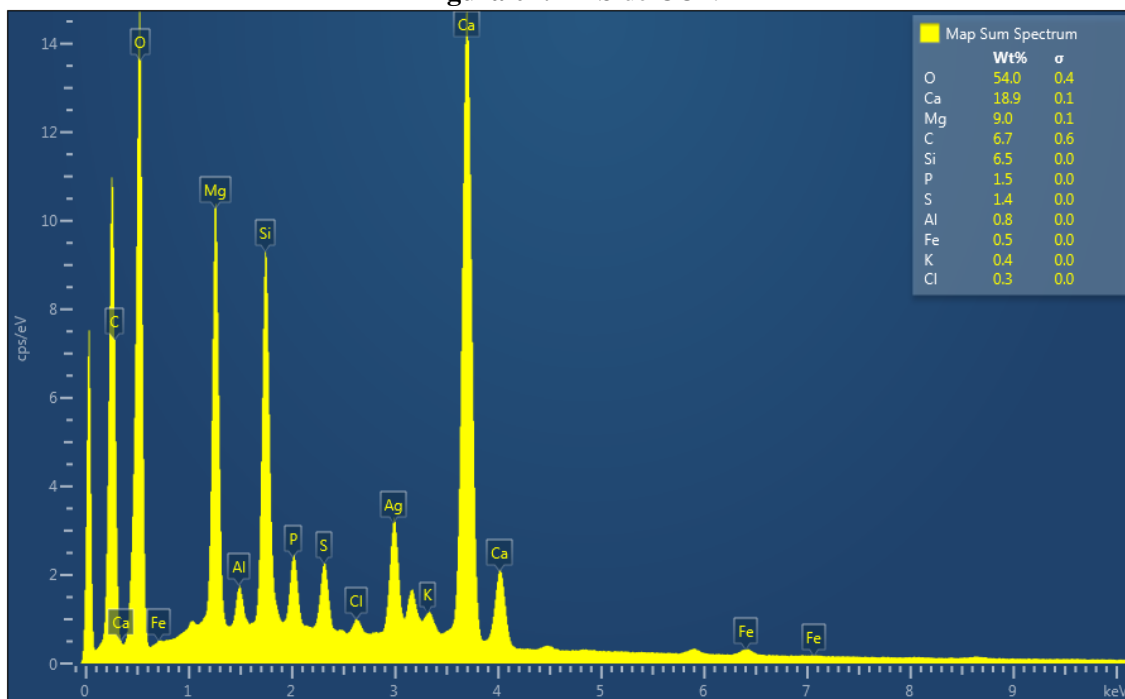
A composição das amostras de CP, CCP e CCPP foram determinadas através da análise de MEV/EDS e são apresentadas nas Figuras 06, 07, 08 e na Tabela 05.

Figura 06: EDS de CP.

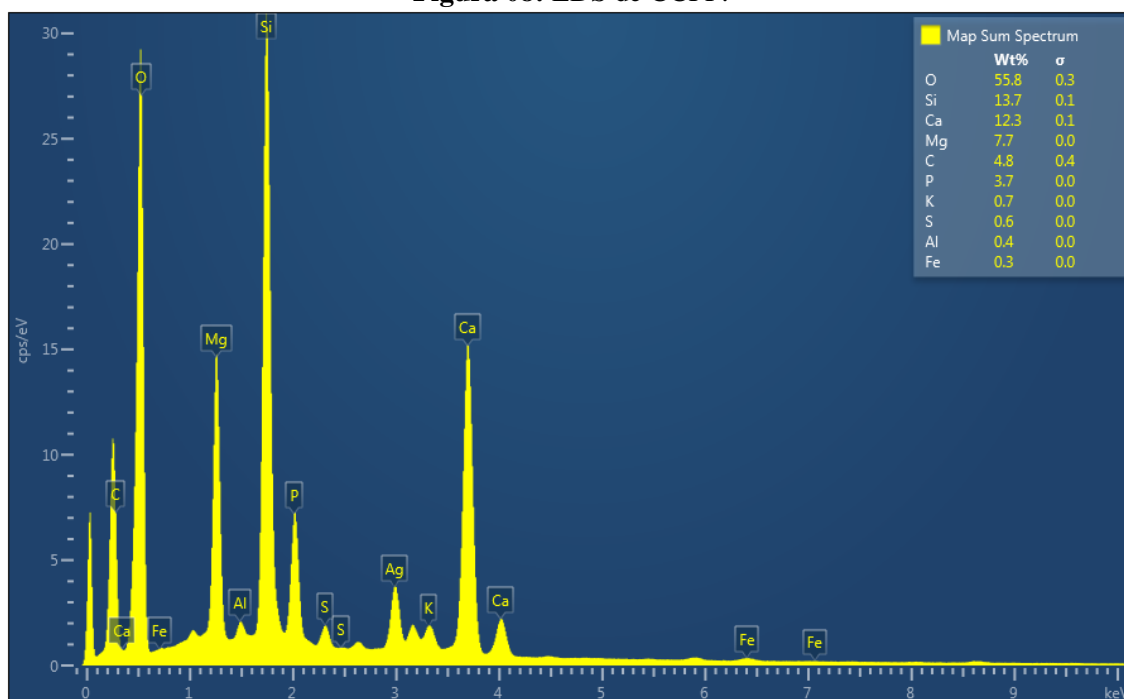


Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 07: EDS de CCP.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 08: EDS de CCPP.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Tabela 05: Análise elemental da CP, CCP e CCPP através de MEV/EDS.

Elementos	CP (%)	CCP (%)	CCPP (%)
P	0,00	1,50	3,70
C	76,50	6,70	4,80
O	23,30	54,00	55,80
Si	0,20	6,50	13,70
Ca	0,00	18,90	12,30
Mg	0,00	9,00	7,70
S	0,00	1,40	0,60
Al	0,00	0,80	0,40
Fe	0,00	0,50	0,30
K	0,00	0,40	0,70
Cl	0,00	0,30	0,00
Total	100	100	100

Fonte: Autoria própria, 2021.

Baseado na Tabela 05, todas as amostras apresentaram Carbono (C), Oxigênio (O) e Silício (Si). Em CP, C e O estão em maior quantidade por ser tratar do material *in natura*. O fato de CP não apresentar P (0%), não quer dizer que esse elemento não esteja presente no material *in natura*, mas sim que o P está presente em uma quantidade ínfima em comparação a quantidade de C e O. Esse resultado pode ser comprovado mediante os resultados de CCP, onde “surge” o aparecimento de P no material.

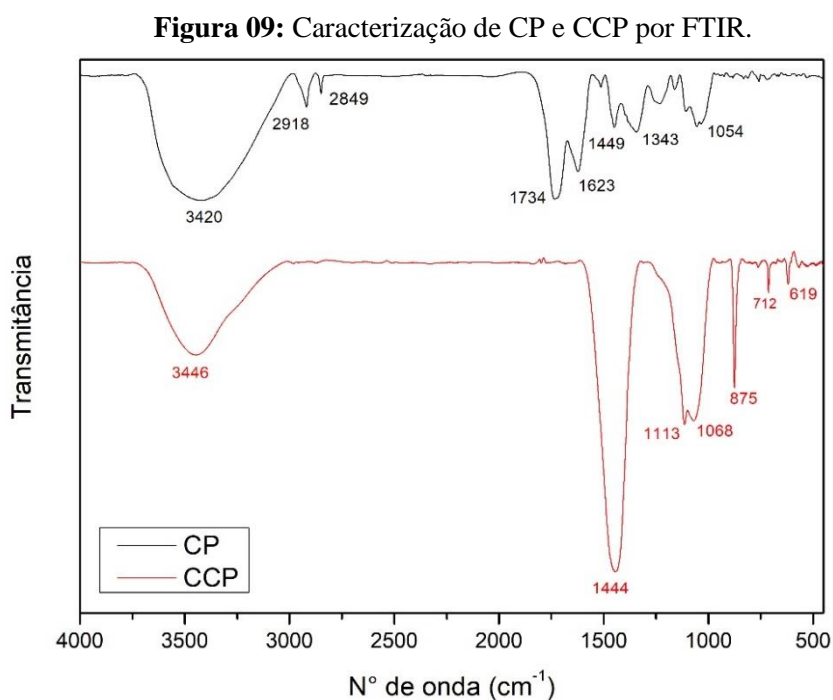
Em CCP e CCPP, a quantidade de C cai consideravelmente, enquanto Si e O aumentam e surgem quantidades significativas de Cálcio (Ca) e outros elementos, isso

ocorre devido ao tratamento térmico realizado no material. A calcinação em atmosfera oxidativa ocasiona a mineralização, conseqüentemente, ocorre uma perda considerável da matéria orgânica na forma de CO_2 .

Ainda sobre a Tabela 05, comprova-se que CCP é capaz de adsorver P presente na solução, visto que a quantidade de P em CCP é aproximadamente 2,5 vezes maior do que em CP (aumentou de 1,5% para 3,7%). A redução de S e Cl ocorreu possivelmente devido a substituição desses elementos pelo P disponível na solução. Pinatha et al (2020) e Yan et al (2007) obtiveram resultados positivos para adsorção de P usando um composto feito com cinzas de resíduos sólidos e cinzas de carvão lenhoso.

6.1.2 Análise dos grupos funcionais (FTIR)

Os espectros FTIR e as principais frequências de vibração das bandas para CP e CCP são apresentados na Figura 09.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Na Figura 09, as frequências de vibração em 3420-3446 cm^{-1} estão relacionadas ao alongamento O-H em hidroxilas contendo ligações de hidrogênio (SUÁREZ-GARCÍA, 2002). Em CP, os picos estreitos entre 2849-2918 cm^{-1} estão relacionados a vibrações assimétricas de ligações do grupo metil de lignina e celulose. Os picos de 1623-1734 cm^{-1} podem estar associados a vibrações de estiramento C=O. Os picos de 1343-1449 cm^{-1} podem estar relacionados a vibrações angulares de ligações $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$,

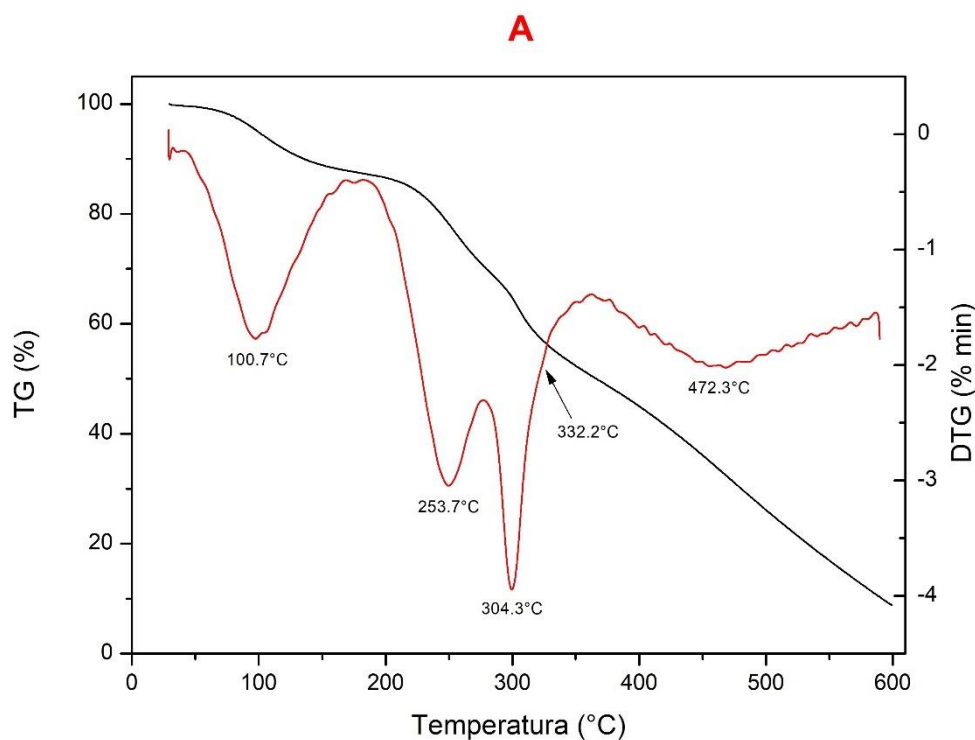
respectivamente. Por fim, o pico de 1054 cm^{-1} está relacionado a vibração axial de ligações C-O-C (JÚNIOR et al., 2010; BREDA, 2017).

Em CCP, o pico de 1444 cm^{-1} pode ser atribuído a presença de carbonato de cálcio (CaCO_3) e/ou carbonato de magnésio (MgCO_3). Os picos de 1068 cm^{-1} - 1113 cm^{-1} estão relacionados a estiramentos Si-O em duas bandas, uma mais forte e mais larga que a outra. Os picos $619,55\text{ cm}^{-1}$ e $712,53\text{ cm}^{-1}$ estão relacionados a presença de compostos de enxofre e/ou fósforo (sulfatos, fosfatos) e o pico de $875,22\text{ cm}^{-1}$ representam dobramentos em ligações =C-H e pode estar relacionado a presença de carbonatos (SUÁREZ-GARCÍA, 2002; ROMERO, 2017).

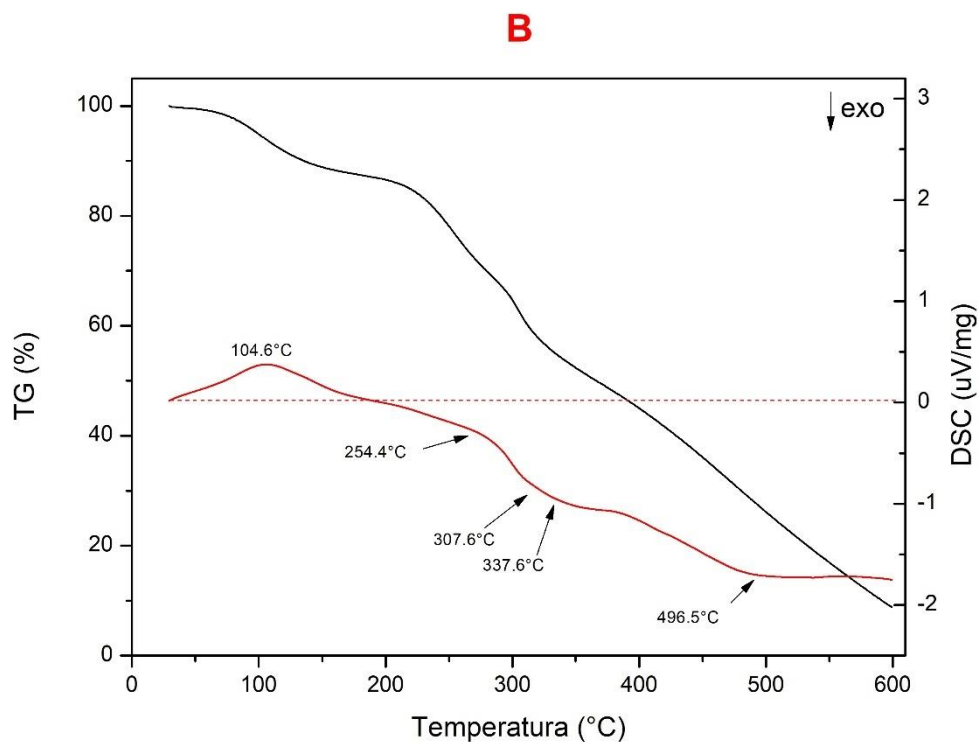
6.1.3 Análise da perda de massa (TG/DTG/DSC)

Através da análise TG é possível conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar no material. Cada fase é caracterizada por sua própria faixa de temperatura de decomposição e por uma perda de massa específica. Essas faixas de temperatura podem ser definidas através dos picos característicos da curva DTG (NAKANISHI, 2014). Os resultados da termogravimetria das CP são ilustrados na Figura 10.

Figura 10: (A)TG/DTG de CP.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Figura 10: (B) TG/DSC de CP.

Fonte: Autoria própria, 2021.

A partir da Figura 10, percebe-se que uma primeira perda de massa entre 25-180 °C, com picos de DTG e DSC próximos a 100 °C. A análise do DSC expõe que esse primeiro evento tem caráter endotérmico, indicando uma perda de humidade e desidratação de grupos hidroxila e amino (MENEZES, 2020). Acima de 200 °C ocorre mais quatro eventos exotérmicos, possivelmente relacionados a oxidação do material. A segunda perda de massa ocorre entre 180-280 °C, com pico de DSC e DTG próximos de 254 °C, indicando a evaporação de óleos essenciais (YADA ET AL., 2020). Uma terceira perda de massa ocorre entre 280-370 °C, com picos de DSC e de DTG próximos de 305 °C e 335 °C, indicando degradação da matéria orgânica na forma de CO₂. Tanto o DTG quanto o DSC indicam que nessa região ocorreram dois eventos de perda de massa, devido ao pico bem mais expressivo (304,3 °C) e um “ombro” em (332,2 °C) expostos no DTG. O último evento de perda de massa ocorre de forma mais lenta entre 370-600 °C, com picos de DSC e de DTG próximos de 470 °C, indicando a perda de massa mais acentuada devido a degradação da matéria orgânica. Nesse evento, possivelmente as cinzas que restaram do material estão terminando de se formar. A massa residual e a perda de massa em cada evento estão resumidas na Tabela 06.

Tabela 06: Perda de massa de acordo com a análise termogravimétrica.

Material	1ª Perda de massa (%)	2ª Perda de massa (%)	3ª Perda de massa (%)	4ª Perda de massa (%)	Massa residual (%)
CP	12,51	17,87	19,18	41,44	8,80

Fonte: Autoria própria, 2021.

6.1.4 Análise elementar e de óxidos (FRX)

Todas as cinzas contêm basicamente os mesmos elementos, mas em diferentes proporções. As Tabelas 07 e 08 apresenta a concentração dos principais elementos presentes na CCP e CCPP e os principais óxidos presentes na CCP e CCPP, respectivamente.

Tabela 07: Caracterização elementar da CCP e CCPP por FRX.

Elemento	CCP (%)	CCPP (%)
Ca	24,97	25,00
Si	6,92	6,34
Mg	4,23	3,34
K	1,44	2,29
P	1,33	3,76
Rb	1,14	0,86
Cl	1,10	0,94
S	1,01	0,16
Fe	0,54	0,72
Al	0,42	0,22
Mn	0,37	0,61

Fonte: Autoria própria. 2021.

Tabela 08: Caracterização dos principais óxidos da CCP e CCPP por FRX.

Óxido	CCP (%)	CCPP (%)
SiO ₂	17,59	12,39
CaO	13,41	28,73
K ₂ O	4,79	2,15
MgO	2,94	3,74
P ₂ O ₅	1,98	7,41
SO ₃	1,16	0,34
Fe ₂ O ₃	0,82	0,65
Al ₂ O ₃	0,73	0,39
MnO	0,20	0,50

Fonte: Autoria própria, 2022.

De acordo com a Tabela 07, os resultados de FRX estão de acordo com os resultados obtidos pelo MEV/EDS. Os teores desprezíveis de Pb, Ni, Cd, Cu e Zn (dados não apresentados) indicam que CCPP pode ser usada como fertilizante natural em solos agrícolas e florestais (VANEIJK, 2012).

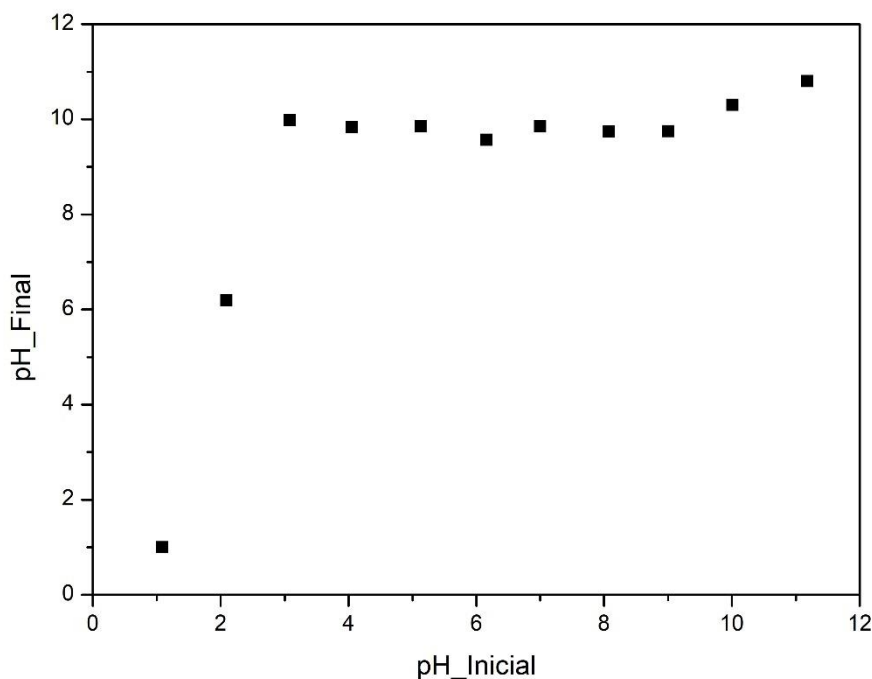
A partir da Tabela 08, os principais óxidos presentes em CCP são SiO₂ (17,59%), CaO (13,41%) e K₂O (4,79%), contendo também em menores quantidades P₂O₅ (1,98%)

e Al_2O_3 (0,73%). Para CCPP, a composição dos principais óxidos não variou tanto (<5%) para K_2O (2,15%), e Al_2O_3 (0,39%) e variou consideravelmente para SiO_2 (12,39%), CaO (28,73%) e P_2O_5 (7,41%). O aumento nos teores de CaO e P_2O_5 , assim como a presença de K_2O e MgO permitiriam o reaproveitamento de CCPP como fertilizante natural, aplicado diretamente no solo ou como matéria-prima na fabricação de fertilizantes (ROMERO, 2017).

6.1.5 Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

A Figura 11, bem como a Tabela 09, apresentam os resultados do teste de ponto de carga zero. Através desse teste é possível encontrar um valor de pH ideal para o processo de adsorção de P em CCP.

Figura 11: Teste do Ponto de Carga Zero da CCP.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Tabela 09: Resultados do Ponto de Carga Zero da CCP.

Resultados PCZ											
pH											
Inicial	1,08	2,09	3,08	4,05	5,13	6,16	7,00	8,08	9,00	10,01	11,18
pH											
Final	1,00	6,20	9,98	9,84	9,86	9,57	9,86	9,74	9,75	10,30	10,80

Fonte: Autoria própria, 2021.

Conforme a Figura 11 e da Tabela 09, conclui-se que a CCP mantém uma zona tampão, ou ponto de carga zero, em valores de pH entre 3-9. A partir desses resultados, o

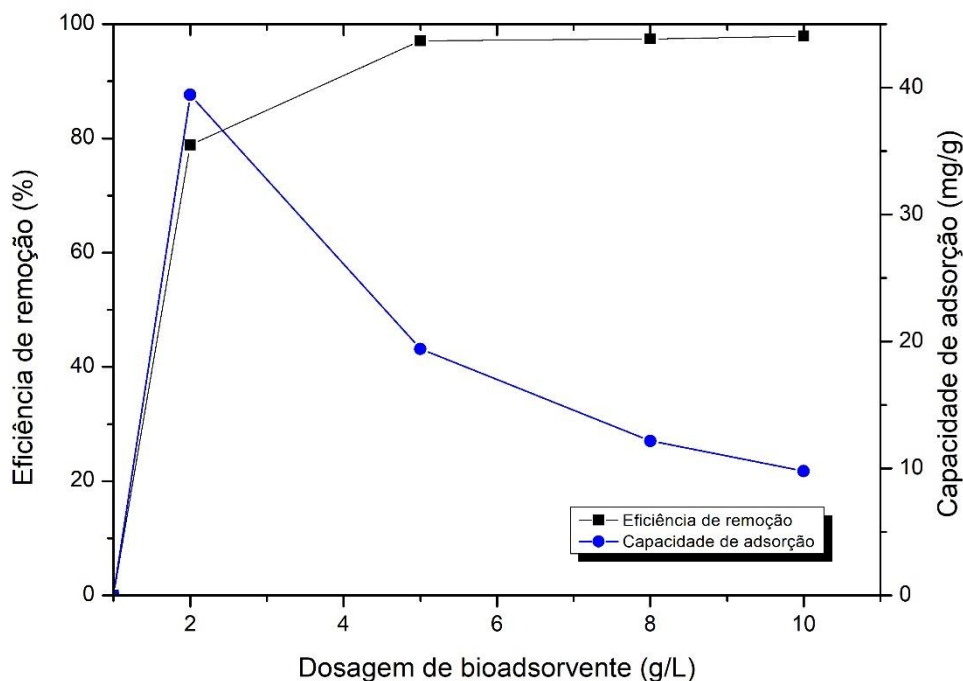
pH_{PCZ} definido tem o valor de 9,8. O pH alcalino de CCP pode ser explicado ao fato da sua composição ser predominantemente de Ca, O, Si e Mg, elementos que, quando combinados, mantém o pH elevado. Quirantes et al. (2017), obtiveram resultados semelhantes no estudo de adsorção de diuron e 3,4-dicloroanilina da água por cinzas volantes de biomassa de resíduos agroindustriais.

A adsorção de ânions é favorecida em valores de pH abaixo do pH_{PCZ} , ao passo que a adsorção de cátions é favorecida em valores de pH acima do pH_{PCZ} . Portanto, a adsorção de P por CCP é favorecida quando o pH é inferior ao pH_{PCZ} (KUMAR, 2010). O pH ideal adotado foi o de $pH = 9,5$, devido a distribuição das diferentes espécies de P para diferentes faixas de pH. Nessa faixa de pH, o P presente na solução se encontra na espécie de PO_4^{3-} (LIU et al. 2012).

6.2 Dosagem do bioadsorvente

A Figura 12 ilustra o efeito da dosagem de bioadsorvente (CCP). As condições experimentais dessa etapa foram as seguintes: concentração de 100 mg L^{-1} de P, pH 9,5, temperatura $30 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação de 150 rpm por 90 minutos.

Figura 12: Efeito da dosagem de bioadsorvente e capacidade de adsorção na eficiência de remoção de P (100 mg L^{-1} P; pH 9,5; $30 \text{ }^\circ\text{C}$; 150 rpm; 90 min).



Fonte: Autoria própria, 2021.

A partir da Figura 12, pode-se concluir que a dosagem de 1 g L^{-1} de CCP não é suficiente para promover a remoção de P. A dosagem de 2 g L^{-1} apresenta a maior

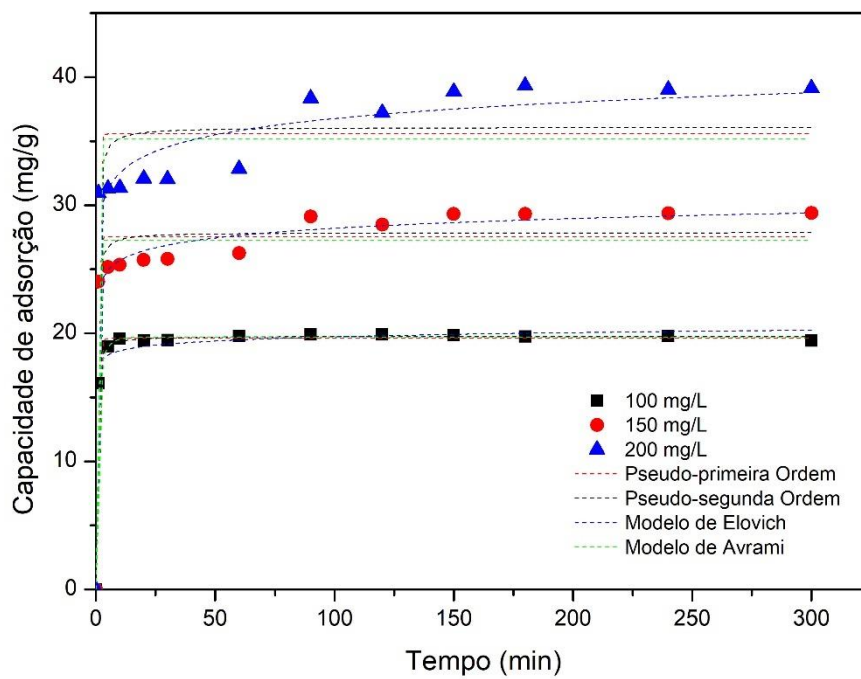
capacidade de adsorção ($39,43 \text{ mg g}^{-1}$), porém, essa dosagem de CCP foi capaz de remover apenas 78,85% do P presente em solução. Para a dosagem de 5 g L^{-1} de CCP foi alcançado uma eficiência de remoção de P de 97,08% e uma capacidade de adsorção de $19,42 \text{ mg g}^{-1}$. Como as dosagens de CCP acima de 5 g L^{-1} , 8 e 10 g L^{-1} , não apresentaram diferença significativa na eficiência de remoção ($< 1\%$), foi considerada como dosagem ideal 5 g L^{-1} de CCP.

O aumento da eficiência de remoção em relação ao aumento da dosagem do bioadsorvente pode ser explicado pelo aumento de sítios ativos disponíveis de CCP para adsorção de P (CAO et al., 2014). O aumento da dosagem de bioadsorvente provoca a insaturação dos sítios ativos, visto que a disponibilidade desses sítios aumenta ao passo que a disponibilidade de P não aumenta, conseqüentemente, a capacidade de adsorção diminui devido a competitividade pelos sítios de adsorção. Banu et al. (2017) e Cheng et al. (2017) obtiveram resultados semelhantes no estudo de remoção de nitrato/fosfato através de resina enxertada com quitosana e zeólita modificada com NaCl.

6.3 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção é fundamental para determinar o tempo necessário para que o estado estacionário (equilíbrio) seja atingido. A Figura 13 expõe tanto os dados experimentais quanto os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Avrami. Na Tabela 10 estão resumidos os parâmetros determinados para os modelos cinéticos e na Tabela 11 estão as análises estatísticas da modelagem cinética.

Figura 13: Estudo cinético para diferentes concentrações de P (pH 9,5; CCP 5 g L⁻¹; 30 °C; 150 rpm).



Fonte: Autoria própria, 2021.

Tabela 10: Parâmetros cinéticos do processo de adsorção de P por CCP (pH 9,5; CCP 5 g L⁻¹; 30 °C; 150 rpm).

Bioadsorvente	Conc. de P (mg/L)	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem				
		q _{e_exp} (mg/g)	q _e (mg/g)	k ₁ (1/min)	R _{adj} ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g/mg.min)	R _{adj} ²	
CCP	100	19,91	19,62	1,71	0,998	19,80	0,22	0,999	
	150	29,39	27,57	2,05	0,948	27,87	0,18	0,959	
	200	39,34	35,60	2,03	0,892	36,10	0,12	0,908	
			Elovich			Avrami			
			α (mg/g.min)	β (mg/g)	R _{adj} ²	q _e (mg/g)	k _{AV} (1/min)	n _{AV}	R _{adj} ²
	100	19,91	6,73E+15	2,12	0,985	19,62	0,009	194,39	0,999
150	29,39	1,92E+09	0,92	0,991	27,57	0,027	76,27	0,924	
200	39,34	9,01E+06	0,54	0,971	35,60	0,007	302,95	0,862	

Fonte: Autoria própria, 2021.

A análise da Figura 13 esclarece que a cinética de adsorção é bastante rápida, sendo atingido o equilíbrio em 10 minutos para uma concentração de P de 100 mg L^{-1} e em 90 minutos para as concentrações de $150\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$. Por esse motivo, todos os demais experimentos de adsorção tiveram um período de 90 minutos.

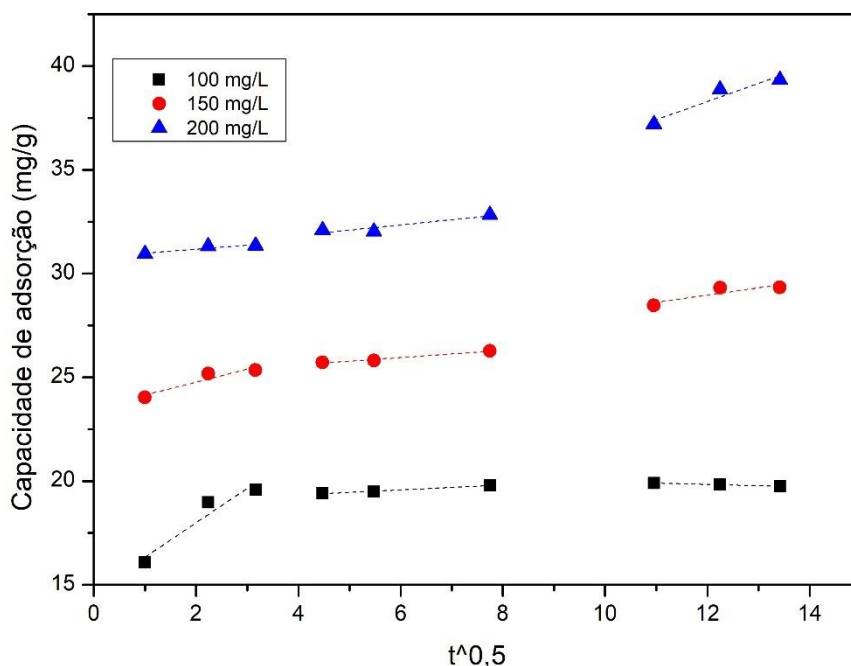
O fato de o equilíbrio ser atingido mais rápido na concentração de 100 mg L^{-1} do que nas concentrações de $150\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$ pode ser validado através dos valores das constantes de velocidade do modelo cinético que mais se ajustou a esse processo. Quanto maior a constante de velocidade, mais rápido ocorre a adsorção de P pela CCP. Esses dados são apresentados na Tabela 10.

Durante o período inicial do processo, a disponibilidade de sítios ativos vazios para a adsorção é muito maior, conseqüentemente, a adsorção de P é favorecida. Com o passar do tempo, a quantidade de sítios ativos vazios diminui consideravelmente, ao ponto que os sítios restantes tiveram o processo de adsorção dificultado devido às forças repulsivas dos íons P já adsorvidos na superfície da CCP (KARADAG et al., 2007).

Através da análise dos valores apresentados nas Tabelas 10 e 11, pode-se concluir que os modelos cinéticos de Elovich e Pseudo-Segunda Ordem foram os que mais se ajustaram ao processo. Todavia, o modelo que melhor se ajustou foi o modelo de Elovich, visto que apresentou os maiores coeficientes de determinação (R^2) e os menores erros em duas das três concentrações estudadas, sendo um forte indicativo de adsorção química (CUI et al., 2019). Uma tendência semelhante foi observada para adsorção de P por casca de noqueira e amêndoas (FARAJI, 2020) e por cinzas da casca de arroz (MOR, 2016).

6.4 Difusão Intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula foi analisado a partir dos resultados da cinética de adsorção. A Figura 14, assim como a Tabela 12, apresentam os resultados do mecanismo de adsorção para diferentes concentrações de fósforo.

Figura 14: Modelo de difusão intrapartícula (pH 9,5; CCP 5 g L⁻¹; 30 °C; 150 rpm).

Fonte: Autoria própria, 2021.

Tabela 12: Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula.

Adsorvato	Concentração (mg L ⁻¹)	q _{e, exp} (mg g ⁻¹)	Difusão Intrapartícula			
			Estágio	C _{di} (mg g ⁻¹)	K _d (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	R ²
Fósforo	100	19,02	I	14,67	1,66	0,85
			II	18,86	0,12	0,96
			III	20,59	0,06	0,91
	150	29,39	I	23,53	0,62	0,80
			II	24,91	0,17	0,95
			III	24,74	0,35	0,57
	200	39,34	I	30,79	0,19	0,74
			II	30,85	0,25	0,72
			III	27,81	0,87	0,85

Fonte: Autoria própria, 2021.

A partir da Figura 14, pode-se concluir que a adsorção de P na CCP segue um mecanismo de três estágios. A primeira etapa está relacionada a adsorção superficial externa, ou seja, a difusão das moléculas de P de forma rápida na superfície externa do adsorvente até atingir a saturação.

A segunda etapa é limitada pela difusão intrapartícula, conseqüentemente, há uma adsorção gradativa onde as moléculas de P adentram os poros da CCP com dificuldade,

devido a resistência a difusão, ocasionando uma diminuição de K_d (comportamento não observado apenas na concentração de 200 mg L⁻¹).

Na terceira etapa, o efeito da difusão intrapartícula diminuiu significativamente para a concentração de 100 mg L⁻¹ de P, significando que o equilíbrio de adsorção foi alcançado nessa etapa (WU et al., 2005; MOHAMMED et al., 2015). Nas concentrações de 150-200 mg L⁻¹ esse comportamento não foi observado, indicando que o estudo de difusão intrapartícula para essas concentrações não é suficiente para mensurar a complexidade do fenômeno ocorrido.

Para a concentração de 100 mg L⁻¹ P, os valores estimados da constante associada a espessura da camada limite (C_{di}) aumentaram em relação a cada etapa, indicando que a camada limite teve maior efeito sobre o processo, a cada etapa.

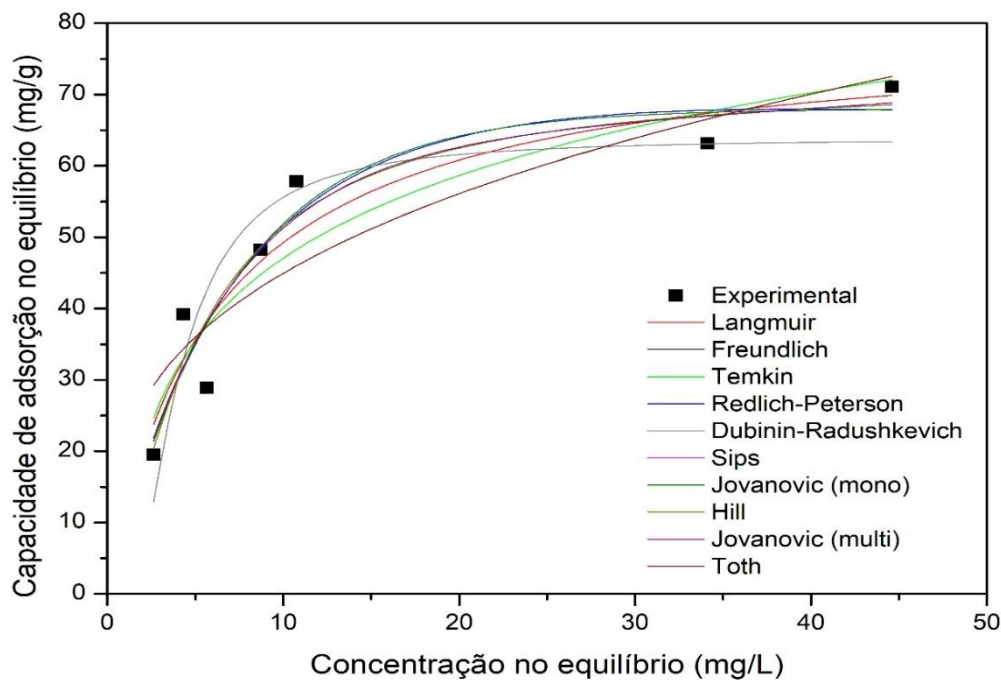
Para as concentrações de 150-200 mg L⁻¹ P, o aumento de C_{di} só é visto do primeiro para o segundo estágio, significando que a camada limite teve menor efeito sobre o processo a partir do terceiro estágio. Ademais, os valores de $C_{di} > 0$ sugerem que outro mecanismo, como a difusão no filme, também esteve envolvido como etapa limitante da taxa de adsorção em conjunto com a difusão nos poros na descrição do mecanismo do processo de adsorção (WEBER, 1984).

Além disso, a plotagem de q_t vs $t^{0.5}$ não passou pela origem em nenhuma das concentrações de P, conseqüentemente, pode-se afirmar que a difusão intrapartícula não foi a única etapa limitante da taxa de adsorção e que diferentes mecanismos de adsorção podem estar ocorrendo simultaneamente (KUMAR et al., 2010).

6.5 Isotermas de adsorção

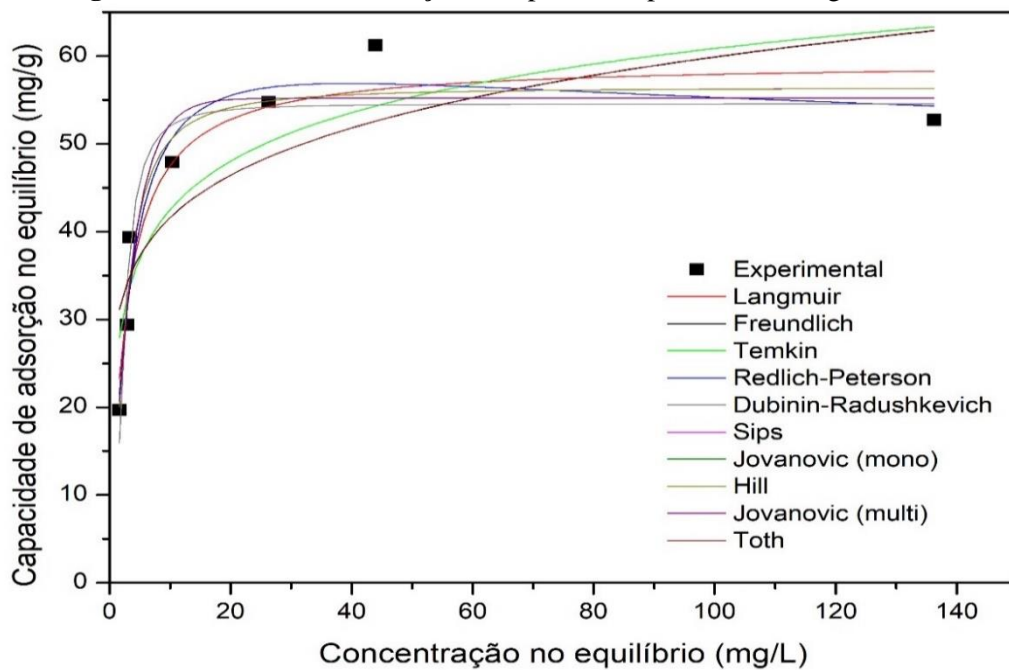
O estudo do equilíbrio e as isotermas de adsorção são importantes, pois eles fornecem parâmetros como a capacidade de adsorção do bioadsorvente, a interação entre adsorvato (P) - bioadsorvente (CCP), além de fornecer meios para encontrar parâmetros termodinâmicos. Os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich, Langmuir, Sips, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Toth, Hill, Jovanovic monocamada, Jovanovic multicamada e Redlich-Peterson para diferentes temperaturas são expressos nas Figuras 15, 16 e 17. Na Tabela 13 estão resumidos os parâmetros determinados através dos modelos de isotermas de adsorção e na Tabela 14 estão as análises estatísticas da modelagem de equilíbrio.

Figura 15: Isotermas de adsorção de P por CCP (pH 9,5; CCP 5 g L⁻¹; 10 °C; 150 rpm).



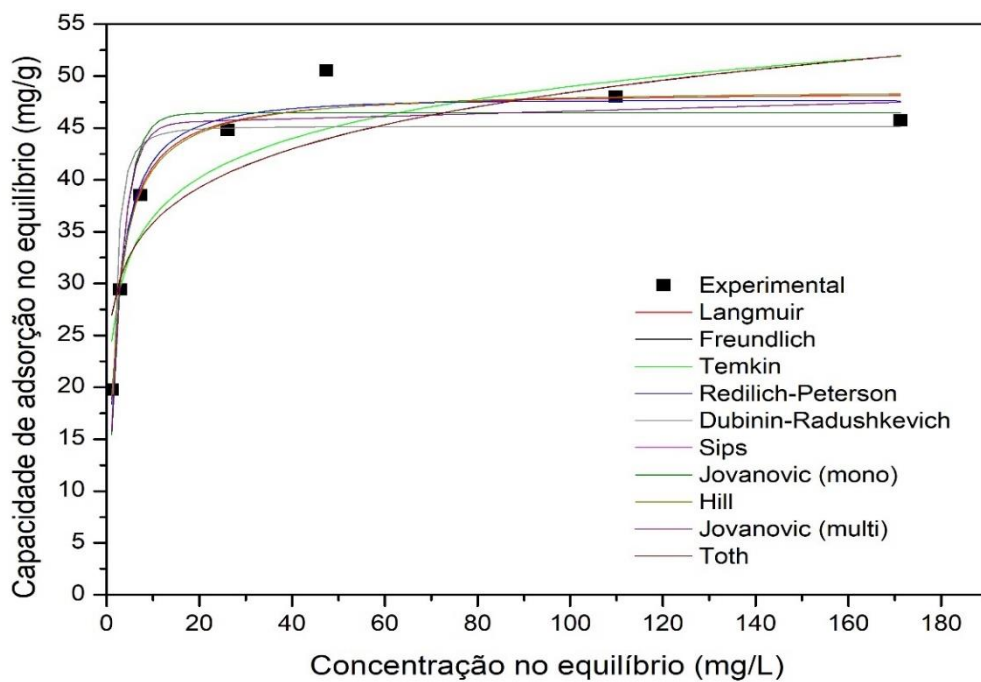
Fonte: Autoria própria, 2022.

Figura 16: Isotermas de adsorção de P por CCP (pH 9,5; CCP 5 g L⁻¹; 20 °C; 150 rpm).



Fonte: Autoria própria, 2022.

Figura 17: Isotermas de adsorção de P por CCP (pH 9,5; CCP 5 g L⁻¹; 30 °C; 150 rpm).



Fonte: Autoria própria, 2022.

Tabela 13: Parâmetros das isotermas de adsorção em diferentes temperaturas (pH 9,5; CCP 5 g L⁻¹; 150 rpm).

Bioadsorvente	T (°C)	Langmuir				Dubinin-Radushkevich				Sips				
		q _{máx_exp} (mg/g)	q _{máx} (mg/g)	kL (L/mg)	RL*	R ²	q _{máx} (mg/g)	kDR (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²	q _{máx} (mg/g)	kS (L/mg)	n	R ²
CCP	10	71,08	79,50	0,16	0,06	0,90	208,94	3,30E-09	1,23E+04	0,83	71,94	0,20	1,39	0,91
	20	61,21	59,36	0,40	0,02	0,92	94,32	1,61E-09	1,76E+04	0,91	56,46	0,42	1,48	0,94
	30	50,53	48,64	0,56	0,02	0,97	70,65	1,24E-09	2,01E+04	0,84	48,91	0,56	0,96	0,97
			Toth								Hill			
			q _{máx} (mg/g)	kTO (L/mg)	n	R ²					q _{máx} (mg/g)	kH (L/mg)	n	R ²
	10	71,08	243,04	17,19	1,13	0,91					71,95	9,62	1,39	0,86
	20	61,21	88,76	4,42	1,05	0,95					56,45	3,65	1,48	0,94
	30	50,53	52,30	2,05	1,01	0,97					48,91	1,74	0,96	0,97
			Jovanovic (multicamada)								Redlich-Peterson			
			q _{máx} (mg/g)	kJV (L/mg)	kJV2 (L/mg)	R ²					kRD1 (L/g)	kRD2 (L/mg)	n	R ²
	10	71,08	62,17	0,16	2,30E-03	0,91					9,53	0,05	1,22	0,91
	20	61,21	56,15	0,28	1,78E-18	0,93					18,27	0,22	1,09	0,94
	30	50,53	45,41	0,38	2,62E-04	0,92					25,41	0,49	1,01	0,97
			Temkin								Freundlich			
			B (J/mol)	kT (L/mg)	R ²		q _{máx} (mg/g)	kJ (L/mg)	R ²		kF (L/mg)	n	R ²	
	10	71,08	140,74	1,67	0,87		67,99	0,14	0,91		21,48	3,12	0,82	
	20	61,21	305,64	20,66	0,76		55,21	0,29	0,93		28,92	6,33	0,68	
	30	50,53	461,31	78,42	0,84		46,45	0,36	0,92		26,56	7,67	0,77	

*Concentração inicial 100 mg/L.

Tabela 14: Análise estatística dos modelos de isotermas de adsorção (pH 9,5; CCP 5 g L⁻¹; 150 rpm).

Bioadsorvente	T (°C)	Langmuir								Dubinin-Radushkevich								Sips								
		%Erro	Radj ²	X ²	SQE	MSE	RMSE	Hybrid	AICc	%Erro	Radj ²	X ²	SQE	MSE	RMSE	Hybrid	AICc	%Erro	Radj ²	X ²	SQE	MSE	RMSE	Hybrid	AICc	
CCP	10	10,59	0,84	5,64	219,21	31,32	5,60	124,32	29,11	65,98	0,80	71,85	359,27	51,32	7,16	243,24	35,48	1,20	0,82	4,96	194,41	27,77	5,27	135,12	33,27	
	20	3,12	0,88	2,68	107,56	15,36	3,92	53,91	24,12	35,10	0,89	23,17	115,85	16,55	4,07	36,40	31,54	8,43	0,88	1,84	81,94	11,71	3,42	44,56	27,22	
	30	3,87	0,96	0,49	21,51	3,07	1,75	9,59	12,86	28,48	0,81	24,23	121,15	17,31	4,16	150,37	39,26	3,31	0,94	0,47	21,24	3,03	1,74	11,41	17,77	
			Toth								Hill															
			%Erro	Radj ²	X ²	SQE	MSE	RMSE	Hybrid	AICc	%Erro	Radj ²	X ²	SQE	MSE	RMSE	Hybrid	AICc								
	10		71,11	0,81	5,08	198,98	28,43	5,33	135,77	33,43	1,21	0,77	12,47	475,92	67,99	8,25	383,12	39,53								
	20		31,03	0,89	1,89	72,95	10,42	3,23	43,89	26,41	8,43	0,88	1,84	81,94	11,71	3,42	44,56	27,22								
	30		3,39	0,95	0,51	20,36	2,91	1,71	12,34	17,47	3,31	0,94	0,47	21,24	3,03	1,74	11,41	17,77								
			Jovanovic (multicamada)								Jovanovic (monocamada)															
			%Erro	Radj ²	X ²	SQE	MSE	RMSE	Hybrid	AICc	%Erro	Radj ²	X ²	SQE	MSE	RMSE	Hybrid	AICc								
	10		14,34	0,82	4,95	189,70	27,10	5,21	133,81	33,10	4,54	0,86	4,99	192,38	27,48	5,24	105,93	28,19								
	20		9,03	0,85	2,18	96,58	13,80	3,71	52,15	28,37	10,88	0,89	2,22	98,42	14,06	3,75	42,31	23,50								
	30		11,27	0,84	2,02	60,19	8,60	2,93	45,41	25,06	8,77	0,88	2,20	62,28	8,90	2,98	39,23	20,30								
			Temkin							Redlich-Peterson							Freundlich									
			Radj ²	X ²	SQE	MSE	RMSE	Hybrid	AICc	Radj ²	X ²	SQE	MSE	RMSE	Hybrid	AICc	Radj ²	X ²	SQE	MSE	RMSE	Hybrid	AICc			
	10		0,81	6,72	264,64	37,81	6,15	142,33	30,43	0,81	5,06	197,54	28,22	5,31	134,72	33,38	0,73	9,82	374,80	53,54	7,32	225,45	32,86			
	20		0,64	7,39	317,45	45,35	6,73	169,28	31,70	0,89	1,87	73,45	10,49	3,24	43,86	26,45	0,52	10,22	428,12	61,16	7,82	253,05	33,79			
	30		0,76	3,05	118,83	16,98	4,12	64,54	24,82	0,94	0,51	20,53	2,93	1,71	12,37	17,53	0,66	4,63	170,20	24,31	4,93	104,15	27,34			

Fonte: Autoria própria, 2022.

A partir das Tabelas 13 e 14, é possível concluir que diferentes modelos de isotermas se adequaram. Para que esses modelos fossem considerados adequados, foi levado em consideração e na seguinte sequência: maiores coeficientes de determinação ajustados (R_{adj}^2), menores erros relativos percentuais ($\%Erro$) e menores valores das funções erros (X^2 , SQE , MSE , $RMSE$, $Hybrid$ e $AICc$) apresentados por eles. O fator de separação (RL) do modelo de Langmuir indica que a adsorção é favorável.

Os modelos de isotermas de Jovanovic (multicamada), Temkin e Freundlich não se adequaram bem ao processo, visto que o valor de R_{adj}^2 desses modelos foi muito baixo para todas as temperaturas ($R_{adj}^2 < 0,86$).

Os modelos de Dubinin-Radushkevich e Toth apresentaram valores elevados de R_{adj}^2 em quase todas as temperaturas. Porém, falharam miseravelmente na previsão de $q_{m\acute{a}x}$, visto que apresentaram $\%Erro$ muito elevado para a maioria das temperaturas estudadas ($\%Erro > 25\%$). Logo, a aplicação desses modelos de isotermas retornaram resultados coerentes do ponto de vista matemático e estatístico. Todavia, os resultados foram incoerentes do ponto de vista físico, não devendo ser utilizados para modelar de forma fiel o processo de adsorção de P em CCP.

O modelo de Hill apresentou valores elevados de R_{adj}^2 , assim com valores de $\%Erro$ pequenos ($\%Erro < 10\%$) para todas as temperaturas. Porém, os valores das funções erros foram mais elevados em comparação aos modelos de Langmuir, Sips, Jovanovic (monocamada) e Redlich-Peterson. Logo, esse modelo de isoterma pode ser usado, porém, não é o mais adequado para o estudo de adsorção de P por CCP.

Os modelos de Langmuir, Sips, Jovanovic (monocamada) e Redlich-Peterson foram os que melhor se ajustaram ao processo de adsorção de P por CCP na faixa de temperatura estudada, visto que, além de se enquadrar nos requisitos relacionados a R_{adj}^2 , esses modelos também apresentaram o $q_{m\acute{a}x}$ teórico mais próximo ao $q_{m\acute{a}x}$ experimental nos experimentos, ou seja, menor $\%Erro$. Consequentemente, todos os valores das funções erro foram pequenos em comparação aos demais modelos de isoterma. Em relação a estatística das isotermas de adsorção, os modelos de Jovanovic (monocamada) e Langmuir apresentaram os resultados mais coerentes ao presente estudo nas temperaturas de 10-20 °C e 30 °C, respectivamente.

O modelo de Sips foi o que apresentou os menores valores de $\%Erro$, ou seja, foi o modelo que melhor representou a capacidade máxima de adsorção de CCP. A máxima

capacidade de adsorção do modelo de Sips ($q_{\text{máx}} = 71,94 \text{ mg g}^{-1}$) foi atingida na temperatura de 10°C . Com relação ao parâmetro n , presente tanto na isoterma de Sips como na de Redlich-Peterson, indica a heterogeneidade da superfície do bioadsorvente, sabe-se que quanto menor e mais distante de 1 for o valor de n , maior é a heterogeneidade do sólido (LIOU et al., 2009), o que está de acordo com os resultados do MEV.

O fato do parâmetro n diminuir com o aumento da temperatura, comportamento encontrado tanto em Sips quanto Redlich-Peterson, indica que a superfície da CCP se tornou mais homogênea, resultando numa maior aproximação ao modelo de Langmuir com aumento do R^2 e R_{adj}^2 , que se caracteriza como modelo indicado para superfícies homogêneas (WORCH, 2021).

Em relação a constante de equilíbrio do modelo de Sips (k_s), o fato de ser menor que 1 nas três temperaturas avaliadas indica que há afinidade entre o P e a CCP, favorecendo a adsorção.

A Tabela 15 expõe a capacidade máxima de adsorção de P de outros bioadsorventes em comparação com a CCP. Pode-se concluir que a capacidade máxima de adsorção da CCP foi alta em comparação a maioria dos outros bioadsorventes.

Tabela 15: Comparação da máxima capacidade de adsorção de P em diferentes bioadsorventes.

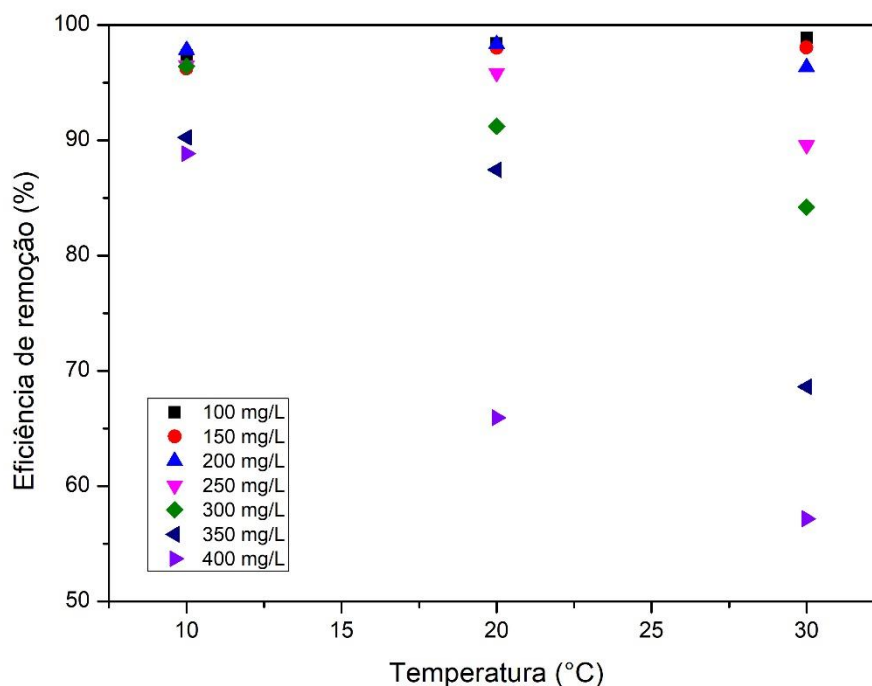
Bioadsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	Temperatura (°C)	pH	Referência
Quitosana modificada	33,90	30	3	ZHAO e FENG, 2016.
Biochar de lodo de esgoto	29,18	45	4,5	LI et al., 2019.
Casca de ovo modificada com ferro	14,49	45	7	MEZENNER e BENSMALI, 2009.
<i>Arundo donax</i>	16,20	25	7	ABDELHAY et al., 2018.
Quitosana	38,22	-	3	JÓZWIAK et al., 2017.
Quitosana híbrida	42,95	50	5	KUMAR e VISWANATHAN, 2018.
Cinzas da casca de pequi	71,08	10	9,5	Esse estudo
Casca de ovo calcinada	108,20	35	3	LEE et al., 2022.

Fonte: Autoria própria, 2022.

6.6 Efeito da temperatura e termodinâmica de adsorção

A temperatura do sistema influencia principalmente a constante da velocidade de adsorção. Um acréscimo na temperatura pode acarretar um aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato. Conseqüentemente, a variação na temperatura de um processo ocasiona a uma mudança na capacidade de adsorção (NASCIMENTO et al., 2020). A Figura 18 apresenta os resultados do efeito da temperatura para diferentes concentrações de P.

Figura 18: Efeito da temperatura (pH 9,5; CCP 5 g L⁻¹; 150 rpm; 90 min).



Fonte: Autoria própria, 2022.

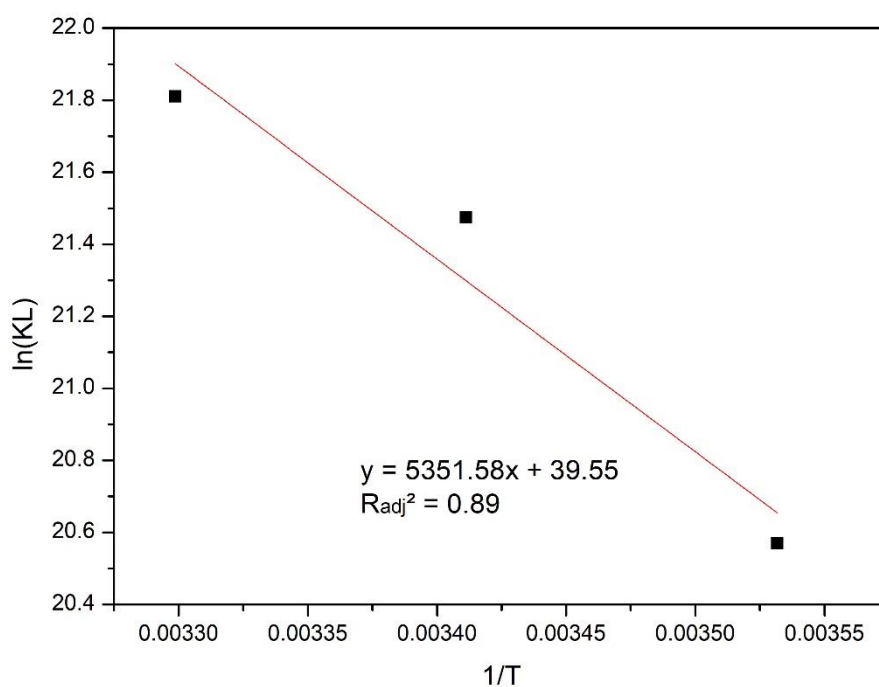
De acordo com a Figura 18, tanto a concentração de P quanto a temperatura do sistema influenciam no processo. Até a concentração de 200 mg L⁻¹ de P, nota-se um crescimento ínfimo na eficiência de remoção com o aumento da temperatura (aumentando no máximo 1%). A partir da concentração de 250 mg L⁻¹ de P, percebe-se que a eficiência de remoção decai com o aumento da temperatura, indicando caráter exotérmico para o processo de adsorção. Essa diminuição de eficiência já era esperada, tanto pelo decaimento de $q_{m\acute{a}x}$ observado no estudo do equilíbrio quanto pelo aumento excessivo da concentração de P, o que torna os sítios ativos da CCP totalmente saturados, resultando no decaimento da eficiência do processo.

A maior eficiência de remoção (98,88%) foi obtida na temperatura de 30 °C para uma concentração inicial de 100 mg L⁻¹ de P, a concentração final de P na solução foi de

apenas 1,12 mg L⁻¹. A menor eficiência de remoção (57,18%) foi obtida na temperatura de 30 °C para uma concentração inicial de 400 mg L⁻¹ de P, a concentração final de P foi de 171,27 mg L⁻¹.

No estudo da adsorção sólido-líquido, o cálculo dos parâmetros termodinâmicos é essencial. Usualmente, a termodinâmica de adsorção é estudada pela estimativa da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), a variação da entalpia (ΔH°) e a variação da entropia (ΔS°). Baseado nesses parâmetros, é possível verificar se a adsorção é espontânea, endotérmica ou exotérmica (CRINI, 2008; BONILLA-PETRICIOLET, 2017). Além disso, é possível inferir sobre a natureza da adsorção, ou seja, fisissorção ou quimissorção (RUTHVEN, 1984; DOTTO et al, 2016). A Figura 19 ilustra a regressão linear para obtenção dos dados termodinâmicos e a Tabela 16 apresenta os parâmetros termodinâmicos analisados para a adsorção de P em CCP.

Figura 19: Regressão linear para obtenção dos dados termodinâmicos.



Fonte: Autoria própria, 2022.

Tabela 16: Parâmetros termodinâmicos (pH 9,5; CCP 5 g L⁻¹; 150 rpm; 90 min).

Bioadsorvente	T (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	R_{adj}^2	RMSE
CCP	10	-48,42	-44,49	328,85	0,89	0,12
	20	-52,34				
	30	-54,97				

Fonte: Autoria própria, 2022.

De acordo com a Tabela 16, os valores negativos de ΔG° e sua diminuição com o aumento da temperatura indicam que a adsorção de P em CCP é um processo espontâneo e favorável. Com relação a ΔH° , seu valor negativo indica que o processo de adsorção tem caráter exotérmico (BOPARAI, 2011).

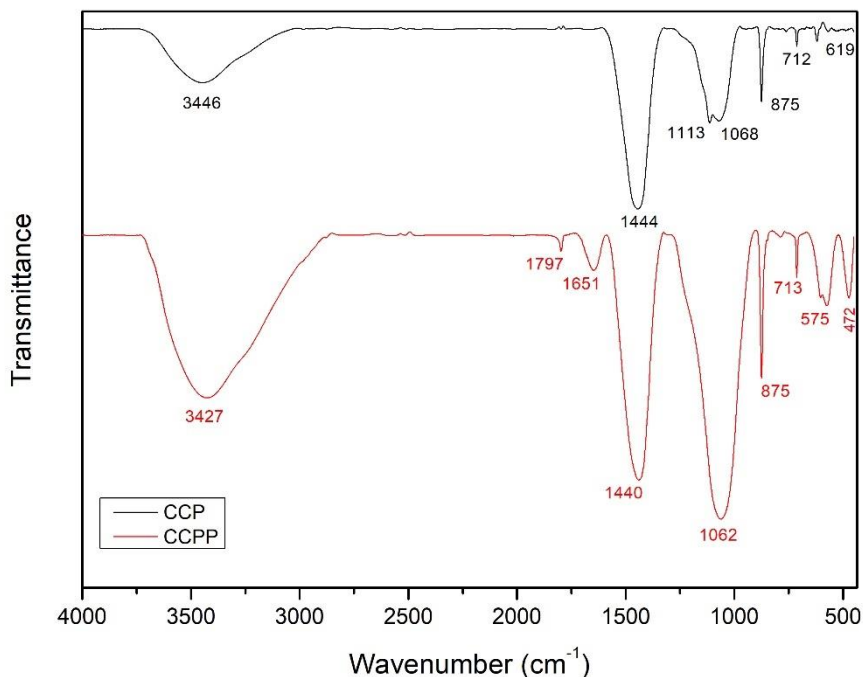
A magnitude de ΔH° indica sobre as interações adsorvato-adsorvente, sendo fisissorção ($\Delta H^\circ < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$), interação eletrostática ($20 < \Delta H^\circ < 80 \text{ kJ mol}^{-1}$) e quimissorção ($\Delta H^\circ > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$) (BERGMANN, 2015). $\Delta H^\circ = 44,49 \text{ kJ mol}^{-1}$ exprime que ocorreu troca iônica (interação eletrostática), o que está de acordo com os valores de energia média de adsorção (E) expressados na isoterma de Dubinin-Radushkevich.

Com relação a ΔS° , seu valor positivo indica um aumento da entropia no sistema, com algumas mudanças estruturais ou reajustes no complexo P-CCP (UNUABONAH, 2007). Um comportamento semelhante (aumento da aleatoriedade) foi observado na remoção de P de soluções aquosas usando agulhas de pinheiro modificadas com lantânio (WANG, 2015) e cascas de ovos calcinadas (LEE, 2022).

6.7 Mecanismo de adsorção

Sabe-se que a CP sem nenhuma modificação estrutural é incapaz de adsorver P, por ser um material lignocelulósico *in natura* e, conseqüentemente, apresentar alta disponibilidade de grupos funcionais carregados negativamente. Já a CCP, devido a modificação térmica, apresenta em sua composição basicamente óxidos de metais, conseqüentemente, alta disponibilidade de grupos funcionais positivamente carregados.

A diferença de cargas entre os óxidos presentes na CCP e o P presente em solução é capaz de promover a interação entre os íons de P, negativamente carregados, e a superfície de CCP, positivamente carregada, promovendo a adsorção. Os espectros de FTIR da Figura 20 firmam a proposta do mecanismo de adsorção de P em CCP.

Figura 20: FTIR de CCP e CCPP.

Fonte: Autoria própria, 2022.

Conforme a Figura 20, a adsorção de P em CCP provocou o aumento de intensidade nos principais picos e o surgimento de novos picos. O aumento de intensidade ocorreu em: (3446-3427 cm^{-1}) caracterizado pelo alongamento de ligações O-H, possivelmente pela disponibilização do O do grupo PO_4^{3-} adsorvido, (1444-1440 cm^{-1}) relacionado a $\text{CaCO}_3/\text{MgCO}_3$, (1068-1062 cm^{-1}) atribuídos a estiramentos/alongamentos em ligações Si-O, (875 cm^{-1}) relacionado a dobramentos =C-H e a presença de carbonatos (ROMERO, 2017).

Após o processo de adsorção de P em CCP, o surgimento de novos picos em CCPP pôde ser visto em: 1651-1797 cm^{-1} relacionado a estiramentos em C=O e 472-575 cm^{-1} atribuído a vibrações de deformação interna da ligação Si-O-Si e a presença de aluminossilicatos, respectivamente (BALSAMO, 2011; CRIADO, 2007). O surgimento desses novos picos pode estar também relacionado a associação de P na estrutura, possibilitando uma maior vibração de tais grupos, que, antes da adsorção de P, deviam estar mais rígidos (pouca vibração).

6.8 Disponibilidade de fósforo em solo

A Tabela 17 expõe os resultados da utilização da CCPP para aumento da disponibilidade de P em solo.

Tabela 17: Disponibilidade de fósforo.

*	Disponibilidade de fósforo (mg Kg⁻¹)					
Tempo (semana)	1	2	3	4	5	6
CONTROLE	8,55	7,30	7,30	7,30	7,30	9,80
TRATADA	654,44	653,26	647,24	685,30	605,17	653,92

Fonte: Autoria própria, 2022.

A partir da Tabela 17, nota-se que o solo da área estudada contém uma baixa disponibilidade de P em relação ao solo acrescentado de CCPP. Essa baixa disponibilidade de P já era esperada, visto que as amostras de solo são de Latossolo Vermelho-Amarelo, caracterizado por baixa fertilidade (SOUSA, 2014).

Além do aumento considerável de P em TRATADA, o fato da CCPP conter também em sua composição Ca (25%) e K (2,29%), quantidades ínfimas de As, Cu e Zn (< 0,2%) e não conter metais traço considerados tóxicos (Cd e Pb) pode ser um indicativo favorável ao uso de CCPP como fertilizante ecológico, economicamente viável e sustentável para os solos da região do Cariri.

A ausência de Cd e a presença de P indica que CCPP pode se tornar uma fonte adequada de P para fertilizar solos sem qualquer necessidade de tratamento adicional as cinzas (KUMPIENE, 2016). Além disso, o uso da CCPP pode ser uma fonte alternativa às fontes de P de origem mineral.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que:

- CCP apresenta morfologia heterogênea, o que ocasiona a formação de pequenos poros em sua superfície;
- Os resultados de EDS-XRF indicam que CCP é capaz de adsorver P, visto que a quantidade de P em CCP aumentou após o processo de adsorção;
- A análise de FTIR mostrou que o processo de adsorção resultou em aumento de intensidade de vibração das ligações já existentes e novas ligações desenvolvidas, indicando que houve um processo de troca iônica e/ou quimissorção;
- Os resultados de TG/DTG/DSC apresentaram cinco eventos de perda de massa, restando uma massa residual de 8,8%. A análise do DSC expõe que o primeiro evento tem caráter endotérmico, enquanto que os outros quatro eventos têm caráter exotérmico, possivelmente relacionados a oxidação do material;
- O pH alcalino de CCP ($pH_{PCZ} = 9,8$) pode ser explicado ao fato da sua composição ser predominantemente de Ca, O, Si e Mg;

- A dosagem ideal de CCP foi de 5 g L^{-1} ;
- O modelo cinético que melhor se ajustou foi o modelo de Elovich, sendo um forte indicativo de adsorção química;
- O modelo de Jovanovic foi o modelo de isoterma que melhor se ajustou às temperaturas de $10\text{-}20^\circ\text{C}$, seguido do modelo de Langmuir a temperatura de 30°C . A maior capacidade de adsorção ocorreu na temperatura de 10°C ($q_{\text{máx}} = 71,08 \text{ mg g}^{-1}$) e o aumento da temperatura no processo torna a superfície da CCP mais homogênea;
- Os resultados da termodinâmica de adsorção indicam que o processo é espontâneo e favorável, com caráter exotérmico, ocorrendo mudanças estruturais ou reajustes no complexo P-CCP e troca iônica;
- O uso de CCPP aumentou a disponibilidade de P presente no solo, o que pode ser um indicativo de que a CCPP tem capacidade para ser usada como fertilizante sustentável.

Portanto, o presente estudo expõe que a CCP pode ser usada como um bioadsorvente eficiente para a remoção de P de soluções aquosas. O uso de CCP apresenta um forte impacto, tendo efeito positivo para o desenvolvimento regional sustentável, pois dá destino a um resíduo muito comum na região do Cariri que, geralmente, é descartado de maneira inadequada. Além disso, esse trabalho vai de encontro aos objetivos do desenvolvimento sustentável, principalmente o ODS 6 e o ODS 9.

REFERÊNCIAS

- ABDELHAY, A. et al. Kinetic and thermodynamic study of phosphate removal from water by adsorption onto (*Arundo donax*) reeds. **Adsorption Science & Technology**, 36(1–2), v. 46–61, 2018
- AKAIKE, H. A. New Look at the Statistical Model Identification. **IEEE Transactions Automatic on Control**, v. AC-19, n. 6, p. 716-723, 1974.
- AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, 285-294, 2001.
- AL-GHOUTI, M. A. et al. Recent advances and applications of municipal solid wastes bottom and fly ashes: Insights into sustainable management and conservation of resources. **Environmental Technology & Innovation**, v. 21, 101267, 2021.
- ALMEIDA, S. P.; SILVA, J. A. **Piqui e buriti: importância alimentar para a população dos Cerrados**. Planaltina: Embrapa-CPAC, 1994.
- ANIRUDHAN, T. S.; SENAN, P. Adsorption of phosphate ions from water using a novel cellulose-based adsorbent. **Chemistry and Ecology**, v. 27(2), 147-164, 2011.

ASFORA, V. K. *Fluorescência de raios x por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Pernambuco – UFPE, Recife – PE, 2010.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 284(1), 83-88, 2005.

BALSAMO, M. et al. Cadmium adsorption by coal combustion ashes-based sorbents-Relationship between sorbent properties and adsorption capacity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, 371-378, 2011.

BANU, H. T.; MEENAKHI, S. One pot synthesis of chitosan grafted quaternized resin for the removal of nitrate and phosphate from aqueous solution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104(Part B), 1517-1527, 2017.

BANU, H. A. T.; KARTHIKEYAN, P.; MEENAKSHI, S. Comparative studies on revival of nitrate and phosphate ions using quaternized corn husk and jackfruit peel. **Bioresource Technology Reports**, v. 8, 1-34, 2019.

BAWIEC, A. Efficiency of nitrogen and phosphorus compounds removal in hydroponic wastewater treatment plant. **Environmental Technology**, v. 40(16), 2062–2072, 2019.

BENYOUCEF, S.; AMRANI, M. Adsorption of phosphate ions onto low cost Aleppo pine adsorbent. **Desalination**, v. 275(1-3), 231-236, 2011.

BENNETT, E.; CARPENTER, S.; CARACO, N. Human Impact on Erodable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective. **BioScience**, v. 51, 227-234, 2001.

BERGMANN, C. P.; MACHADO, F. M. **Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications**. New York: Springer International Publishing, 2015.

BISWAS, B. et al. The adsorption of phosphate from an aquatic environment using metal-loaded orange waste. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 312(2), 214-223, 2007.

BISWAS, B. et al. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium. **Bioresource Technology**, v. 99(18), 8685-8690, 2008.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDONZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. **Adsorption processes for water treatment and purification**. Switzerland: Springer, 2017.

BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; O'CAROLL, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186(1), 458-465, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. Resolução do CONAMA n. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. Resolução do CONAMA n. 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-ac.pdf>>.

BREDA, C. A. et al. Processing and Characterization of Chitosan Films with Incorporation of Ethanolic Extract from “Pequi” Peels. **Macromolecular Research**, v. 25, 1049-1056, 2017.

BRUM, S. S. *Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras – UFLA, Lavras – MG, 2007.

CANTELI, A. M. D. *Adsorção de corante por um bioadsorvente obtido do casulo do bicho-da-seda (Bombyx mori): Experimentos e modelagem*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba – PR, 2018.

CAO, W. et al. Sorption kinetics of sulphate ions on quaternary ammonium-modified rice straw. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20(4), 2603–2609, 2014.

CARDOSO, N. F. *Remoção do Corante Azul de Metileno de Efluentes Aquosos Utilizando Casca de Pinhão in Natura e Carbonizada como Adsorvente*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS, Porto Alegre – RS, 2010.

CARPENTER, S. R. et al. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Applications**, v. 8(3), 559-568, 1998.

CARVALHO, W. S. et al. Phosphate adsorption on chemically modified sugarcane bagasse fibres. **Biomass and Bioenergy**, v. 35(9), 3913-3919, 2011.

CHENG, Q. et al. Study on the adsorption of nitrogen and phosphorus from biogas slurry by NaCl-modified zeolite. **Plos One**, v. 12(5), e0176109, 2017.

CHOI, J. W. et al. Comparison of Surface-Modified Adsorbents for Phosphate Removal in Water. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, 2881-2890, 2012.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo: Moderna, 1981.

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

Crato lidera na safra do Pequi. **Diário do Nordeste**, 11 dez. 2017. Região. Disponível em: <https://diariodonordeste.verdesmares.com.br/regiao/crato-lidera-na-safra-do-pequi-1.448370>. Acesso em: 19 set. 2020.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Alkali activation of fly ash: effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio: Part I: FTIR study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 106(1-3), 180-191, 2007.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30(1), 38-70, 2005.

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(4), 399-447, 2008.

CUI, X. et al. Removal of nitrate and phosphate by chitosan composited beads derived from crude oil refinery waste: Sorption and cost-benefit analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 207, 846–856, 2019.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93(1-3), 135-224, 2001.

DAI, L. et al. Calcium-rich biochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal. **Journal of Environmental Management**, v. 198(Part 1), 70-74, 2017.

DE LIMA, A. C. A. et al. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, 274-284, 2012.

DOTTO, G. L.; SELLAOUI, L.; LIMA, E. C.; BEN LAMINE, A. Physicochemical and thermodynamic investigation of Ni(II) biosorption on various materials using the statistical physics modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 220, 129–135, 2016.

EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F. Common data analysis errors in batch adsorption studies. **Hydrometallurgy**, v. 105(3-4), 314-320, 2011.

FARAJI, B.; ZARABI, M.; KOLAHCHI, Z. Phosphorus removal from aqueous solution using modified walnut and almond wooden shell and recycling as soil amendment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192(373), 1-16, 2020.

FARHAN, A. M.; SALEM, N. M.; AL-DUJAILI, A. H.; AWWAD, A. M. Biosorption studies of Cr (VI) ions from electroplating wastewater by walnut shell powder. **American Journal of Environmental Science and Engineering**, v. 2(6), 188–195, 2012.

FIGUEIRA, P. et al. Periodic mesoporous organosilica with low thiol density – a safer material to trap Hg (II) from water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5(5), 5043-5053, 2017.

GUO, Z. et al. Phosphorus removal from aqueous solution in parent and aluminum-modified eggshells: thermodynamics and kinetics, adsorption mechanism, and diffusion process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, 14525-14536, 2017.

GURGEL, L. V. A. *Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietanolamina: Preparação de novos materiais*

quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd (II), Cr (VI) e Cu (II). Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto – MG, 2007.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70(2), 115-124, 1999.

HUANG, M.; YU, Y.; WU, R. Researches on the treatment of phosphorus wastewater with oyster shells. **Chinese Journal of Structural Chemistry**, v. 29(12), 1886-1892, 2010.

ISMAIL, Z. Z. Kinetic study for phosphate removal from water by recycled date-palm wastes as agricultural by-products. **International Journal of Environmental Studies**, v. 69(1), 135-149, 2012.

JIANDA, Z. et al. Removal of phosphate by Fe-coordinated amino-functionalized 3D mesoporous silicates hybrid materials. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23(2), 199-205, 2011.

JÓZWIAK, T. et al. The use of cross-linked chitosan beads for nutrients (nitrate and orthophosphate) removal from a mixture of P-PO₄, N-NO₂ and N-NO₃. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, 1280-1293, 2017.

JÚNIOR, D. M. S. et al. Physicochemical and spectroscopical investigation of Pequi (*Caryocar coriaceum* Wittm.) pulp oil. **Grasas y Aceites**, v. 61(2), 191-196, 2010.

JUTIDAMRONGPHAN, W. et al. High removal of phosphate from wastewater using silica sulfate. **Environmental Chemistry Letters**, v. 10, 21-28, 2012.

KARADAG, D.; KOC, Y.; TURAN, M.; OZTURK, M. A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144(1-2), 432-437, 2007.

KÖSE, T. E.; KIVANC, B. Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, 34-39, 2011.

KRISHNAN, K. A.; HARIDAS, A. Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152(2), 527-535, 2008.

KUMAR, I. A.; VISWANATHAN, N. Development and Reuse of Amine-Grafted Chitosan Hybrid Beads in the Retention of Nitrate and Phosphate. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 63(1), 147-158, 2018.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. **Desalination**, v. 261(1-2), 52-60, 2010.

KUMAR, P.; SUDHA, S.; CHAND, S.; SRIVASTAVA, V. C. Phosphate removal from aqueous solution using coir pith activated carbon. **Separation Science and Technology**, v. 45(10), 1463-1470, 2010.

KUMPIENE, J. et al. Phosphorus and cadmium availability in soil fertilized with biosolids and ashes. **Chemosphere**, v. 151, 124-132, 2016.

LEE, J. I. et al. Restoring phosphorus from water to soil: Using calcined eggshells for P adsorption and subsequent application of the adsorbent as a P fertilizer. **Chemosphere**, v. 287(part 3), 132267, 2022

LI, B. et al. Prediction of future phosphate rock: A demand based model. **Journal of Environmental Informatics**, v. 31(1), 1–13, 2018.

LI, J. et al. Removal of phosphate from aqueous solution by dolomite-modified biochar derived from urban dewatered sewage sludge. **Science of the Total Environment**, v. 687, 460–469, 2019.

LIAO, H.; WANG, Z. Adsorption removal of amaranth by nanoparticles-composed Cu₂O microspheres. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 769, 1088-1095, 2018.

LICHUN, D. et al. Calcium-rich biochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal. **Journal of Environmental Management**, v. 198(1), 70-74, 2017.

LIU, Y. H. et al. Selective decomposition of aqueous nitrate into nitrogen using iron deposited bimetals. **Environmental Science Technology**, v. 43(7), 2482–2488, 2009.

LIU, Y.; SHENG, X.; DONG, Y.; MA, Y. Removal of high-concentration phosphate by calcite: Effect of sulfate and pH, **Desalination**, v. 289, 66-71, 2012.

LYTLE, D. A.; SORG, T.; WANG, L.; CHEN, A. The accumulation of radioactive contaminants in drinking water distribution systems. **Water Research**, v. 50, 396–407, 2014

MACIEL, T. C. M. *Extrativismo do pequi (Caryocar coriaceum Wittm): Situação e perspectivas para sua sustentabilidade no Cariri cearense*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Cariri – UFCA, Crato – CE, 2016.

MALASH, G. F.; EL-KHAIARY, M. I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. **Chemical Engineering Journal**, v. 163(3), 256-263, 2010.

MALLAMPATI, R.; VALIYAVEETIL, S. Apple peels – a versatile biomass for water purification. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, 4443-4449, 2013.

MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L. H. An anion exchange resin from soybean hulls. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 79, 1286-1292, 2004.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1995.

MELO, R. P. F. *Remoção de corantes utilizando tensoativos: extração por ponto de nuvem e floculação iônica*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal – RN, 2015.

MELO, D. Q. et al. Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133(15), 1-22, 2016.

MENEZES, J. M. C. et al. Equilibrium, kinetics and thermodynamics of lead (II) adsorption in bioadsorbent composed by *Caryocar coriaceum* Wittm barks. **Chemosphere**, v. 261, 128144, 2020.

MEZENNER, N. Y., BENSMAILI, A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 147(2-3), 87-96, 2009.

MOHAMMED, N.; GRISHKEWICH, N.; BERRY, R. M.; TAM, K. C. Cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads as novel adsorbents for organic dyes in aqueous solutions. **Cellulose**, v. 22(6), 3725-3738, 2015.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material activated carbon fabric cloth. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135(1-3), 280-295, 2006.

MOR, S.; et al. Municipal solid waste characterization and its assessment for potential methane generation: a case study. **Science of the Total Environment**, v. 371(1a), 1-10, 2006.

MOR, S.; CHHODEN, K.; RAVINDRA, K. Application of Agro-waste Rice Husk Ash for the Removal of Phosphate from the Wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, 673-680, 2016.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, 31-36, 1962.

NAKANISHI, E. Y. et al. Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. **Construction and Building Materials**, v. 73, 391-398, 2014.

NAMASIVAYAM, C.; SAKODA, A.; SUZUKI, M. Removal of phosphate by adsorption onto oyster shell powder – kinetic studies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80(3), 356-358, 2005.

NASCIMENTO, R. F. et al. Biomass Adsorbent for Removal of Toxic Metal Ions From Electroplating Industry Wastewater. **Electroplating**, v. 5, 101-136, 2012.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª Ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NG, J. C. Y.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Equilibrium Studies of the Sorption of Cu (II) Ions onto Chitosan. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 74, 64-74, 2002.

NGUYEN, T. A. H.; NGO, H. H.; GUO, W.; NGUYEN, T. V. Phosphorus removal from aqueous solution by agricultural by-products. **Journal of Water Sustainability**, v. 2(3), 193-207, 2012.

NGUYEN, T. A. H. et al. Feasibility of iron loaded 'okara' for biosorption of phosphorous in aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 150, 42-49, 2013.

NGUYEN, T. A. H. et al. Modification of agricultural waste/by-products for enhanced phosphate removal and recovery: Potential and obstacles. **Bioresource Technology**, v. 169, 750-762, 2014.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Biomass combustion systems: A review on the physical and chemical properties of the ashes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, 235-242, 2016.

OLIVEIRA, M.; MACHADO, A. V.; NOGUEIRA, R. Phosphorus Removal from Eutrophic Waters with an Aluminium Hybrid Nanocomposite. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223(8), 4831-4840, 2012.

OZACAR, M. Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite. **Chemosphere**, v. 51(4), 321-327, 2003.

PELEKA, E. N.; DELIYANNI, E. A. Adsorptive removal of phosphates from aqueous solutions. **Desalination**, v. 245 (1-3), 357-371, 2009.

PENG, F. et al. Adsorption of Phosphate by Biomass Char Deriving from Fast Pyrolysis of Biomass Waste. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 40(5), 493-498, 2012.

PEREIRA, F. A. FERREIRA, D. A.; NASCIMENTO, J. L. F.; FIGUEIREDO, P. I. Análise da atividade extrativista do pequi (*Caryocar coriaceum Wittm*) em comunidades da Chapada do Araripe na região do Cariri Cearense. **Conexões: Ciência e Tecnologia**, v. 8(3), 59-66, 2014.

PINATHA, Y.; POLPRASERT, C.; JR, A. J. E. Product and cost perspectives of phosphorus recovery from human urine using solid waste ash and sea salt addition – A case of Thailand. **Science of the Total Environment**, v. 713, 136514, 2020.

PINHEIRO, A. et al. Concentrações e cargas de nitrato e fosfato na Bacia do Ribeirão Concórdia, Lontras, SC. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17(1), 86-93, 2013.

QIAO, H. et al. Adsorption of nitrate and phosphate from aqueous solution using amine cross-linked tea wastes. **Applied Surface Science**, v. 483, 114-122, 2019.

QUIRANTES, M.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Sorption potential of different biomass fly ashes for the removal of diuron and 3,4-dichloroaniline from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 331, 300-308, 2017.

RAVINDRA, K.; GARG, V. K. Hydro-chemical survey of groundwater of Hisar city and assessment of defluoridation methods used in India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 132(1-3), 33-43, 2007.

RAVINDRA, K.; KAUR, K.; MOR, S. System analysis of municipal solid waste management in Chandigarh and minimization practices for cleaner emissions. **Journal of Cleaner Production**, v. 89, 251-256, 2015.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. The engineering of Pt/carbon catalyst preparation. **University of Illinois, Chicago**, v. 1, 1-14, 2004.

ROCHA, O. R. S. et al. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v. 35(7), 1369-1374, 2012.

ROMERO, E.; QUIRANTES, M.; NOGALES, R. Characterization of biomass ashes produced at different temperatures from olive-oil-industry and greenhouse vegetable wastes. **Fuel**, v. 208, 1-9, 2017.

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

SANTOS, A. F. F. *Recuperação de fósforo de efluentes líquidos por processos de adsorção*. Dissertação de Mestrado. Universidade de Coimbra – UC, Coimbra, 2018.

SENGIL, I. A.; ÖZACAR, M.; TURKMENLER, H. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162(2-3), 1046-1052, 2009.

SIEGRIST, R. L.; PARZEN, R.; TOMARAS, J.; LOWE, K. S. Water movement and fate of nitrogen during drip dispersal of wastewater effluent into a semi-arid landscape. **Water Research**, v. 52, 178–187, 2014.

SILVA, S. K. C. *Remoção do corante têxtil C.I. Reactive Blue 203 utilizando casca de Manihot esculenta crantz como adsorvente*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Mossoró – RN, 2019.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S. Water purification by using adsorbents: A review. **Environmental technology & innovation**, v. 11, 187–240, 2018.

SONG, G. L.; HOU, W. H.; WANG, Q. H.; WANG, J. L. Effect of low temperature on eutrophicated waterbody restoration by *Spirodela polyrhiza*. **Bioresource Technology**, v. 97(15), 1865–1869, 2006.

SOUSA, D. M. G.; LOBATO, E. **Agência de Informação Embrapa – Bioma Cerrado**, 2014. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01_96_10112005101956.html>. Acessado em 21 de set. de 2020.

SUÁREZ-GARCÍA, F.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; LLORENTE, M. F.; TASCÓN, J. M. D. Inorganic matter characterization in vegetable biomass feedstocks. **Fuel**, v. 81, 1161-1169, 2002.

TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**. 4ª Ed. New-York: McGraw-Hill, 2003.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, v. 39(16), 6245-6250, 2005.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: Chapman & Hall, 1991.

TSUJI, M. SeO_3^{2-} selective properties of inorganic materials synthesized by the soft chemical process. **Solid State Ionics**, v. 151(1-4), 385-392, 2002.

UNUABONAH, E. I.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate-modified kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**. v. 144(1-2), 386–395, 2007.

VAN EIJK, R. J.; OBERNBERGER, I.; SUPANCIC, K. Options for increased utilization of ash from biomass combustion and co-firing. **IEA bioenergy task**, v. 32, 1-40, 2012.

VÁSQUEZ, T. G. P. *Avaliação da remoção de Cd e Zn de solução aquosa por bioadsorção e bioflotação com *Rhodococcus opacus**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC, Rio de Janeiro – RJ, 2005.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part. 1. Phase-mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, 40-76, 2013.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, **Journal of Environmental Management**, v. 93(1), 154-168, 2012.

WANG, X. et al. Removing Phosphorus from Aqueous Solutions Using Lanthanum Modified Pine Needles. **Plos One**, v. 10(12), 1-16, 2015.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division**, v. 89(2), 31-60, 1963.

WEBER, W. J. Evolution of a Technology. **Journal of Environmental Engineering**, v. 110, 899–917, 1984.

WIUM-ANDERSEN, T. et al. Modeling the eutrophication of two mature planted stormwater ponds for runoff control. **Ecological Engineering**, v. 61(part B), 601–613, 2013.

WORCH, E. (2021). **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes and Modeling**. Boston: De Gruyter, 2021.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283(1), 49–56, 2005.

WU, F.; TSENG, R.; JUANG, R. Characteristic of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 50(2-3), 366–373, 2009.

XU, X. et al. Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: characteristics, kinetic and column studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 70(1), 46–52, 2009.

XU, X. et al. Sorption of phosphate onto giant reed based adsorbent: FTIR, Raman spectrum analysis and dynamic sorption/desorption properties in filter bed. **Bioresource Technology**, v. 102(9), 5278-5282, 2011.

YADAV, D.; KAPUR, M.; KUMAR, P.; MONDAL, M. K. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, 402–409, 2015.

YAN, J.; KIRK, D. W.; JIA, C. Q.; LIU, X. Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignitous coal ashes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, 395-401, 2007.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86(12-13), 1781-1788, 2007.

YEOM, S. H.; JUNG, K. Y. Recycling wasted scallop shell as an adsorbent for the removal of phosphate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15(1), 40-44, 2009.

YOSHIDA, H.; GALINADA, W. A. Equilibria for adsorption of phosphates on OH-type strongly basic ion exchanger. **Aiche Journal**, v. 48(10), 2193-2202, 2002.

ZHANG, L. et al. Removal of phosphate from water by activated carbon fiber loaded with lanthanum oxide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190(1-3), 848–855, 2011.

ZHANG, J. et al. Kinetic and equilibrium studies of liquid phase adsorption of phosphate on modified sugarcane bagasse. **Journal of Environmental Engineering**, v. 138, 252-258, 2012.

ZHANG, Z.; O'HARA, I. M.; KENT, G. A.; DOHERTY, W. O. S. Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse. **Industrial Crops & Products**, v. 42, 41-49, 2013.

ZHAO, T., FENG, T. Application of modified chitosan microspheres for nitrate and phosphate adsorption from aqueous solution. **RSC Advances**, v. 6(93), 90878–90886, 2016.