UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
Departamento de Engenharia de Alimentos

GILDA SAPILLADO CONDORI

**Aplicação de bio-adsorventes como pré-tratamento da
digestão anaeróbia de efluente de liquefação
hidrotermal de *Spirulina***

Pirassununga

2019

GILDA SAPILLADO CONDORI

Aplicação de bio-adsorventes como pré-tratamento da digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotermal de *Spirulina*

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos

Orientador: Prof^a. Dra. Giovana Tommaso

Pirassununga

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP

Sapillado Condori, Gilda

S241a Aplicação de bio-adsorventes como pré-tratamento
de efluente de liquefação hidrotermal de *Spirulina* /Gilda
Sapillado Condori; orientadora Profa. Dra. Giovana
Tommaso. -- Pirassununga, 2019.
112 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Alimentos) -- Faculdade de Zootecnia e
Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

1. Remoção. 2. Otimização. 3. Metano. 4.
Ativação . 5. Amendoim . I. Tommaso, Giovana,
orient. II. Título.

Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - o
autor

GILDA SAPILLADO CONDORI

**Aplicação de bio-adsorventes como pré-tratamento da
digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotermal de
*Spirulina***

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Ciências da Engenharia de Alimentos

Data de aprovação: 05/ 02/ 2019

Banca Examinadora:

Nome completo do 1º Examinador – Presidente da Banca Examinadora
Profa. Dra. Giovana Tommaso – FZEA/USP - Orientador(a)

Prof. Dr Marcelo Zaiat – EESC/USP

Prof. Dr. Rafael Brito de Moura –UNIFAL.

Profa. Dr^a. Mariza Pires de Melo –FZEA/USP

*A vitória dessa conquista a dedicou a
minha família, por serem incentivadores
dos meus sonhos*

Agradecimentos

A realização desta dissertação contou com importantes apoios sem os quais não se teria tornado realidade, por isso gostaria de deixar meu mais sincero agradecimento:

A Deus quem me mostrou que seus planos e seu tempo sempre são os melhores.

À Profa. Dra. Giovana Tommaso, minha orientadora, quem soube me incentivar desde o começo nesta nova e maravilhosa área de conhecimento. Espero algum dia me tornar uma professora tão boa com meus alunos como ela foi comigo.

À Silvana Lopes e família, mais que amigos quase minha própria família, pessoas maravilhosas que impulsaram meus estudos em várias formas, nunca pouparam esforços quando de assistência e apoio se tratava. Os conselhos recebidos deles com certeza foram os que me permitiram perseverar até o final desta longa caminhada acadêmica

A Minha família, que desde que tomei a iniciativa de sair do meu país (Perú) para descobrir o mundo da pesquisa, me deram seu mais sincero apoio. Embora a distância fosse grande, seu aprecio quebrou todas as barreiras.

Meus colegas de laboratório, Bia, Diana, Jéssica, Danilo, Marie e Gabriel com os quais passei não só horas de estudo, mas também de companheirismo. Essa amizade e companhia me ajudaram a amenizar os momentos ou situações difíceis inerentes de nossa empreitada acadêmica.

Ao Prof. Dr. Augusto Tonin, quem me brindou um pouco de seu tempo e conhecimento para o melhor direcionamento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Rogers Ribeiro, quem gentilmente me ofereceu sua ajuda e orientação na condução dos ensaios cinéticos.

À Profa. Dr^a. Mariza Pires de Melo, por me conceder valiosos minutos do seu tempo para me ajudar nos ensaios cinéticos.

À Profa. Dr^a. Gladys Maquera, quem com seu exemplo de vida e seu amor pela ciência me inspiraram a iniciar minha própria travessia em busca de conhecimento.

À Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior – CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

“Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes”

Isaac Newton

RESUMO

SAPILLADO, G. **Aplicação de bio-adsorventes como pré-tratamento da digestão anaeróbia de efluente de liquefação hidrotermal de Spirulina**. 2019. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2019.

A liquefação hidrotermal (HTL) é uma tecnologia muito utilizada para a conversão de diversos tipos de biomassa em Bio-óleo bruto; contudo, enquanto tal combustível é produzido uma fase aquosa (PHWW), rica em matéria orgânica e alguns compostos tóxicos, também é gerada, podendo ocasionar severos impactos ambientais negativos. O objetivo da presente pesquisa foi aplicar dois bio-adsorventes: *in natura* (BAA) e ativado quimicamente (BAAA), derivados da casca de amendoim, como pré-tratamentos da PHWW afim de melhorar sua biodegradabilidade anaeróbia. O carvão ativado granular (GAC) foi utilizado como adsorvente modelo para comparação. Os processos de adsorção foram otimizados com a utilização de desenhos compostos centrais rotacionais (DCCR), no quais as variáveis independentes foram: pH do adsorvato, temperatura e quantidade de (bio) adsorvente no meio. A porcentagem de remoção de DQO e do íon amônio foram as variáveis dependentes. Isotermas de adsorção foram obtidas em ensaios em batelada. Após realizado o estudo do processo de adsorção, o potencial metanogênico dos efluentes pré-tratados e do efluente *in natura* foi determinado. Esses ensaios foram conduzidos com três concentrações de PHWW (6,5%, 13% e 26%), com dois ensaios controle, um negativo e outro positivo. A pressão nos frascos reatores foi monitorada diariamente e a determinação da composição do biogás produzido foi realizada por cromatografia gasosa uma vez por semana. Os resultados para a processo adsortivo foram encorajadores, uma vez que cada bio-adsorvente testado foi otimizado para diferentes variáveis resposta: BAA (NH_4^+) e BAAA (DQO). Os ensaios anaeróbios mostraram que uma maior taxa de produção metanogênica, dos efluentes pré-tratados, pode estar ligada à modificação química da superfície nas cascas de amendoim. Foi possível concluir que a bio-adsorção se perfila como uma alternativa sustentável para o pré-tratamento de efluentes advindos da HTL de cianobactérias.

Palavras chaves: liquefação hidrotermal; digestão anaeróbia; adsorção; metano

ABSTRACT

SAPILLADO, G. **Application of bioadsorbents in pretreatment treatment of anaerobic digestion of effluent from *Spirulina* hydrothermal liquefaction**. 2019. Dissertation (master's degree) - Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2019

Hydrothermal liquefaction (HTL) is a technology widely used for the conversion of several types of biomass to bio-crude oil; however, while such a fuel is produced an aqueous phase (PHWW), rich in organic matter and some toxic compounds, is also generated and can cause severe negative environmental impacts. The objective of the present research was to apply two bio-adsorbents: peanut bio-adsorbent (PB) and activated peanut bio-adsorbent (APB), as pre-treatments of PHWW to improve their anaerobic biodegradability. Granular activated carbon (GAC) was used as an adsorbent model for comparison. The adsorption process was optimized with the use of central rotational composite designs (DCCR), in which the independent variables were: pH of the adsorbate, temperature and amount of (bio) adsorbent in the medium. The percentage of COD removal and ammonium ion were the dependent variables. After the study of the adsorption process, the methanogenic potential of the pretreated effluents and raw PHWW was determined. These trials were conducted with three concentrations of PHWW (6.5%, 13% and 26%), with two control trials, one negative and one positive. The pressure in the reactor flasks was monitored daily and the composition of the biogas produced was determined by gas chromatography once a week. The results for the adsorption process were encouraging, and each bio-adsorbent tested was optimized for different response variables: PB (NH_4^+) and APB (COD). The anaerobic assays showed that a higher rate of methanogenic production of pretreated effluents may be linked to the chemical modification of the surface in the peanut shells. It was possible to conclude that the bio adsorption is outlined as a sustainable alternative for the pretreatment of effluents coming from HTL.

Key words: Hydrothermal Liquefaction, Anaerobic Digestion, adsorption, methane

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Química do processo da HTL: vias de conversão de carboidratos, proteínas e lipídios.....	23
Figura 2-	Etapas do processo anaeróbio.....	25
Figura 3-	Fermentação da glicose.....	26
Figura 4-	Via Wood-Ljungdahl para a degradação do CO ₂ em acetato.....	27
Figura 5-	Esquema representativo da relação entre as acetogênicas produtoras de hidrogênio OHPA e as metanogênicas (sintrofia)....	28
Figura 6-	Processo e mecanismo da adsorção.....	31
Figura 7-	Tipos de isotermas de adsorção.....	32
Figura 8-	Gráfico do ponto de carga zero (PCZ) para os bio-adsorventes de amendoim in natura (●), ativado quimicamente (▲) e o GAC (◆)	57
Figura 9-	Espectros por FTIR dos bio-adsorventes de cascas de amendoim in natura (■), ativado quimicamente (■) e carvão ativado (■).....	59
Figura 10-	Microscopias eletrônicas de varredura do bio-adsorvente de amendoim in natura (a, b), ativado quimicamente (c e d) e o GAC (e, f)	61
Figura 11-	Gráficos de espectroscopia de raios-X dispersos em energia (EDS) das cascas de amendoim in natura (a), ativado (b) e o GAC (c).....	62
Figura 12-	Diagrama Pareto para a remoção [Y1] e capacidade de adsorção (q _e) de DQO [] (a b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando BAA...	66
Figura 13-	Superfície de resposta para a remoção e capacidade de adsorção (q _e) de DQO (a b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando BAA...	68
Figura 14-	Diagrama Pareto para a remoção e capacidade de adsorção (q _e) de DQO (a b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando BAAA.....	71
Figura 15-	Superfície de resposta para a remoção e capacidade de adsorção (q _e) de DQO (a b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando BAAA....	73
Figura 16-	Diagrama Pareto para a remoção e capacidade de adsorção (q _e) de DQO (a b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando BAAA.....	77
Figura 17-	Superfície de resposta para a remoção e capacidade de adsorção (q _e) de DQO (a, b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando GAC.....	79
Figura 18-	Espectros por FTIR dos bio-adsorventes de amendoim in natura (■), ativado quimicamente (■) e carvão ativado granular (■) após o processo de adsorção.....	82
Figura 19-	Microscopias eletrônicas de varredura dos bio-adsorventes de amendoim in natura (a b), ativado quimicamente (c, d) e o GAC (e, f) após o processo de adsorção.....	83

Figura 20-	Espectroscopia de raios-X dispersos em energia (EDS) das cascas de amendoim in natura (a), ativado (b) e o GAC (c).....	84
Figura 21-	Concentrações de DQO inicial (■) e final (■) dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia do PHWW pré-tratado com BAA, BAAA e GAC.....	86
Figura 22-	Concentrações de fenóis inicial (■) e final (■) dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia do PHWW pré-tratado com BAA, BAAA e GAC.....	87
Figura 23-	Curvas de produção de CH ₄ acumulado nos ensaios de biodegradabilidade com 6,5% substrato em forma de PHWW in natura (■) e pré-tratado com BAA (●), BAAA (▲), GAC (▼)	88
Figura 24-	Curvas de produção de CH ₄ acumulado nos ensaios de biodegradabilidade com 13% substrato em forma de PHWW in natura (■) e pré-tratado com BAA (●), BAAA (▲), GAC (▼)	89
Figura 25-	Curvas de produção de CH ₄ acumulado nos ensaios de biodegradabilidade com 26% substrato em forma de PHWW in natura (■) e pré-tratado com BAA (●), BAAA (▲), GAC (▼)	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Propriedades da água em condições subcríticas.....	22
Tabela 2-	Reações envolvidas no metabolismo do acetato.....	29
Tabela 3-	Composição química e física da casca de amendoim (<i>Arachis hypogaea</i>).....	33
Tabela 4-	Adsorção de diferentes compostos utilizando como adsorvente produtos derivados do amendoim (<i>Arachis hypogaea</i>).....	36
Tabela 5-	Características do efluente da liquefação hidrotermal de Spirulina	44
Tabela 6-	Níveis codificados do planejamento DCCR 2 ³ para o bio-adsorvente de amendoim <i>in natura</i> (BAA)	47
Tabela 7-	Planejamento central composto (DCC) 3 ³ com variáveis codificadas e decodificadas utilizando bio-adsorvente de amendoim <i>in natura</i> (BAA).....	47
Tabela 8-	Níveis codificados do planejamento DCCR 2 ³ para o bio-adsorvente de amendoim ativado (BAAA)	48
Tabela 9-	Planejamento central composto 3 ³ com variáveis codificadas e decodificadas utilizando bio-adsorvente de amendoim ativado (BAAA).....	49
Tabela 10-	Níveis codificados do planejamento DCCR 2 ³ para o carvão ativado granular (GAC)	49
Tabela 11-	Planejamento central composto 3 ³ com variáveis codificadas e decodificadas utilizando carvão ativado granular (GAC)	50
Tabela 12-	Características do inoculo / lodo anaeróbico utilizado no ensaio BMP...	52
Tabela 13-	Configuração das condições iniciais dos ensaios de BMP.....	52
Tabela 14-	Composição do meio basal sintético anaeróbico para o ensaio BMP....	53
Tabela 15-	Caracterização dos bio-adsorventes obtidos a partir de casca de amendoim <i>in natura</i> (BAA), ativado quimicamente (BAAA) comparados com o carvão ativado granular (GAC).....	55
Tabela 16-	Matriz de dados para o DCC para a remoção de nitrogênio amoniacal e DQO utilizando bio-adsorvente de amendoim <i>in natura</i> (BAA)	63
Tabela 17	Resultados do desenho otimizado para a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal utilizando cascas de amendoim <i>in natura</i> (BAA) como adsorvente.....	67
Tabela 18-	Matriz de dados para o DCC para a remoção de nitrogênio amoniacal e DQO utilizando bio-adsorvente a casca de amendoim ativado (BAAA).....	69
Tabela 19-	Resultados do desenho otimizado para a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal utilizando cascas de amendoim <i>in natura</i> (BAAA) como adsorvente.....	72
Tabela 20	Matriz de dados para o DCC para a remoção de nitrogênio amoniacal e DQO utilizando carvão ativado granular (GAC)	74

Tabela 21-	Resultados Desenho otimizado para a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal utilizando GAC.....	78
Tabela 22	Parâmetros ótimos de adsorção utilizando bio-adsorvente de amendoim in natura (BAA) e ativado quimicamente (BAA) e carvão ativado granular (GAC).....	80
Tabela 23-	Valores de remoção de DQO, NH ₄ ⁺ e fenóis quando utilizado os parâmetros otimizados para cada adsorvente.....	81
Tabela 24-	Parâmetros iniciais dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia do PHWW tratado com bio-adsorvente de amendoim in natura (BAA), ativado (BAAA) e carvão ativado granular (GAC).....	85
Tabela 25-	Valores de principais substratos e produtos ao final dos ensaios de BMP, produção líquida acumulada de metano e fator de conversão de substrato em produto.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOAC	Association of Official Analytical Chemists
BAA:	Bio-adsorvente de amendoim
BAAA	Bio-adsorvente de amendoim ativado
BCO	Biocrude oil (bio-óleo bruto)
BMP	Biochemical methanogenic potential (Potencial bioquímico de metano)
CAA	Carvão ativado a partir de casca de amendoim
DCC	Desenho composto central
EDS	Energy X-ray spectroscopy (Espectroscopia de raios-X com dispersão de energia)
FTIR	Fourier Transform Infrared (Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier)
GAC	Granular activated carbon (carvão ativado granular)
HTL	Hydrothermal Liquefaction (Liquefação hidrotermal)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PCZ	Point charge zero (ponto de carga zero)
PHWW	Post hydrothermal liquefaction wastewater

SUMARIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	14
1. INTRODUÇÃO	17
2. HIPÓTESES	19
2.1. HIPÓTESE BÁSICA	19
2.2. HIPÓTESE SECUNDARIA	19
3. OBJETIVOS	20
3.1. OBJETIVO GERAL	20
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
4.1. LIQUEFAÇÃO HIDROTERMAL (HTL)	21
4.1.1. QUÍMICA DO PROCESSO DE HTL	22
4.1.2. PRODUTOS DA LIQUEFAÇÃO HIDROTERMAL (HTL)	23
4.2. DIGESTÃO ANAERÓBIA (DA)	24
4.2.1. BIOQUÍMICA DO PROCESSO	25
a. <i>Hidrolise</i>	25
b. <i>Acidogênese</i>	25
c. <i>Acetogênese</i>	26
d. <i>Metanogênese</i>	28
3.2.1. <i>Inibidores do processo</i>	29
a. <i>Inibidores diretos</i>	29
b. <i>Inibidores indiretos</i>	30
4.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO	30
4.3.1. BIO-ADSORÇÃO – BIO-ADSORVENTES	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	38
5.1. OBTENÇÃO DOS BIO-ADSORVENTES	38
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS BIO-ADSORVENTES E GAC	39

5.2.1. TEOR DE UMIDADE, CINZAS, SÓLIDOS TOTAIS, FIXOS E VOLÁTEIS	39
5.2.2. PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)	39
5.2.3. MÉTODO BOEHM.....	39
5.2.4. DENSIDADE APARENTE, DE PARTÍCULA E POROSIDADE	41
5.2.5. PH E MATÉRIA ORGÂNICA EXPRESSA COMO DQO EM SOLUÇÃO.....	42
5.2.6. ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	42
5.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X DE ENERGIA DISPERSA (EDS)	43
5.3. LIQUEFAÇÃO HIDROTHERMAL (HTL) DE <i>SPIRULINA</i>	43
5.4. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA LIQUEFAÇÃO HIDROTHERMAL (PHWW).....	43
5.5. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	44
5.5.1. PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL (DCCR)	45
5.8. ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL METANOGÊNICO (BMP).....	49
5.8.1. QUANTIFICAÇÃO DO BIOGÁS E COMPOSIÇÃO DO METANO CH ₄	51
5.9. ANÁLISE ESTADÍSTICA	52
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	53
6.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	60
6.2.1. BIO-ADSORVENTE DE AMENDOIM IN NATURA (BAA)	61
6.2.2. BIO-ADSORVENTE DE AMENDOIM ATIVADO (BAAA).....	68
6.2.3. CARVÃO ATIVADO GRANULAR (GAC).....	74
6.3. COMPARATIVO DO POTENCIAL DOS BIO-ADSORVENTES.....	79
6.4. ENSAIOS DE BIODEGRADABILIDADE ANAERÓBIA (BA).....	84
7. CONCLUSÕES	92
REFERENCIAS	93
ANEXO 1	101

1. INTRODUÇÃO

A utilização de biomassa tem se tornado uma alternativa viável e sustentável para a geração de energia, pois tal material trata-se de um recurso renovável e de ampla disponibilidade (SOUZA et al., 2017). Processos termoquímicos em condições subcríticas, como é o caso da liquefação hidrotermal (HTL), facilitam a conversão de uma ampla diversidade de biomassas em um biocombustível líquido com alto potencial energético, denominado de bio-óleo bruto (BCO- biocrude oil). A utilização de cianobactérias e microalgas como matéria prima da HTL se mostra vantajosa, pois esses organismos apresentam uma alta taxa de crescimento, seu cultivo não exige áreas cultiváveis (SAVAGE, 2012) e dependendo do método de cultivo, podem se obter biomassas com altos teores de lipídeos, proteínas e carboidratos (SLADE e BAUEN, 2013), todos compostos passíveis de conversão a BCO.

Outra questão digna de nota, é que muitas cianobactérias de crescimento rápido são compostas por uma grande fração proteica, e o processo de liquefação hidrotermal possui a particularidade de resultar em grandes rendimentos de óleo convertendo esse tipo de composto. No entanto, uma das grandes limitações da liquefação hidrotermal de cianobactérias, é o alto potencial tóxico da fase aquosa derivada do processo, denominada de PHWW (post-hydrothermal liquefaction wastewater). Em condições subcríticas, as proteínas presentes na biomassa são degradadas formando nitrogênio amoniacal. As ligações peptídicas C-N são quebradas, liberando aminoácidos (CHEN et al., 2015) (LÓPEZ BARREIRO et al., 2013), os quais podem ser convertidos a ácido carbônico, água e nitrogênio amoniacal por meio da descarboxilação, deaminação e transaminação (ABDELMOEZ et al., 2007). Tem se reportado a presença de altas concentrações de nitrogênio em forma de NH_4^+ (6-12 g/L) em efluentes da HTL de *Spirulina* (JENA et al 2011; BILLER et al 2010), como também elevadas concentrações de matéria orgânica (80-167 g/L) (RAN et al, 2015) compostos nitrogenados cíclicos, entre outros. Assim, o tratamento desse efluente não se trata de tarefa fácil, ao passo que sua disposição incorreta pode gerar impacto negativo ao ambiente.

Diversos métodos têm sido propostos como tratamento da PHWW, a saber: aplicação de célula a combustível microbiana (MEC) e aplicação de ozônio (SHEN et al. 2016; SHEN et al., 2018; YANG et al., 2016). Contudo, o tratamento anaeróbio perfila-se como uma alternativa viável para a estabilização de efluentes advindos da liquefação hidrotermal, uma vez que, o custo do processo diminui em razão do aumento do teor de matéria orgânica contida no efluente (DINSDALE et al., 2007). Isso ocorre, uma vez que durante a digestão anaeróbia (DA), um consórcio microbiano

decomposição matéria orgânica em ausência de oxigênio, produzindo uma fonte de energia alternativa em forma de metano (CH_4) (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003) ao mesmo tempo em que são gerados outros gases (dióxido de carbono, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, etc.). Não obstante, a DA é sensível a compostos nitrogenados, fenólicos e ácidos orgânicos que estão presentes na PHWW e podem afetar negativamente o rendimento do processo.

Altas taxas de diluição foram apresentadas como alternativas para a diminuição do efeito negativo de altas concentrações de nutrientes, matéria orgânica e compostos tóxicos presentes na PHWW (JENA et al., 2011; ZHOU et al., 2015 e ZHENG et al., 2017), no entanto, tal solução não se mostra com uma alternativa viável, dado que, são necessários grandes volumes de água para alcançar uma redução aceitável dos compostos.

Devido a elevadas eficiências de remoção de compostos em geral, a adsorção é um método interessante para a diminuição de compostos tóxicos em águas residuárias. A adsorção consiste na interação das moléculas de adsorvato (gás, vapor ou líquido) com uma superfície geralmente sólida, o adsorvente (FAGBOHUNGBE et al., 2017). O adsorvato é posto em contato com o adsorvente, passando a ser atraído para superfície do mesmo. Essa atração pode ser tanto química como física, dependendo da natureza do adsorvente, do adsorbato, e da afinidade entre ambos. Resinas e zeolita foram aplicadas como matrizes de adsorção de nitrogênio e compostos fenólicos em efluentes da liquefação hidrotermal, obtendo-se altos percentuais de remoção dos compostos (XIA et al, 2015; CHEN et al., 2015). Porém, apesar do bom desempenho, a utilização desses adsorventes traz algumas desvantagens, tais como, o alto custo dos materiais e a geração de resíduos após aplicação. É nessa perspectiva que, novas fontes para a produção de adsorventes têm chamado atenção nos últimos anos. Nesse contexto, resíduos ou subprodutos lignocelulósicos se tornam atraentes para a produção de adsorventes, em virtude de apresentarem, capacidade de adsorção de alguns compostos tóxicos na sua superfície (LESMANA et al., 2009), sendo uma opção sustentável e de baixo custo (ALLEN et al., 2005; MIRETZKY; CIRELLI, 2010). Além disso, sua utilização oferece a oportunidade de agregar valor a estes materiais, muitas vezes despejados diretamente no meio ambiente, causando mais problemas ambientais.

Diante do exposto, esse trabalho visa estudar a aplicação de bio-adsorventes derivados das cascas do amendoim para a remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal da fase aquosa da liquefação hidrotermal de *Spirulina*, para posteriormente, avaliar-se o potencial metanogênico dos efluentes pré-tratados.

2. HIPÓTESES

2.1. Hipótese básica

A utilização de bio-adsorventes derivados das cascas de amendoim *in natura* e ativadas quimicamente possibilitará a obtenção de eficiências de remoção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal do efluente da liquefação hidrotermal (PHWW) comparáveis ao carvão ativado granular (GAC).

2.2. Hipótese secundaria

- O uso de tratamentos químicos nos bio-adsorventes derivados das cascas de amendoim, poderá potencializar o processo de adsorção.
- A utilização de desenhos experimentais durante o processo de adsorção, poderá otimizar o desempenho final dos bio-adsorventes.
- O efluente derivado do processo hidrotermal de Spirulina pré-tratado poderá apresentar potencial metanogênico superior ao observado para o efluente sem pré-tratamento.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Estudar a aplicação de bio-adsorventes como pré-tratamento do efluente da liquefação hidrotermal de Spirulina e avaliar seu efeito na biodegradabilidade anaeróbia do efluente.

3.2. Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da aplicação de tratamento ácido-básico nas principais propriedades adsorptivas das cascas de amendoim.
- Caracterizar físico-quimicamente e morfologicamente os bio-adsorventes derivados das cascas de amendoim, comparando-os com o carvão ativado granular (GAC).
- Otimizar o processo de adsorção de matéria orgânica e nitrogênio amoniacal presentes no efluente da liquefação hidrotermal de Spirulina (PHWW) na superfície dos bio-adsorventes e do carvão ativado granular.
- Determinar o potencial metanogênico do efluente *in natura* e pré-tratados por adsorção, utilizando carvão ativado granular, bio-adsorvente de amendoim *in natura* e tratado quimicamente.

4.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Liquefação Hidrotermal (HTL)

A liquefação hidrotermal é um processo termoquímico, no qual, as principais macromoléculas da biomassa são hidrolisadas em mais simples, posteriormente repolimerizadas formando um produto intermediário, denominado de óleo bruto (BCO – biocrude oil) (TOMMASO et al., 2015; VALDEZ et al., 2012), o qual pode ser utilizado como uma fonte de energia alternativa. O processo é conduzido em condições subcríticas com temperaturas na faixa de 200 a 350°C e pressões associadas da ordem de 4 a 22 MPa (CHEN et al., 2016). Nessas condições, a água se mantém em estado líquido e em equilíbrio com o vapor saturado, o que lhe permite desempenhar papel tanto de reagente quanto de catalisador (EBOIBI et al., 2014; TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011) via autoionização (KRUSE e DINJUS, 2015) ou via redução da energia necessária para alcançar os estados de transição das reações (AKIYA e SAVAGE, 2002).

Em temperaturas elevadas, como as utilizadas na HTL, as pontes de hidrogênio são quebradas ou diminuem consideravelmente em número, o que favorece uma mudança nas propriedades intrínsecas da água (ZHAO et al., 2015) (Tabela 1). A densidade e a constante dielétrica diminuem permitindo que água atue como um solvente orgânico (metanol, etanol) (KRAMMER E VOGEL, 2000). As concentrações de íons hidrônio (H^+) e hidróxido (OH^-) incrementam em razão do aumento da constante de dissociação (p_{KW}) o que permite que água atue como uma catalisador ácido ou básico (AKIYA e SAVAGE, 2002)

A HTL se apresenta como vantajosa, posto que, para sua conversão, a biomassa não precisa passar por um processo de secagem prévio (BILLER et al., 2016; MARCILLA et al., 2013). Além disso, existe a possibilidade de recuperação e reuso de nutrientes contidos na fase aquosa (PHWW) resultante do processo, já que, é rica em nutrientes como os sulfatos, nitratos e fosfatos (JENA et al., 2011).

A concentração dos nutrientes e compostos contidos nos produtos da HTL, dependem de fatores como temperatura, tempo, porcentagem de sólidos e composição da matéria prima.

Tabela 1 – Propriedades da água em condições subcríticas

	Água a 25°C	Água em condições subcríticas	
Temperatura (°C)	25	350	400
Pressão (MPa)	0,1	5	25
Densidade (g.cm ⁻³)	1	0,80	0,60
Constante dielétrica (F.m ⁻¹)	78,5	27,1	14,07
pKw	14,0	11,2	12
Cp (KJ. Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	4,22	4,86	10,1
Viscosidade (mPas)	0,89	0,11	0,064

Fonte: Adaptado de TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. **Energy**, v. 36, p. 2328–2342, 2011

4.1.1. Química do processo de HTL

Em condições subcríticas, os carboidratos, incluindo os polissacarídeos, celulose, hemicelulose e amidos são hidrolisados em glicose (TOOR; ROSENDAHL; RUDOLF, 2011) que é prontamente isomerizado em frutose, que por vez, é degradada produzindo glicolaldeídos e gliceraldeídos (KUMAR et al., 2017). Durante essas reações, produtos voláteis também podem ser formados mediante compostos intermediários, dentre esses, pode-se mencionar o H₂, CH₄ e CO, sendo o coque de petróleo também um produto sólido obtido (CHEN et al., 2015).

As proteínas são compostas por polímeros lineares e aminoácidos ligados por ligações peptídicas. Em altas temperaturas, tais ligações peptídicas são quebradas (CHEN et al., 2015), o que resulta em um aumento no teor de nitrogênio disponível no meio (LÓPEZ BARREIRO et al., 2013). Da mesma forma, os aminoácidos são o resultado da hidrólise das proteínas, os quais podem ser degradados a hidrocarbonos, aminas, aldeídos e ácidos através da reação da descarboxilação e remoção do grupo amina (ROSENDAHL, 2018). Nota-se que muitos dos produtos obtidos são semelhantes aos da hidrólise de carboidratos (Figura 1).

Figura 1 – Química do processo da HTL: vias de conversão de carboidratos, proteínas e lipídios

Fonte: CHEN, Y. et al. Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities. **RSC Adv.**, v. 5, n. 24, p. 18673–18701, 2015.

A estrutura dos lipídeos é constituída por ácidos graxos e glicerol. Em altas temperaturas, como as utilizadas durante a HTL, ocorre a hidrólise de tais moléculas e são obtidos ácidos graxos e glicerol. Os ácidos graxos podem formar hidrocarbonetos, os quais são posteriormente transformados em alcanos (PATEL et al., 2016). Além disso, ácidos graxos igualmente podem ser hidrolisados em hidrocarbonetos de cadeia longa (LÓPEZ BARREIRO et al., 2013).

4.1.2. Produtos da liquefação hidrotermal (HTL)

Através da degradação das biomoléculas presentes na matéria prima em condições subcríticas, são obtidos quatro produtos: óleo bruto (BCO), fase aquosa PHWW, resíduo sólido e gasoso (EBOIBI et al., 2014).

O óleo bruto assim obtido da HTL é imiscível em água, e possui baixo teor de oxigênio (YANG et al., 2016), apresentando, contudo, elevada ocorrência de heteroátomos (O, N, S), ácidos e a alta viscosidade (XU; SAVAGE, 2017) o que dificulta o manejo do produto. O enxofre e o nitrogênio presentes, são precursores dos óxidos de enxofre (SO_x) e nitrogênio (NO_x), respectivamente, após a queima do óleo bruto (DUAN; SAVAGE, 2011). A emissão desses gases tóxicos no meio ambiente

agrava ainda mais a contaminação produzida da atividade humana, e, portanto, se faz imperativo que o óleo bruto passe por um processo de refino. Dentre os métodos mais utilizados estão a adição de H₂, a utilização de tratamento térmico (ROUSSIS; CRANFORD; SYTKOVETSKIY, 2012) ou a aplicação de catalizadores (BAI et al., 2014; DUAN; SAVAGE, 2011).

O rendimento total de BCO é dependente do tipo de matéria prima e das condições do processo, mas é em média 40% (CHEN et al., 2014), quando se utilizam algas como matéria prima. A energia de aquecimento do BCO encontra-se nas faixas de 28 a 39 MJ.Kg⁻¹, para cepas de *Tetraselmis sp* (EBOIBI et al., 2014); 41,8 a 45,3 MJ.Kg⁻¹ para cepas de *Chlorella p.* (BAI et al., 2014) e 42 a 45 MJ.Kg⁻¹ para a *Nannochloropsis* (ROUSSIS; CRANFORD; SYTKOVETSKIY, 2012)

O rendimento dos resíduos sólidos após a HTL, é influenciado pela re-polimerização dos componentes do óleo bruto e/ou pela recombinação de altas quantidades de radicais livres para formar bio-carvão (bio-char) (YANG et al., 2016). O CO₂ (98%) e outros gases hidrocarboneto (<2%) formam parte da fase gasosa expelida durante o processo hidrotermal (EBOIBI et al., 2014).

Durante a liquefação hidrotermal de algas e cianobactérias se obtém uma fase aquosa rica em compostos tóxicos, que, dependendo da composição da biomassa, e dos parâmetros do processo, pode variar em quantidade e composição (LU et al., 2017). Compostos nitrogenados e fosfóricos são os mais comuns na PHWW advinda da conversão de algas (JENA et al., 2011). Em condições subcríticas, quanto maior for a temperatura, menor concentração de compostos orgânicos e se promove a hidrólise de compostos hidrossolúveis (LÓPEZ BARREIRO et al., 2013). Compostos como NH₄⁺, K⁻ e Na⁺ também apresentam concentrações consideráveis na fase aquosa de *Chlorella* e *Spirulina* (ROSS et al., 2010).

4.2. Digestão anaeróbia (DA)

A DA é um processo biológico, no qual, um consórcio microbiano permite a estabilização de matéria orgânica em ausência de oxigênio (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003), e, paralelamente, é produzida uma fonte alternativa de energia em forma de biogás (TSAPEKOS; KOUGIAS; ANGELIDAKI, 2015), formado por uma mistura de CH₄ e CO₂ (KALAMARAS; KOTSOPOULOS, 2014) majoritariamente. Em termos gerais, o metano representa de 50 a 70% do volume do biogás (FAO, 1996; TAMBONE et al., 2009), o dióxido de carbono (CO₂) de 30 a 45% (KAPDI et al., 2014), e outros gases como o hidrogênio, nitrogênio, gás sulfídrico e

vapor de água significam uma porcentagem menor do que 5% do total do biogás produzido. Esses valores estão sujeitos a variações dependendo da composição da biomassa, especificamente a relação ao teor de lipídeos, proteínas e carboidratos (PALATSI et al., 2012), e também às mudanças nos parâmetros de operação do processo anaeróbio (LETCHER, 2013).

O consórcio microbiano que participa da digestão anaeróbia, pode ser dividido em dois grupos: a). Acidogênicas e acetogênicas: as quais são as responsáveis da produção de ácidos e b). Metanogênicas: As quais produzem metano por intermédio da fermentação do ácido acético ou da respiração anaeróbia (LIU; WHITMAN, 2008). O equilíbrio entre esses dois grupos possui uma influência direta na DA (FAGBOHUNGBE et al., 2017).

4.2.1. Bioquímica do processo

a. Hidrolise

O processo de hidrolise envolve a solubilização e despolimerização de compostos orgânicos complexos em seus monômeros ou em polímeros de baixo peso molecular (ANGELIDAKI et al., 2011) por meio de exoenzimas, como as celulasas, proteases e lipases, que são secretadas pela bactérias fermentativas, também denominadas de hidrolíticas (YU et al., 2017). Os gêneros de bactérias hidrolíticas mais destacados são *Clostridium*, *Micrococcus*, *Staphylococcus*, *Peptococcus*, *Vibrio*, e *Bacillus* (MARA; HORAN, 2003).

b. Acidogênese

Os monômeros, resultantes da degradação das macromoléculas, são transformados em ácidos orgânicos (Figura 2) voláteis como: fórmico, acético, propiônico, butírico e valérico (JHA; SCHMIDT, 2017). Ácido láctico e o succínico foram também reportados (KANDYLIS et al., 2016), além de álcoois, amônia, dióxido de carbono e hidrogênio (PETRUY, 1999). Após a hidrólise, a etapa da acidogênese, uma fermentação, pode ser dividido em três tipos como: fermentação butírica, propanóica e do tipo etanólica. Na fermentação butírica, são produzidos ácido butírico, ácido acético ao mesmo tempo que CO_2 e H_2 (KANDYLIS et al., 2016), por outra parte, a fermentação propanóica e a etanólica contemplam a produção de etanol, ácido propiônico, hidrogênio e CO_2 (REN; WANG; HUANG, 1997).

Figura 2 - Etapas do processo anaeróbio

Fonte: Adaptado de McCarty, P.L. Anaerobic Digestion. **Elsevier Biomedical Press**, p. 3-22, 1982.

c. Acetogênese

Existem dois tipos de bactérias acetogênicas. Um desse grupos é composto por bactérias homo-acetogênica ou acetogênicas redutoras de CO₂ (RAGSDALE; PIERCE, 2008) . Estes microrganismos facilitam a sintetização de CO₂ juntamente com H₂ para produzir acetato como único metabolito (Figura 3) como detalhado na reação 1 (YE et al., 2014). As acetogênicas redutoras de CO₂, são estritamente anaeróbias e usam a via da redução da Coenzima A ou a via Wood-Ljungdahl para sintetizar um de cada três acetatos produzidos no sistema, utilizando compostos como o carbono (C1), H₂-CO₂, CO e o formiato como receptores de elétrons (DIEKERT; WOHLFARTH, 1994).

Figura 3 – Fermentação da glicose

Fonte: Adaptado de DIEKERT, G.; WOHLFARTH, G. Metabolism of homoacetogens. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 66, p. 209–221, 1994.

Na via Wood-Ljungdahl (Figura 4) a formato-desidrogenase reduz o CO_2 a formato, que depois sintetiza o formil- FH_4 ao unir-se como o tetrahidrofolato (FH_4) com ajuda da enzima formil-tetrahidrofolato sintetase, liberando no processo uma molécula de ADP mais um fosforo (Pi) (MÜLLER, 2003).

Figura 4 - Via Wood-Ljungdahl para a degradação do CO_2 em acetato

Fonte: Adaptado de MÜLLER, V. Energy conservation in acetogenic bacteria. **Applied and environmental microbiology**, v. 69, n. 11, p. 6345–53, nov. 2003.

Por outro lado, tem-se o grupo das acetogênicas produtoras de hidrogênio (OPHA na Figura 5), que conseguem produzir acetato, H_2 e CO_2 (NIE et al., 2009) a partir dos metabolitos formados durante a acidogênese (CHERNICHARO, 2007), isto é, ácidos voláteis (propiónico, butírico, valérico, isovalérico, palmítico e mirístico) e álcoois (MARA; HORAN, 2003)

As bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio possuem relação sintrófica com os microrganismos consumidores de hidrogênio, as arqueias hidrogenotróficas, que mantém o ambiente anaeróbio com baixas concentrações de H_2 , o que por fim, favorece o processo como um todo, evitando o acúmulo de ácidos (Figura 5) (AQUINO; CHERNICHARO, 2005).

Figura 5 – Esquema representativo da relação entre as acetogênicas produtoras de hidrogênio OHPA e as metanogênicas (sintrofia)

Fonte: Adaptado de MARA, D.; HORAN, N. **Handbook of Water and Wastewater Microbiology**. Londo: Elsevier, 2003.

d. Metanogênese

A metanogênese é a última etapa da digestão anaeróbia, quando as arqueias metanogênicas produzem metano e CO_2 . Algumas arqueias podem ser diferenciadas das bactérias, pela sua propriedade de fluorescência outorgada pela presença exclusiva do composto aniônico F420 (THAUER; JUNGGERMANN; DECKER, 1977). Os gêneros *Metanosarcina* e *Metanosaeta* são os mais conhecidos dentro do grupo das arqueias (HATTORI, 2008), sendo que microrganismos pertencentes ao último não fluorescem.

Dentre os substratos utilizados pelas arqueias metanogênicas, pode-se mencionar o ácido acético, dióxido de carbono /hidrogênio, ácido fórmico, metanol,

metilaminas e monóxido de carbono (CHERNICHARO, 2007). Nesse sentido, existem dois tipos de arqueias:

(I) Arqueias acetoclásticas, aquelas que geram metano a partir do acetato (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003) que é sintetizado tanto em grupo carboxila, que posteriormente é oxidado em CO₂, e grupo metila, que é convertido em metano diretamente (Tabela 2) (HATTORI, 2008). O metano produzido por essa via, pode chegar a ser 60 a 70% do total de produção (CHERNICHARO, 2007).

(II) As arqueias hidrogenotróficas, aquelas que geram metano a partir de H₂ e CO₂ (VALDEZ-VAZQUEZ; POGGI-VARALDO, 2009)

Tabela 2 - Reações envolvidas na produção de metano

Processo	Reação	ΔG^0 (KJ.mol ⁻¹)
(1) Metanogênese acetoclástica	$*CH_3COO^- + H_2O \rightarrow *CH_4 + HCO_3^-$	-31
(2) Oxidação do acetato sintrópica	$*CH_3COO^- + 4H_2O \rightarrow H^*CO_3^- + 4H_2 + HCO_3^- + H^+$	104,6
(3) Metanogênese hidrogenotrófica	$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$	-135,6
(4) Soma de (2) + (3)	$*CH_3COO^- + H_2O \rightarrow H^*CO_3^- + CH_4$	-31

Fonte: Adaptado de HATTORI, S. Syntrophic Acetate-Oxidizing Microbes in Methanogenic Environments. **Microbes and Environments**, v. 23, n. 2, p. 118–127, 2008.

A DA é sensível a mudanças na faixa de pH, valores que estão em torno do neutro (pH 7) são os adequados. Durante a etapa da acidogêneses, o pH pode descer até 5 (FAO, 1996), afetando seriamente o processo de digestão, já que as arqueias metanogênicas não suportam pH menores a 6,8 (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Assim, o delicado equilíbrio entre o consumo de ácidos e sua produção, é extremamente importante para a manutenção do processo.

3.2.1. Inibidores do processo

a. Inibidores diretos

Os inibidores diretos são aqueles que se encontram prontamente disponíveis dentro da composição do substrato (FAGBOHUNGBE et al., 2017). Metais pesados

são exemplo desse tipo de inibição. O potencial tóxico de metais pesados como o cobre, níquel e cádmio é tal que a uma concentração de 1 mg.L⁻¹, o consórcio anaeróbico se vê afetado (RITTMANN; MCCARTY, 2001). Efluentes municipais e lodos residuais possuem uma carga considerável de metais pesados (JHA; SCHMIDT, 2017).

A amônia também é um tipo de inibidor direto e possui um efeito negativo nas bactérias metanogênicas, o efluente da HTL de *Spirulina* pode conter em torno de 6-9 gL⁻¹ de NH₄⁺- N (RAN et al., 2015), valor que depende do teor de proteínas que presentes na biomassa utilizada no processo hidrotermal (MINOWA; SAWAYAMA, 1999).

b. Inibidores indiretos

São aqueles compostos intermediários da digestão anaeróbia, que quando em alta concentração, inibem o processo. Durante a hidrólise da matéria orgânica, são formados compostos de baixo peso molecular, como são, os ácidos graxos voláteis (AGV), denominados assim, por sua capacidade de serem destilados sob pressão atmosférica. Em certas condições, a produção de AGVs pode ser maior do que a demanda de consumo desses (HOBBS et al., 2017), o que causa seu acúmulo e um consequente decréscimo do pH do meio, inibindo a metanogênese. Contudo, a forma molecular do ácido, dissociada ou não dissociada, também é importante em termos de inibição (BERMÚDEZ-PENABAD; KENNES; VEIGA, 2017)

Os ácidos graxos de cadeia longa (AGCL) são os subprodutos da hidrólise de triglicerídeos (ZONTA et al., 2013) e em certas concentrações são também inibitórios do processo anaeróbico. Tem-se procurado diversas formas de mitigar o efeito negativo de altas concentrações desses ácidos. A toxicidade do ácido oleico, pode ser contornada pela adição de cálcio, que irá formar um complexo biodegradável (RITTMANN; MCCARTY, 2001), ainda nesse sentido, a aplicação de adsorventes tem mostrado um alto potencial como agentes de recuperação em reatores anaeróbios (PALATSI et al., 2009).

4.3. Processo de adsorção

O processo de adsorção é um dos métodos mais utilizados no tratamento de águas residuárias, por ser uma tecnologia barata, fácil de operar e altamente eficaz. Tem-se mostrado que a adsorção pode remover até 99,9% de compostos orgânicos

solúveis e insolúveis (ALI; ASIM; KHAN, 2012). O fenômeno da adsorção no tratamento de efluentes acontece na interface entre um líquido e um adsorvente sólido, no qual a matéria orgânica de interesse (ou adsorbato) é retida ou acumulada (EDZWALD, 2010).

Pode-se descrever três etapas durante o processo adsorativo (Figura 6): (I) o adsorbato se difunde por meio da solução até a superfície exterior do adsorvente. (II) o adsorbato é inserido dentro do adsorvente através dos poros e (III) finalmente adsorvido no interior da superfície das partículas do adsorvente (ALLEN; MCKAY; KHADER, 1989; SANGHI; VERMA, 2013). Um sistema eficiente de remoção de poluentes tem como características: maior área superficial, pequena resistência de difusão, alta reatividade e um alta afinidade em favor do adsorbato. (WIESNER; BOTTERO, 2007). Parâmetros como pH, o tipo de adsorbato, e a estrutura do adsorvente, podem afetar significativamente a capacidade de adsorção (q_e) do material (SANGHI; VERMA, 2013). Especificamente, o controle de pH é fundamental, por três motivos: I) afeta os sítios ativos do intercâmbio iônico, II) afeta o estado iônico do adsorbato e III) faixas de pH acima de 4,5 a 5 poderiam causar uma micro precipitação no meio (VOLESKY, 2007).

Fonte: Adaptado de FENG, Y. et al. Methylene blue adsorption onto swede rape straw (*Brassica napus* L.) modified by tartaric acid: Equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms. **Bioresource Technology**, v. 125, p. 138–144, dez. 2012.

O carvão ativado é o agente adsorvente mais utilizado tanto em sistemas de tratamento de água potável como de águas residuárias (EDZWALD, 2010). A área de adsorção superficial do carvão ativado é no mínimo 500-1500 m²mg⁻¹, podendo reter solutos e gases, enquanto, seu volume do poro é de 0,7 e 1,8 cm³ .g⁻¹ (ÇEÇEN; AKTAS, 2012). Os fenômenos adsortivos podem ser divididos em dois tipos: a fisiosorção e a quimiosorção. Enquanto a fisiosorção, refere-se a uma adsorção reversível, descrita pelas forças de Vander Waals, onde a interação entre a superfície do adsorvente e o adsorbato é naturalmente física, a quimiosorção é irreversível graças à ligação química adsorvente/adsorbato (SANGHI; VERMA, 2013).

4.3.1. Bio-adsorção – bio-adsorventes

A bio-adsorção se visa como uma boa alternativa ao processo convencional da adsorção, em que, são utilizados como precursores resíduos da agroindústria e/o materiais lignocelulósicos. Os quais segundo apresentam eficiências de remoção de compostos tóxicos (metais, matéria orgânica, corantes, entre outros) quase comparáveis a adsorventes consagrados, como: carvão ativado, zeolita, argila, etc (LESMANA et al., 2009). É nesse cenário, que a utilização dos derivados do amendoim (*Arachis*) se tornam altamente promissório. O amendoim pertence à família das *Fabaceae*, então, é tecnicamente uma leguminosa, embora muitas vezes seja considerado dentro do grupo das oleaginosas devido ao seu alto teor de gorduras (ARYA; SALVE; CHAUHAN, 2016).

Esta leguminosa não só possui grande potencial nutritivo, como também tecnológico. As cascas, cuja composição encontra-se na Tabela 3, tem atraído o interesse de inúmeras pesquisas, que visam a utilização deste resíduo como substrato para a digestão anaeróbia (DAHUNSI; ORANUSI; EFEOVBOKHAN, 2017a), co-digestão anaeróbia (DAHUNSI; ORANUSI; EFEOVBOKHAN, 2017b), e como adsorvente (ABDELFATTAH et al., 2016b; ALLEN et al., 2005; GEORGIN et al., 2016; LIU et al., 2017; ROZUMOVÁ et al., 2016; XU et al., 2017).

O amendoim é uma das oleaginosas mais importante no mundo, 60% da produção total vem de países como a China e a Índia (NAUTIYAL, 2002). Sua produção compreende um total de 16,550,213 e 6,557,000 de toneladas por ano, respectivamente. Já na América Latina, a Argentina é considerado o maior exportador de amendoim, e em 2014, sua produção total alcançou os 1,165,924 de toneladas (FAO, 2017). A maior produção brasileira de amendoim se concentra no estado de

São Paulo, o qual é responsável por 70-80% da produção do país, destacando-se as regiões de Ribeirão Preto e Marília, (GAMA, 2017).

Tabela 3 - Composição química e física da casca de amendoim (*Arachis hypogaea*)

Componente	Quantidade	Referencias
Umidade (%)	9,94 ± 0,24 08 a 10	(FASINA, 2008) (ALBRECHT, 1979)
Cinzas (%)	2,91 ± 0,13 7,32 ± 0,26 02 a 04	(FASINA, 2008) (DAHUNSI; ORANUSI; EFEOVBOKHAN, 2017a) (ALBRECHT, 1979)
Proteína (%)	6 a 7 8,2 8,62	(ALBRECHT, 1979) (KERR et al., 1986) (YANG, 2005)
Lipídeos (%)	1 4,26	(ALBRECHT, 1979) (YANG, 2005)
Fibra (%)	60 a 70 82,6* 67,2**	(ALBRECHT, 1979) (YANG, 2005)
Celulose (%)	34 a 45 37 39,15 41,3	(ALBRECHT, 1979) (KERR et al., 1986) (DAHUNSI; ORANUSI; EFEOVBOKHAN, 2017a) (YANG, 2005)
Lignina (%)	27 a 33 21,25 ± 0,15 28,8	(ALBRECHT, 1979) (DAHUNSI; ORANUSI; EFEOVBOKHAN, 2017a) (KERR et al., 1986)
Digestibilidade (%)	26 11,8	(KERR et al., 1986) (YANG, 2005)
Amônia (mg. g SV ⁻¹)	0,73 ± 0,01	(DAHUNSI; ORANUSI; EFEOVBOKHAN, 2017a)
Carbono (%)	50,61 ± 1,41	(FASINA, 2008)
Hidrogênio (%)	6,15 ± 0,19	
Densidade aparente (g cm ⁻³)	0,112 0,54 a 0,61 ***	(ALBRECHT, 1979) (TRABELSI; PAZ; NELSON, 2013)
Porosidade (%)	61,7	(ALBRECHT, 1979)

Tabela 3 (continuação) – Composição química e física da casca de amendoim (*Arachis hypogaea*)

Solubilidade em H ₂ O	0,74	(ALBRECHT, 1979)
Solubilidade em HCl 0.25 M	2,25	
pH em H ₂ O	6,68	(ALBRECHT, 1979)
Capacidade tampão	6,71 ± 0,10	(DAHUNSI; ORANUSI; EFEOVBOKHAN, 2017a)
	6,72	(YANG, 2005)
	12,6	(YANG, 2005)
Valor de aquecimento (MJ. Kg ⁻¹)	19,93 ± 1,10	(FASINA, 2008)
DQO (g DQO. gSV ⁻¹)	120,15 ± 1,01	(DAHUNSI; ORANUSI; EFEOVBOKHAN, 2017a)
C/N taxa	10:1	
Acetato (g DQO g SV ⁻¹)	0,01 a 0,10	

Fonte: Própria autoria

*Fibra neutra, ** Fibra ácida, *** Casca de amendoim em forma de pellets

As cascas de amendoim *in natura* possuem propriedades adsorventes, mas tem-se demonstrado que um tratamento ácido/básico pode ajudar na formação de grupos hidroxila ou grupos amino. Presença de tais grupos aumenta o potencial adsorvente do material. Em um estudo realizado por Wafwoyo, Seo e Marshall (1999), aplicou-se ácido cítrico e fosfórico 6,0 mol.L⁻¹ com o objetivo de melhorar a adsorção de certos metais em cascas de amendoim. Os resultados mostraram que, a adsorção em média foi de 25% para Cd (II), 34 % para o Cu (II), 19% para Ni (II), 31% para o Pb (II) e 22% para Zn (II) nas cascas pré-tratadas quimicamente, enquanto as cascas de amendoim sem tratamento, apresentaram em média de 5,7% de adsorção para tais metais. Por outro lado, GONG (2005) obteve resultados contrários ao aplicar metilação (utilizando HCHO e HCOOH), esterificação (com Metanol e HCl) e acetilação (utilizando acetato anidro). Nenhum desses tratamentos conseguiu incrementar significativamente a adsorção na casca de amendoim. Na Tabela 4, serão sumarizados alguns estudos conduzidos utilizando amendoim e seus derivados como matrizes adsorventes.

Tabela 4 (continuação) - Adsorção de diferentes compostos utilizando como adsorvente produtos derivados do amendoim (*Arachis hypogaea*)

Adsorvente	Quantidade (g.L-1)	Adsorbato	pH	T (°C)	Tempo (min)	Qe (mg. g ⁻¹)	% Remoção	Referência
	2,94	Vermelho básico - 22		20	30	16	89	
	5,56	Cobre (II)	-	-	20	-	75	(JOHNSON et al., 2002)
	5,56	Cobre (II)	-	-	40	-	78	
	5,56	Cobre (II)	-	-	120	-	78	
	5	Cobre (II)	-	-	240	8	-	(BROWN et al., 2000)
	5	Cadmio	-	-	240	6	-	
	5	Zinco	-	-	240	9	-	
	5	Chumbo	-	-	240	30	-	
Casca de amendoim em pellets	5,56	Cobre (II)	-	-	20	-	70	(JOHNSON et al., 2002)
	5,56	Cobre (II)	-	-	40		77	
	5	Cobre (II)	-	-	240	10	-	(BROWN et al., 2000)
	5	Cadmio	-	-	240	6	-	
	5	Zinco	-	-	240	10	-	
	5	Chumbo	-	-	240	30	-	
Casca de amendoim em pellets		Cobre (II)			120		77	(JOHNSON et al., 2002)
Casca de amendoim em pó	5,56	Reativo preto 5	1		120		25.01	(ABDELFATTAH et al., 2016b)
	0,75		2,5		210		7.87	(TANYILDIZI, 2011)
	1		1,5		210		14.98	
	1		1,5		390		32.53	
	1		1		300		44.52	

Tabela 4 (continuação) - Adsorção de diferentes compostos utilizando como adsorvente produtos derivados do amendoim (*Arachis hypogaea*)

Adsorvente	Quantidade (g.L ⁻¹)	Adsorbato	pH	T (°C)	Tempo (min)	qe (mg. g ⁻¹)	% Remoção	Referência
Casca de amendoim com lavado básico e tratamento com ácido fosfórico	1,2		1,5		210		28.4	(ABDELFATTAH et al., 2016b)
	1-5	Cobre (II)	6		360	6.1 - 25	3 - 30	
	1-5	Níquel (II)	6		360	7.9 - 20	10 - 39	
	1-5	Chumbo (II)	6		360	19.7-49.4	25 - 99	
	1-5	Cadmio (II)	6		360	12.3 - 46	23 - 62	
	1-5	Mn+2	6		360	8.8 - 18	9 -44	
	10	Cadmio (II)	3,9- 4,7		1440		26	(WAFWOYO; SEO; MARSHALL, 1999)
	10	Cobre (II)	3,9 -4,7		1440		33	
	10	Níquel (II)	3,9- 4,7		1440		20	
	10	Zinco	3,9-4,7	1440		25		
	10	Chumbo (II)	3,9-4,7	1440		33		

Fonte: Própria autoria

4. MATERIAL E MÉTODOS

Para estudar a aplicação das cascas de amendoim *in natura* e ativadas quimicamente, como potenciais bio-adsorventes, na remoção de compostos tóxicos presentes na fase aquosa da liquefação hidrotermal (PHWW) de *Spirulina* foram delineadas as seguintes etapas experimentais:

(1) Obtenção e caracterização dos bio-adsorventes. Aplicação de tratamento químico ácido-básico para obtenção de BAAA.

(2) Otimização do processo de adsorção, no qual, um desenho experimental composto central rotacional (DCCR) 2^3 foi utilizado, com as seguintes variáveis independentes: temperatura, pH inicial e quantidade de adsorvente. Neste ensaio, as variáveis dependentes foram: remoção e capacidade de adsorção (q_e) tanto de DQO quanto de NH_4^+ .

(3) Por fim, ensaios de determinação de potencial metanogênico foram realizados utilizando-se PHWW sem pré tratamento e pré-tratado por bio-adsorção, utilizando-se três concentrações de substrato (6,5%; 13% e 26%).

O carvão ativado granular (GAC) foi utilizado como padrão em cada uma das etapas mencionadas. Os ensaios foram conduzidos em triplicata.

5.1. Obtenção dos bio-adsorventes

As cascas de amendoim (*Arachis hypogaea*) foram obtidas do mercado local e, com o propósito de retirar impurezas, realizou-se uma primeira lavagem do material com água deionizada. Logo em seguida, para efeito da eliminação do excesso de umidade, as cascas passaram por um processo de secagem em estufa a 105°C por 12 h. Posteriormente, o tamanho de partícula foi reduzido até alcançar os 35 mesh (GEORGIN et al., 2016). O bio-adsorvente obtido foi nomeado como bio-adsorvente de amendoim *in natura* (BAA).

Com o fim de potencializar a capacidade de adsorção do BAA, aplicou-se um tratamento químico ácido-básico. Assim, em um Erlenmeyer de 250 mL, colocou-se 100 g de BAA e agregou-se 200 mL de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, de tal forma que uma proporção 1:2 p/v fosse respeitada. A seguir, a solução contendo o bio-adsorvente e o álcali foi

alocada em mesa incubadora (Tecnal TE-420 LCM 0049) a 25°C com agitação constante de 100 rpm por 60 min. Após tal tratamento, se realizou a filtração da mistura descartando-se a fase líquida. Ao resíduo sólido, resultante da etapa anterior, foi adicionado 200 mL de solução de HCl 0,1 mol. L⁻¹. A solução foi deixada em mesa incubadora a 25°C com agitação constante de 100 rpm por 60 min, para posteriormente ser filtrada. Para a remoção do excesso de NaOH e HCl na superfície do bio-adsorvente, foi realizada uma lavagem com água deionizada. Depois de ativadas, as cascas de amendoim, foram levadas à estufa, onde permaneceram durante 12 h a 105°C (ABDELFATTAH et al., 2016a). O bio-adsorvente dessa forma obtido foi denominado de bio-adsorvente de amendoim ativado (BAAA).

5.2. Caracterização dos bio-adsorventes e GAC

5.2.1. Teor de umidade, cinzas, sólidos totais, fixos e voláteis

Os teores de umidade e cinzas foram quantificados utilizando o método gravimétrico (AOAC, 1990). Os teores de sólidos totais, voláteis e fixos foi calculado de acordo com APHA (1998).

5.2.2. Ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao pH no qual as cargas elétricas positivas e negativas são iguais, ou seja, é a situação na qual a superfície dos adsorventes possui uma carga neutra. Para realização desta análise, em frascos de Erlenmeyer de 250 mL se adicionaram 0,15 g de cada adsorvente e 50 mL de uma solução 0,1 mol.L⁻¹ de NaCl a diferentes valores de pH, variando entre 2 a 12. O ajuste de pH foi realizado com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol. L⁻¹. Os testes foram conduzidos por 48 h com agitação de 100 rpm a 25°C. Logo em seguida, determinou-se o valor de pH final da solução. Os ensaios foram conduzidos em triplicata (LOPEZ-RAMON et al., 1999; NEWCOMBEA; HAYESB; DRIKAS, 1993).

5.2.3. Método Boehm

O método de Boehm foi aplicado para estimar a quantidade de sítios ácidos e básicos (grupos aminas) na superfície dos adsorventes. A estimativa da quantidade de sítios ácidos foi realizada, assumindo que, o NaOH neutraliza os grupos carboxílicos (-

COOH), fenólicos (-OH) e lactônicos (-COOR); o Na₂CO₃ neutraliza grupos carboxílicos e lactônicos e, por sua vez, o NaHCO₃ neutraliza somente grupos carboxílicos (GOERTZEN et al., 2010; ZHAO et al., 2005). Dessa forma, em frascos de 120 ml, foram adicionados 0,25 g de cada adsorvente e 25 mL de cada solução padrão: NaHCO₃ (0,1 M), Na₂CO₃ (0,05 mol. L⁻¹), NaOH (0,1 mol.L⁻¹) e HCl (0,1 mol.L⁻¹) separadamente. Os procedimentos foram realizados em triplicata, com um branco correspondente para cada solução. Os frascos foram selados com tampas de borracha e lacres de alumínio e, com o intuito de evitar o efeito negativo do CO₂ no ensaio, N₂ foi fluxionado no *headspace* de cada frasco, por 3 minutos. As amostras foram mantidas em mesa incubadora (Tecnal TE-420 LCM 0049) por 24 horas a temperatura constante, com agitação de 100 rpm. Posteriormente, com o objetivo de separar os adsorventes suspensos na solução, as amostras foram filtradas a vácuo utilizando filtro de membrana de acetato de celulose com tamanho de poro igual a 0,45 µm. A fase líquida recuperada, do passo anterior, foi utilizada para a determinação dos grupos ácidos ou básicos (BOEHM, 1998).

Para a determinação dos grupos ácidos, o pH das soluções básicas (NaHCO₃, Na₂CO₃ e NaOH) foi abaixado até um valor menor que 2. Para tanto, agregou-se uma solução de HCl 0,1 mol. L⁻¹ em proporção de 1:1 v/v. De acordo com Goertzen et al. (2010), esse procedimento evita a superestimação de valores no momento das titulações, se comparado ao método por titulação direta com HCl. Posteriormente, as soluções foram levadas a aquecimento para eliminação do ácido carbônico formado e, a seguir, resfriadas a temperatura ambiente. Finalmente, as soluções foram tituladas com NaOH 0,1 mol. L⁻¹, usando fenolftaleína como indicador. O ponto da viragem foi até atingir um pH equivalente a 8,20 (FIDEL; LAIRD; THOMPSON, 2013). Os grupos carboxílicos (COOH), lactônicos (COOR) e fenólicos (OH) foram determinados pelas Equações (2), (3) e (4), respectivamente.

$$\text{COOH} = \frac{(V_1 - V_{\text{branco1}})}{m} \times M_{\text{NaOH}} \quad (2)$$

$$\text{COOR} = \left(\frac{(V_2 - V_{\text{branco2}})}{m} \times M_{\text{NaOH}} \right) - \text{COOH} \quad (3)$$

$$\text{OH} = \left(\frac{(V_3 - V_{\text{branco3}})}{m} \times M_{\text{NaOH}} \right) - \text{COOR} \quad (4)$$

Nas Equações 2, 3 e 4, V_1 , V_2 e V_3 são os volumes (mL) gastos de NaOH na titulação dos ensaios com NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH, respectivamente; V_{Branco1} , V_{Branco2} e V_{Branco3} são os volumes (mL) gastos na titulação com NaOH dos ensaios realizados sem adição do adsorvente em solução de NaHCO_3 , Na_2CO_3 e NaOH, respectivamente e m é a massa do adsorvente (g).

Para a determinação dos grupos básicos (Equação 5), as soluções contendo HCl, previamente filtradas, foram diretamente tituladas com NaOH 0,1 mol. L^{-1} usando-se fenolftaleína como indicador. O ponto da viragem foi quando a solução atingiu um pH igual a 8,20 (FIDEL; LAIRD; THOMPSON, 2013).

$$\text{Grupos básicos} = \frac{(V_4 - V_{\text{branco4}})}{m} \times M_{\text{NaOH}} \quad (5)$$

Na Equação 5, V_4 é o volume (mL) gasto na titulação com NaOH 0,1 mol. L^{-1} da amostra em solução de HCl 0,1 M; V_{branco4} é o volume (mL) gasto de NaOH na titulação do ensaio sem adição de bio-adsorvente.

5.2.4. Densidade aparente, de partícula e porosidade

A determinação da densidade aparente (ρ_a) (Equação 6) foi conduzida segundo a normativa da ABNT 12076:1991. Para tanto, as amostras foram secas em estufa a 105°C até peso constante, e resfriadas em dessecador. Em uma proveta de 10 mL, cujo peso foi anotado previamente, foi introduzido o adsorvente seco até alcançar a marca dos 10 mL, o peso foi registrado.

$$\rho_a = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (6)$$

Na Equação 6, ρ_a é a densidade aparente do bio-adsorvente (g/mL); m_1 é o peso da proveta utilizada (g); m_2 é o peso da proveta somada ao peso do adsorvente (g); V volume da proveta (mL).

A densidade de partícula foi determinada segundo a normativa ISO 5016 (1997). Para tanto, utilizou-se um picnômetro, preenchido até um terço do seu volume com a amostra, ao qual acrescentou-se água destilada, previamente fervida, até completar a

metade do volume total. A mistura foi deixada em repouso durante 24 h e então, o picnômetro foi levado à ebulição juntamente com a amostra. Após resfriamento em temperatura ambiente, se agregou água destilada até completar o volume. Preparou-se um ensaio em branco utilizando apenas água destilada.

A porosidade total dos adsorventes (P_t), Eq. (7), foi determinada segundo o protocolo sugerido pela ISO 5016 (1997), onde, foram utilizados os valores da densidade aparente ($D_{aparente}$) e de partícula ($D_{particula}$) (Eq.6)

$$P_t = \frac{(1 - D_{aparente})}{D_{particula}} \times 100 \quad (7)$$

5.2.5. pH e matéria orgânica expressa como DQO em solução

Em um béquer de 50mL, foi adicionado aproximadamente 0,1 g de adsorvente e 10 mL de água deionizada. A mistura foi levada à fervura por até 5 minutos e, posteriormente, as soluções foram esfriadas a temperatura ambiente para, logo em seguida, se adicionarem mais 10 mL de água deionizada. As soluções foram homogeneizadas e posteriormente filtradas (MORENO et al, 2003). Os valores de pH e concentrações de DQO foram medidos diretamente da solução mediante um potenciômetro, previamente calibrado, e mediante o método colorimétrico 5220-D (APHA, 1998), respectivamente.

5.2.6. Espectrometria de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Foram obtidos espectros FTIR das cascas de amendoim in natura (BAA), ativada (BAAA) e do carvão ativado (GAC) antes e após contato com o PHWW através de um espectrofotômetro (Spectrum One Perkin Elmer, Spectrum 2000 FT-IR, USA). Para tanto, foram produzidas pastilhas de KBr, pesando-se 0,003 g de amostra, posteriormente misturada com 1,0 g de brometo de potássio em pó (de grau espectroscópico). A leitura foi realizada com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com 32 escaneamentos (CHOWDHURY; SAHA, 2011).

5.2.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios-X de energia dispersa (EDS)

As micrografias e os gráficos EDS dos adsorventes BAA, BAAA e GAC, antes e após contato com o PHWW foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (Hitachi, TM3000, Japão), no qual, as amostras foram depositadas em uma fita de carbono dupla face para análises.

5.3. Liquefação hidrotermal (HTL) de *Spirulina*

As cepas de *Spirulina* utilizadas neste estudo foram obtidas de [...] e utilizadas como biomassa para o processo da HTL. As mesmas apresentaram um teor de umidade de 8,5%. O processo da liquefação hidrotermal foi conduzido seguindo as recomendações de CHEN et al. (2014). Utilizou-se um reator com capacidade de 7L (Modelo 4851, Parr Instrument, USA) com um volume de trabalho de 4,67 L. O teor de sólidos totais na reação foi de 20% p/v. Nitrogênio foi fluxionado no *headspace* (HS), afim de construir uma pressão inicial de 100 PSI (0,69 MPa). A temperatura de reação foi fixada em 260°C, com taxa de aquecimento de aproximadamente 25°C min⁻¹. O tempo de retenção foi de 60 min, contados a partir do momento que o reator atingiu a temperatura. O processo foi mantido com agitação constante de 100 rpm. Posteriormente, o óleo bruto e a fase aquosa (PHWW) foram separados por filtração. O efluente foi filtrado a vácuo com membrana de acetato de celulose com poro igual a 0,45 µm e, imediatamente, congelado a 4°C para posterior uso.

5.4. Caracterização do efluente da liquefação hidrotermal (PHWW)

A concentração de matéria orgânica expressa como DQO, foi determinada segundo o método colorimétrico 5220-D (APHA, 1998) utilizando um espectrofotômetro (Toledo DR 2800- 1160816). A leitura foi realizada com um comprimento de onda de 620 nm. Os teores de sólidos totais (ST), fixos (STF) e voláteis (STV) foram determinados conforme a metodologia padronizada (EPA, 2001). A fim de quantificar a capacidade de reação do efluente frente a um ácido o a uma base forte, calcularam-se os valores de alcalinidade (RIPLEY; BOYLE; CONVERSE, 1986) e acidez volátil (DILALLO; ALBERTSON, 1961), respectivamente. As concentrações de nitrogênio amoniacal, nitrogênio total, fósforo e fenóis foram determinados conforme o sugerido em APHA (1998). O pH e a condutividade foram mesuradas utilizando-se um pHmetro

digital e um condutivímetro com potenciômetro, previamente calibrado. Os resultados da caracterização encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Características do efluente da liquefação hidrotermal de *Spirulina*

Parâmetro	
pH	8,01 ± 0,5
Condutividade (mS/cm ⁻¹)	35,72
DQO (g/L)	131,59 ± 5,92
Alcalinidade total (g CaCO ₃ /L)	25,41 ± 0,37
Acidez (g/L)	7,29 ± 0,48
Sólidos totais (g/L ⁻¹)	69,06 ± 0,45
Sólidos fixos (g/L ⁻¹)	16,87 ± 0,25
Sólidos voláteis (g/L ⁻¹)	52,19 ± 0,55
Nitrogênio total (g/L ⁻¹)	14,84 ± 1,23
Nitrogênio amoniacal (g/L ⁻¹)	7,69 ± 0,61
Fosforo total (g/L ⁻¹)	
Fósforo solúvel (g/L ⁻¹)	0,34 ± 0,02
Fenóis (g/L ⁻¹)	6,99

Fonte: Própria autoria

5.5. Otimização do processo de adsorção

Para a otimização do processo de adsorção utilizando BAA, BAAA e GAC (padrão) como adsorventes, foi escolhida a metodologia superfície de resposta (RSM) que permite visualizar de forma gráfica a relação de uma variável resposta (Y) e *k* fatores do processo (MONTGOMERY, 2001). Para tanto, foi necessário seguir uma série de passos a fim de encontrar os níveis de cada fator estudado no processo de adsorção, que no nosso caso foram: temperatura (°C), pH e massa de adsorvente (g). Dessa forma, a otimização do processo de adsorção foi realizada seguindo-se as seguintes etapas:

Realizou-se uma *filtragem* de experimento, o qual, atendeu a um desenho fatorial para cada adsorvente, em que, foram escolhidos os níveis mais adequados para mapear

a região próxima do ponto ótimo. O detalhamento e resultados dessa fase encontram-se no Anexo 1.

Escolheu-se um desenho de segundo grau, composto central rotacional (DCCR), tendo em conta que a presença de curvatura foi significativa no passo anterior, e não possível o ajuste dos dados a um modelo linear. Os experimentos foram realizados se encontraram as regiões onde havia presença de pontos ótimos. Verificou-se o ajuste dos dados ao modelo, com base nas tabelas ANOVA, a um nível de confiança de 95%.

Foram obtidos os gráficos das superfícies de resposta e suas respectivas equações polinomiais. Finalmente, foram escolhidos os pontos ótimos mediante as derivadas parciais das equações, procedimento que foi facilitado pela função “dessirability” do pacote estatístico.

5.5.1. Planejamento composto central rotacional (DCCR)

Para cada bio-adsorvente, foi utilizado um arranjo central composto rotacional (DCCR) com 3 fatores ($k=3$), detalhados na Tabela 6, 8 e 10. Os fatores ou variáveis independentes foram: Temperatura (X_1), pH (X_2) e quantidade de adsorvente (X_3). Foram realizados 20 ensaios com 6 pontos centrais e 6 pontos axiais ($\alpha=1,682$) (Tabela 7, 9 e 11). As variáveis de resposta ou dependentes foram: porcentagem de remoção de DQO (R-DQO) [Y_1], capacidade de adsorção de DQO (qe DQO) [Y_2], remoção de nitrogênio amoniacal (R-NH₄⁺) [Y_3].

Todos os ensaios foram conduzidos em triplicatas e em ordem aleatória visando não introduzir erros sistemáticos ao delineamento. Mediante o DCCR foi obtida uma equação polinomial de segundo grau (Eq. (8)) para cada variável dependente, o que facilitou a construção do gráfico da superfície de resposta.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (8)$$

Na Equação 8, β_0 foi uma constante; β_1 , β_2 e β_3 representaram o efeito linear dos parâmetros; β_{11} , β_{22} e β_{33} foram o efeito quadrático dos parâmetros; e β_{12} , β_{13} , e β_{23} , o efeito de interação.

Tabela 6 - Níveis codificados do planejamento DCCR 2³ para o bio-adsorvente de amendoim *in natura* (BAA)

Fatores	-1	0	1	-1,682	+1,682
Temperatura (°C) [X1]	21	23	25	19,73	26,3
pH inicial [X2]	5	7	9	3,73	10,3
Q. adsorvente (%) [X3]	1,25	1,4	1,55	1,15	1,65

Fonte: Própria autoria

Tabela 7- Planejamento central composto rotacional (DCCR) 2³ com variáveis codificadas e decodificadas utilizando bio-adsorvente de amendoim ativado (BAA)

Ensaio	Temperatura (°C) [X1]	pH [X2]	Adsorvente (g) [X3]
1	23 (0)	10,3 (+1,682)	1,4 (0)
2	23 (0)	7 (0)	1,4 (0)
3	23 (0)	7 (0)	1,65 (+1,1682)
4	19,73 (-1,682)	7 (0)	1,4 (0)
5	26,3 (+1,682)	7 (0)	1,4 (0)
6	23 (0)	7 (0)	1,4 (0)
7	23 (0)	7 (0)	1,15 (-1,682)
8	23 (0)	3,73 (-1,682)	1,4 (0)
9	25 (+1)	9 (+1)	1,25 (-1)
10	21 (-1)	5 (-1)	1,25 (-1)
11	25 (+1)	5 (-1)	1,25 (-1)
12	23 (0)	7 (0)	1,4 (0)
13	21 (-1)	9 (+1)	1,25 (-1)
14	25 (+1)	5 (-1)	1,55 (+1)
15	23 (0)	7 (0)	1,4 (0)
16	21 (-1)	9 (+1)	1,55 (+1)
17	21 (-1)	5 (-1)	1,55 (+1)
18	23 (0)	7 (0)	1,4 (0)
19	25 (+1)	9 (+1)	1,55 (+1)
20	23 (0)	7 (0)	1,4 (0)

Fonte: Própria autoria.

Assim, todos os ensaios de adsorção foram conduzidos com um tempo de contato de 4 h e sob agitação constante de 100 rpm. As variáveis temperatura, pH e

quantidade de adsorvente foram selecionadas de acordo com o ensaio DCCR para cada adsorvente (Tabelas 6, 7 e 8). Para tanto, em Erlenmeyers de 150 mL, foram adicionados 50 mL de PHWW previamente filtrado e o adsorvente, ajustaram-se os valores de pH, utilizando soluções de NaOH e HCl 6 mols/L. Posteriormente, os frascos foram colocados e mantidos em mesa incubadora. A determinação das porcentagens de remoção de DQO (R-DQO) e nitrogênio amoniacal (R-NH₄⁺) foram realizadas seguindo o descrito por GHAEDI et al. (2014), utilizando a Eq. (9). As capacidades de adsorção (q_e) tanto de DQO quanto de NH₄⁺ foram determinadas segundo a Eq. (10).

$$\%R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (9)$$

$$q_e = \frac{(C_i - C_f) V}{m} \quad (10)$$

Nas Equações 9 e 10, q_e é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg.g⁻¹); C_i é a concentração inicial de DQO ou nitrogênio amoniacal (mg.L⁻¹); C_f é a concentração final de DQO ou Nitrogênio amoniacal após o processo de adsorção (mg.L⁻¹); V é o volume (L) do efluente utilizado, e m é a massa do adsorvente em estudo (g).

Tabela 8 - Níveis codificados do planejamento DCCR 2³ para o bio-adsorvente de amendoim ativado (BAAA)

Fatores	-1	0	1	-1,682	+1,682
Temperatura (°C) [X1]	30	35	40	26,83	43,17
pH inicial [X2]	2	3	4	1,36	4,63
Q. adsorvente (%) [X3]	0,25	0,38	0,50	0,17	0,58

Fonte: Própria autoria

Tabela 9- Planejamento central composto 2³ com variáveis codificadas e decodificadas utilizando BAAA como bio-adsorvente

Ensaio	Temperatura (°C) [X1]	pH [X2]	Adsorvente (g) [X3]
1	30 (-1)	2 (-1)	0,50 (+1)
2	40 (+1)	4 (+1)	0,50 (+1)
3	30 (-1)	4 (+1)	0,25 (-1)
4	40 (+1)	2 (-1)	0,50 (+1)
5	40 (+1)	2 (-1)	0,25 (-1)
6	35 (0)	3 (0)	0,375 (0)
7	35 (0)	3 (0)	0,375 (0)
8	35 (0)	3 (0)	0,375 (0)
9	30 (-1)	4 (+1)	0,50 (+1)
10	40 (+1)	4 (+1)	0,25 (-1)
11	35 (0)	3 (0)	0,375 (0)
12	30 (-1)	2 (-1)	0,25 (-1)
13	35 (0)	3 (0)	0,58 (+1,682)
14	43,17 (+ 1,682)	3 (0)	0,375 (0)
15	35 (0)	1,36 (-1,682)	0,375 (0)
16	35 (0)	4,63 (+1,682)	0,375 (0)
17	35 (0)	3 (0)	0,375 (0)
18	35 (0)	3 (0)	0,17 (-1,682)
19	26,83 (-1,682)	3 (0)	0,375 (0)
20	35 (0)	3 (0)	0,375 (0)

Fonte: Própria autoria

Tabela 10 - Níveis codificados do planejamento DCCR 2³ para o carvão ativado granular (GAC)

Fatores	-1	0	1	-1,682	+1,682
Temperatura (°C) [X1]	24	23	25	22	31,89
pH inicial [X2]	1,2	1,4	1,8	0,78	2
Q. adsorvente (%) [X3]	0,13	1,4	1,55	0,05	0,45

Fonte: Própria autoria

Tabela 11- Planejamento central composto 2³ com variáveis codificadas e decodificadas utilizando GAC como adsorvente.

Ensaio	Temperatura (°C) [X1]	pH [X2]	Adsorvente (g) [X3]
1	30 (+1)	1,2 (-1)	0,375 (+1)
2	24 (-1)	1,2 (-1)	0,375 (+1)
3	27 (0)	1,4 (0)	0,250 (0)
4	27 (0)	1,4 (0)	0,250(0)
5	27 (0)	1,4 (0)	0,250 (0)
6	24 (-1)	1,8 (+1)	0,125 (-1)
7	30 (+1)	1,2 (-1)	0,375 (+1)
8	27 (0)	1,4 (0)	0,250 (0)
9	30 (+1)	1,8 (+1)	0,125 (-1)
10	24 (-1)	1,2 (-1)	0,375 (+1)
11	30 (+1)	1,8 (0)	0,375 (+1)
12	24 (-1)	1,8(+1)	0,125 (-1)
13	27 (0)	2 (+1,682)	0,250 (0)
14	27 (0)	0,75 (-1,682)	0,250 (0)
15	27 (0)	1,4 (0)	0,046 (-1,682)
16	27 (0)	1,4 (0)	0,250 (0)
17	31,89 (+1,682)	1,4 (0)	0,250 (0)
18	27 (0)	1,4 (0)	0,450 (+1,682)
19	27 (0)	1,4 (0)	0,25 (0)
20	22 (-1.682)	1,4 (0)	0,25 (0)

Fonte: Própria autoria

5.8. Ensaio de determinação do potencial metanogênico (BMP)

O ensaio BMP foi realizado para quantificar a produção de metano em frascos reatores alimentados com PHWW *in natura* e pré-tratada por adsorção. O inóculo ou lodo anaeróbio utilizado neste trabalho foi advindo de um reator do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) utilizado para o tratamento de efluente de matadouro de aves, Avícola Dakar – Tietê, SP. Na Tabela 12, são mostradas as características próprias do lodo.

Tabela 12 - Características do inoculo / lodo anaeróbio utilizado no ensaio BMP

Parâmetros	Unidades	Inoculo
pH	-	7,53 ± 0,294
Sólidos Totais (ST)	g Kg ⁻¹	75,363 ± 0,386
Sólidos Voláteis (STV)	g. Kg ⁻¹	61,108 ± 0,334
AME	Mmol CH ₄ .gSTV ⁻¹	0,09

Fonte: Própria autoria

Com o objetivo de remover compostos biodegradáveis remanescentes no próprio inoculo, este foi submetido a um processo de “desgaseificação”, no qual, o 20 mL de lodo foi acondicionado em frascos reatores de 120 mL e mantido em incubadora (Tecnal TE-420 LCM 0049) a uma temperatura constante (37°C), com velocidade de agitação de 100 rpm por um período de até 7 dias (ANGELIDAKI et al., 2009; WANG; BYRD; BARLAZ, 1994; YOON et al., 2014). Nitrogênio (N₂) foi fluxionado no *head space* do reator para garantir anaerobiose.

Após o processo de desgaseificação, foram utilizadas três taxas de inclusão de PHWW in natura e pré-tratada: 6,5%, 13% e 26%. Nos frascos reatores, sempre foi mantido constante o volume de reação e o *head space*. Foram montados dois ensaios controle, o primeiro denominado de “controle positivo” e outro de “controle negativo”. No controle positivo, adicionou-se meio basal, inóculo e celulose microcristalina como acceptor de elétrons (Tabela 13). No controle negativo, adicionaram-se somente inoculo, médio basal e água destilada.

Tabela 13 – Condições iniciais dos ensaios de BMP

	Inóculo (%) *	Substrato (%) **	Meio basal (%) *	Celulose microcristalina (g)	H ₂ O (%)
Controle positivo	33,3	0	33,33	0,045	33,33
Controle negativo	33,3	0	33,3	-	33,33
6,5%**	33,3	6,5	33,3	--	26,83
13%**	33,3	13	33,3	--	20,33
26%**	33,3	26	33,3	--	7,33

Fonte: Própria autoria

*Os ensaios foram conduzidos em frascos reatores de 120 mL, com um volume reacional de 60 mL.

**O substrato foi previamente tratado por adsorção, utilizando como adsorventes: BAA, BAAA e o carvão ativado granular (GAC)).

O meio basal sintético, contendo micronutrientes e macronutrientes foi preparado conforme o recomendado por (ANGELIDAKI; SANDERS, 2004) (Tabela 14). Finalmente, os frascos reatores foram selados com rolhas de borracha e lacres de alumínio. Para garantir as condições de anaerobiose, foi fluxionado nitrogênio (N₂) no *headspace* por 3 minutos. Os frascos foram mantidos em mesa incubadora (Tecnal TE-420 LCM 0049) a 37°C por 5 semanas. No início e final do ensaio, os valores de pH, DQO (g.L⁻¹) e fenóis foram monitorados.

Tabela 14 - Composição do meio basal sintético anaeróbio para o ensaio BMP

Medio basal sintético	
A	H ₄ Cl, 100; NaCl, 10; MgCl.6H ₂ O,10; CaCl.2H ₂ O,5
B	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O,200
C	Resazurina, 0,5
D	FeCl ₂ .4H ₂ O,2; H ₃ BO ₃ , 0,05; ZnCl ₂ , 0,05; CuCl ₂ .2H ₂ O, 0,038 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O, 0,05; AlCl ₃ , 0,05; CoCl ₂ .6H ₂ O, 0,05; NiCl ₂ .6H ₂ O, 0,092 EDTA, 0,5; HCl (concentrado), 1 mL; NaSeO ₃ .5H ₂ O, 0.1
E	
Vitaminas (mg/L)	Biotina, 2; Ácido fólico, 2; piridoxina, 10; riboflavina, 5; tiamina, 5; cianocobalamina, 0.1; ácido nicotínico, 5; ácido aminobenzóico, 5; ácido lipóico, 5; ácido pantotênico,
Para 974 mL de água destilada: Sol. A, 10 mL; B, 2mL; C,1mL; D,1mL; E, 1 mL	
A mistura foi fluxionado com nitrogênio. E depois, agregou-se cisteína hidrocloreto, 0,5 g; NaHCO ₃ , 2,6 g	

Fonte: Adaptado de Angelidaki e Sanders (2004)

5.8.1. Quantificação do biogás e composição do metano CH₄

A produção de biogás dentro dos frascos reatores foi verificada por transdução de pressão (Datalogger 6N-208), convertendo-se os valores de pressão (PSI) em volume (mL) utilizando-se uma curva padrão. O valor do volume foi posteriormente ajustado a condições padrão (273°K e 1 atm.) (Eq. 19) segundo o recomendado por Stromberg et al. (2014).

$$V_p = \frac{P_{gás}}{P_p} \times \frac{T_p}{T_{gás}} V_{gás} \quad (19)$$

Na Equação 19, V_p é o volume ajustado a temperatura e pressão padrão, $P_{gás}$ é a pressão na qual foi medido o gás, P_p é a pressão padrão, T_p é a temperatura padrão em K, $T_{gás}$ é a temperatura de medição do gás em K e $V_{gás}$ é o volume do gás medido.

A composição do biogás foi determinada em cromatógrafo gasosos (Shimadzu GC- 2014), com detector por ionização de chama (GC-FID), com coluna micro empacotada (Restek) com comprimento de 1 m, 0.25 mm de diâmetro e 0.25 μ m de espessura de filme. A temperatura da coluna foi de 40°C por 4 min. Hélio, ar sintético e hidrogênio foram utilizados como gases de arrastre, com fluxo de 10 mL min⁻¹.

5.9. Análise estatística

Os resultados foram expressos como média e desvio padrão (análise em triplicata). Para a aplicação da análise de variância (ANOVA), primeiro foram testadas as pressuposições pertinentes (distribuição normal dos erros e homogeneidade de variância). O valor de $p < 0,05$ foi considerado como estatisticamente significativo, e quando pertinente foi aplicado o teste Tukey para diferenciação das médias ($p < 0,05$). O gerenciamento dos dados e análises estatísticas foram realizados utilizando-se programa STATISTICA V. 13.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. Caracterização dos adsorventes

A caracterização de novos materiais a serem utilizados como adsorventes é importante, uma vez que, o desempenho dos tais é dependente de fatores como a natureza da matéria prima, o teor de cinzas, a porosidade e a concentração de grupos funcionais presentes na superfície do material (NOURI; HAGHSERESHT; LU, 2002). Dessa forma, na Tabela 15, são apresentados os resultados da caracterização dos bio-adsorventes obtidos a partir das cascas de amendoim (BAA e BAAA) e do carvão ativado granular (GAC), que foi utilizado como padrão.

Tabela 15- Caracterização dos bio-adsorventes obtidos a partir de casca de amendoim in natura (BAA), ativado quimicamente (BAAA) comparados com o carvão ativado granular (GAC)

	GAC	BAA	BAAA
Propriedades Químicas			
Umidade (%)	7,60 ± 0,18 a	6,86 ± 0,17b	2,85 ± 0,10c
Cinzas (%)	4,51 ± 0,79 a	3,23 ± 0,19b	1,55 ± 0,03c
Sólidos totais (%)	92,40 ± 1,78 a	93,14 ± 1,66b	97,15 ± 1,04c
Sólidos totais voláteis (%)	87,88 ± 9,63 a	89,91 ± 2,40b	95,60 ± 0,77c
CRA *(g água. adsorvente ⁻¹)	-	6,15 ± 0,23 a	6,47 ± 0,84a
pH em H ₂ O	8,53 ± 0,05 a	5,46 ± 0,07 b	5,55 ± 0,06 b
pH _{pcz}	7,79 ± 0,15 a	7,06 ± 0,12 b	4,16 ± 0,18 c
DQO em H ₂ O (g.L ⁻¹)	-	0,229 ± 0,05 a	0,085 ± 0,007 b
Grupos Funcionais ácidos (mmol/g)			
-COOR	0,93 ± 0,02 a	0,56 ± 0,04 b	0,42 ± 0,03 c
-OH	1,64 ± 0,06 a	2,06 ± 0,04 b	2,21 ± 0,06 b
-COOH	2,61 ± 0,08 a	3,16 ± 0,04 b	3,23 ± 0,05 b
Grupos funcionais básicos (mmol/g)			
	0,62 ± 0,02 a	0,41 ± 0,05 b	0,85 ± 0,05 c
Propriedades Físicas			
Densidade aparente (g/mL)	0,47 ± 0,01 a	0,35 ± 0,01 b	0,38 ± 0,01 b
Densidade real (g/mL)	0,82 ± 0,01 a	1,18 ± 0,02 b	1,51 ± 0,01 c
Porosidade (%)	52,87 ± 0,80 a	35,06 ± 1,41 b	42,67 ± 2,17 c

Fonte: Própria autoria, Resultados expressos em média ± desvio padrão. Medias seguidas da mesma letra, para cada fila, foram considerados iguais, segundo o teste Tukey para um valor de p ≤ 0,05.

Com a aplicação do tratamento químico o conteúdo de umidade no BAAA foi menor se comparado ao adsorvente de amendoim *in natura* (BAA). Isto indica que, a aplicação de NaOH e HCl pode ter promovido a remoção da hemicelulose (SARI et al., 2017) o qual contribui para que a superfície do material seja menos hidrofílico, apresentando, portanto, resistência à adsorção de água do meio (SREEKALA; THOMAS, 2003).

Outro aspecto importante no processo adsorativo é a densidade, sendo que a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à densidade aparente (SAHU; ACHARYA; MEIKAP, 2009). No presente trabalho, se cumpre o citado anteriormente, dado que, a capacidade de adsorção (q_e) dos adsorventes em estudo seguiram a ordem GAC>BAAA>BAA, concordando com os valores da densidade aparente para cada material em estudo (Tabela 15). Os resultados obtidos com relação à densidade e à porosidade do GAC foram semelhantes aos reportados por Pinto et al. (2012) que obtiveram GAC com uma porosidade de 53.56% e densidade aparente e real de 0,82 e 1,76 g.cm⁻³, respectivamente.

No pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}), a carga total da superfície dos bio-adsorventes equivale a zero, isto é equivalente a afirmar que as concentrações de íons H^+ e OH^- serão iguais (TEXEIRA et al., 2017). Essa análise é importante porque permite inferir o comportamento do adsorvente em solução e, assim, explicar porque a capacidade de adsorção é dependente do pH do adsorvato. Dessa forma, em pH superior ao pH_{pcz} a superfície do bio-adsorvente será carregada negativamente, facilitando a adsorção de cátions. Por outro lado, se o pH da solução for inferior ao pH_{pcz} a superfície será carregada positivamente, quando, ânions serão ativamente adsorvidos. Por outro lado, quando as cargas entre o adsorvato e o adsorvente forem iguais, existe a possibilidade de uma repulsão eletrostática, o que levaria a uma diminuição da capacidade adsorvente do sistema (TOLEDO et al., 2005). Contudo, as interações adsorvente-adsorvato podem ser mais fortes que as forças eletrostáticas que regem o processo adsorativo, o que levaria a desconsiderar a carga da superfície do adsorvente.

Na Figura 8, pode-se visualizar como o valor de pH_{pcz} no bio-adsorvente de amendoim *in natura* varia significativamente ($p<0,05$) com a aplicação do tratamento químico, atingindo um valor de 4,12. Este valor indica que na superfície do BAAA existem majoritariamente grupos ácidos, o que está de acordo com os dados encontrados com a análise de Boehm (determinação dos grupos funcionais do material) (Tabela 12). Por outro lado, o valor de pH_{pcz} do BAA é semelhante ($p>0,05$) ao valor do pH do ponto de carga zero do GAC (Figura 8).

Figura 7 - Gráfico do pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) para os bio-adsorventes de amendoim *in natura* (●), ativado quimicamente (▲) e o GAC (◆)

Fonte: Própria autoria

A celulose contribui para a força mecânica da fibra através das pontes de hidrogênio e de outras ligações (SARI et al., 2017), no entanto, a hemicelulose é a responsável pela adsorção de água em produtos vegetais. Segundo o gráfico FTIR, apresentado na Figura 9, é possível afirmar que houve remoção de hemicelulose da superfície das cascas em função da diminuição da banda em 1257 a 1241 cm^{-1} do

espectro de BAAA, quando comparado com BAA. No entanto, o teor de hemicelulose removido não foi significativo ao ponto de alterar a capacidade de retenção de água (CRA) da BAA e BAAA (Tabela 12).

Os grupos funcionais podem afetar a capacidade de adsorção e podem ser modificados por tratamento térmico e químico (JUNG et al, 2001). As características químicas superficiais dos materiais carbonosos, determinadas pela acidez ou pela basicidade, podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa, em tratamento, existir agentes e soluções oxidantes, permitindo assim, a modificação da natureza e a quantidade de oxigênio na superfície complexa do carbono (RODRIGUEZ-REINOSO, 1998) O NaOH reage com os grupos hidroxila, o que resulta em uma redução de ligações de hidrogênio. Na Figura 9, as bandas entre 3349 e 3321 pertencem aos grupos –OH, o que confirma a presença de grupos ácidos. A aplicação de tratamentos ácidos, o HCl, por exemplo, contribui ao incremento de grupo carboxílicos na superfície do material de modo a potencializar a capacidade de adsorção de íons positivamente carregados (WAFWOYO; SEO; MARSHALL, 1999).

O grupo carbonila (C=O) apresenta banda de adsorção característica na região entre 1100 e 1800 cm^{-1} (RODRIGUES et al., 2006). Mais especificamente, a carbonila pertencente a um grupo COOH, não ionizado, apresenta banda de absorção na região de 1700 a 1750 cm^{-1} (KAPPOR e VIRARAGHAVAN, 1997; DRAKE et al., 1995). Como mostra a Figura 9, grupos carbonila não são observados nas cascas de amendoim *in natura*, mas após o tratamento com NaOH e HCl, essa banda aparece (1737 cm^{-1}) no espectro de BAAA.

As bandas mostradas entre as faixas 2849 e 2927 são pertencentes aos grupo C-H. O pico em 1635 cm^{-1} indica a presença de grupos C=C. A diminuição da banda em 1257 a 1241 cm^{-1} indica uma ligeira remoção de hemicelulose na estrutura das cascas de amendoim tratadas com NaOH e HCl. Mwaikambo e Ansell (2011) reportaram remoção completa de hemicelulose em matérias lignocelulósicos por causa da aplicação de NaOH. Após o tratamento com base existe uma modificação da estrutura a qual é mais detalhada na seguinte reação (Eq.15):

Bandas entre 1000 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} são indicadores da presença de grupos amina =NH (CHOWDURY et al., 2011). Aplicação de tratamentos ácidos como o HCl, favorece a presença de grupos amina em função da degradação de polissacarídeos que constituem a superfície do material lignocelulósico.

Figura 9 – Espectros por FTIR dos bio-adsorventes de cascas de amendoim *in natura* (■), ativado quimicamente (■) e carvão ativado (■)

Fonte: Própria autoria

De acordo com Mwaikambo e Ansell (2002) o tratamento alcalino, neste caso com NaOH, pode levar à formação de nova estrutura de Na-celulose, e a conversão de grupos OH de celulose para grupos ONa, expandindo as dimensões dos poros, aumentando o inchaço do material. A lavagem subsequente com água pode remover os íons Na^+ convertendo a celulose em celulose cristalina mais pura. Contudo, a aplicação de outra solução química nos adsorventes pode reverter o efeito cristalizante do álcali (ARSYAD et al., 2015), o que não necessariamente aconteceu com as cascas de amendoim tratadas quimicamente (BAAA). Na Figura 10c e 10d, observa-se a presença de uma estrutura cristalina, que pode ser devido à remoção de lignina e hemicelulose, já que essas matérias são amorfas (PINTO et al., 2011). Por outro lado, na Figura 10a e 10b a estrutura das cascas de amendoim não apresentam uma forma definida.

Micrografias obtidas da superfície dos bio-adsorventes por MEV são mostradas na Figura 10. Pode-se notar que existe um aumento na porosidade das cascas de amendoim ativadas quimicamente (Figura 10c e 9d), o qual concorda com os resultados de porosidade da Tabela 12. O aumento na porosidade pode ter ocorrido em função da eliminação da substância gordurosa chamada de tilose na superfície das fibras (OBI

REDDY et al., 2012). O carvão ativado possui uma porosidade superior em comparação aos dados reportados para os bio-adsorventes (Tabela 12). Na Figura 10e e 10f, nas micrografias da superfície do GAC, se observa a presença de certos compostos com formas estreladas e esbranquiçadas, que podem ser resíduos do tratamento químico aplicado ao carvão para sua ativação. A análise EDS indicou a presença de silício nessas áreas, o que é característico de materiais arenosos.

Na Figura 11 são apresentados os gráficos de EDS obtidos para os três adsorventes. Na Figura 11b, podemos observar os gráficos EDS mostrando a composição das cascas de amendoim ativadas, em que, uma presença maioritária de silício nos permite inferir que a ativação química com o álcali pode ter favorecido a formação de Na_2SO_3 na superfície das cascas (SCHETTINO et al., 2007), decorrente da reação entre o NaOH e o silício já presente nas cascas de amendoim *in natura* (Figura 11a). A presença de impurezas como ferro e alumínio podem ser derivados do processo de moagem das cascas.

Figura 10 - Microscopias eletrônicas de varredura do bio-adsorvente de amendoim *in natura* (a, b), ativado quimicamente (c, d) e o GAC (e, f)

Fonte: Própria autoria

Figura 11 - Gráficos de espectroscopia de raios-X dispersos em energia (EDS) das cascas de amendoim *in natura* (a), ativadas (b) e o GAC (c)

Fonte: Própria autoria

6.2. Otimização do processo de adsorção

Para a otimização do processo de adsorção, utilizou-se um desenho composto central rotacional (DCCR) com 3 variáveis independentes e 4 variáveis resposta, com o intuito de realizar o mapeamento por regiões ótimas. A sequência de experimentos e os resultados aos fatores estudados quando se utilizou o bio-adsorvente de amendoim *in natura*, ativado e o carvão ativado podem ser observados na Tabela 13, 15 e 17.

Foi considerado um $p \leq 0,05$ como significativo para as variáveis estudadas Temperatura (X1), pH (X2) e a quantidade de adsorvente (X3) e comparar as médias das variáveis resposta em cada nível do fator. Os resultados das análises de variância (ANOVA) são apresentados no Anexo 2.

6.2.1. Bio-adsorvente de amendoim *in natura* (BAA)

Quando se utilizou BAA, os dados obtidos se ajustaram bem ao modelo proposto, com valores de R^2 de 99,78; 99,84; 99,67 e 99,18 (Anexo 2) para a remoção percentual de DQO, capacidade de adsorção de DQO, remoção percentual de NH_4^+ e capacidade de adsorção de NH_4^+ , respectivamente.

Tabela 13 – Matriz de dados para o DCCR para a remoção de nitrogênio amoniacal e DQO utilizando bio-adsorvente de amendoim *in natura* (BAA)

Ensaio	T (C°) [X1]	pH [X2]	Adsorv. (g) [X3]	Remoção de NH_4^+ (%) [Y1]	qe NH_4^+ (mg/g) [Y2]	Remoção de DQO (%) [Y3]	qe DQO (g/g) [Y4]
1	26,26	7	1,4	81.97	273.93	63.5897	4.4837
2	23	7	1,4	81.852	273.71	61.3110	4.4999
3	25	5	1,25	63.799	233.87	64.3094	5.3357
4	23	10,3	1,4	75.401	252.63	61.137	4.7656
5	23	7	1,4	81.852	273.71	61.3110	4.4999
6	23	7	1,65	59.224	176.74	56.824	3.7282
7	23	7	1,4	81.852	273.71	61.3110	4.4999
8	23	7	1,15	67.182	260.73	59.7527	5.3265
9	23	7	1,4	81.852	273.71	61.3110	4.4999
10	23	7	1,4	81.852	273.71	61.3110	4.4999
11	19,73	7	1,4	50.921	170.41	60.6253	4.2991
12	25	9	1,25	81.534	298.52	57.9982	4.8012
13	21	5	1,25	48.881	177.42	60.6633	5.0547
14	21	5	1,55	42.372	132.69	53.628	3.9709
15	21	9	1,55	55.484	172.47	61.527	4.3467
16	25	5	1,55	63.647	196.61	60.725	3.9709
17	23	7	1,4	81.852	273.71	61.3110	4.4999
18	25	9	1,55	78.493	242.47	61.519	4.2911
19	21	9	1,25	64.883	236.00	61.4569	4.8998
20	23	3,73	1,4	50.409	168.01	59.8472	4.6261

Fonte: Própria autoria, T: Temperatura; Adsorv: quantidade de adsorvente (g); qe: capacidade de adsorção

Na Figura 11, se observa o gráfico de Pareto que apresenta de forma ordenada, de maior a menor, as frequências das ocorrências, com $p \leq 0,05$. Neste gráfico, as barras (fatores) que graficamente ultrapassam a linha de significância ($p \leq 0,05$) exercem uma influência estatisticamente favorável sobre o resultado. Na Figura 11a, os termos lineares (L) das variáveis pH e temperatura foram significativos para a remoção de DQO. O valor negativo do coeficiente do pH e positivo no caso da temperatura demonstra que a diminuição no teor de matéria orgânica foi favorecida quando foram utilizados níveis mais baixos de pH e níveis mais altos de temperatura, respectivamente. Este resultado está de acordo com Piccin et al. (2012) os quais sugerem que o processo de adsorção está diretamente ligado à temperatura, uma vez que, uma maior quantidade de sítos ativos está disponível para reter o adsorvato do meio.

Na Figura 11b é possível visualizar que, para a capacidade de adsorção de matéria orgânica, variáveis como quantidade de adsorvente em seu termo linear (L+), pH (L-) e temperatura (L-), influenciam significativamente no resultado. Quanto maior foram as quantidades de adsorvente no meio, maior foi o valor q_e , já os valores negativos do coeficiente em ambas situações, pH e temperatura, mostram que o valor de q_e se vê favorecido quando são empregues níveis mais baixos dessas variáveis. O fato de não se apresentarem termos quadráticos (Q) significativos para remoção de DQO e para o valor de q_e indica a ausência de curvatura e pontos ótimos no modelo (Figura 12ab). Em relação à remoção de NH_4^+ , é possível inferir que parte tenha ocorrido por arrastre de NH_3^+ , o que será comentado posteriormente. As variáveis mais destacadas foram temperatura (L+), pH (L+ e Q-), adsorvente (Q-) e temperatura (Q-). Os coeficientes negativos de algumas variáveis denotam que quando utilizados níveis mais baixos destes (-1) (Tabela 13) a variável resposta se vê incrementada. Por outro lado, a temperatura (L+), pH (L+), adsorvente (L-), pH (Q-), adsorvente (Q-) e temperatura (Q-) foram as mais significativas para a variável resposta capacidade de adsorção de NH_4^+ (mg/g). De acordo com Alshameri et al. (2014) a remoção de nitrogênio amoniacal é dependente de fatores como temperatura, pH, quantidade de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial do NH_4^+ .

A presença de termos quadráticos significa que existe uma curvatura no modelo, assim, a presença de pontos ótimos é evidente (Figura 12cd). Nas Equações 16 e 17, se apresentam os polinômios de segundo grau que permitiram desenhar os gráficos de superfície de resposta para a remoção de DQO (Figura 12a) e capacidade de adsorção de DQO (Figura 12b) com base nas variáveis: temperatura (T), pH e quantidade de adsorvente (MA).

$$\begin{aligned}
 R - DQO = & 55.83769 - 0.41000 T - 2.78239 \text{pH} + 6.38528 QA - 0.165000 T * \text{pH} - \\
 & 1.1833 T * QA - 0.841667 \text{pH} * QA + 0.096318 T^2 + 0.401699 \text{pH}^2 + \\
 & 10.75916 QA^2
 \end{aligned} \tag{16}$$

Figura 12 – Diagrama Pareto para a remoção [Y1] e capacidade de adsorção (q_e) de DQO [] (a, b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando BAA
 Fonte: Própria autoria

$$q_e \text{ DQO} = 10.25415 T - 0.331940 \text{ pH} - 6.08033 \text{ QA} - 0.010000 T * \text{pH} - 0.141667 T * \text{MA} + 0.007177 T^2 + 0.027949 \text{ pH}^2 + 2.37591 \text{ QA}^2 \quad (17)$$

Os polinômios de segundo grau para a remoção e capacidade de adsorção de NH_4^+ são detalhados na Eq. (18) e Eq (19), respectivamente, com base nas variáveis: temperatura (T), pH e a quantidade de adsorvente (QA).

$$R - \text{NH}_4^+ = 1367.87853 + 65.52236 T + 22.92170 \text{pH} + 740.04446 \text{ QA} + 0.447083 T * \text{pH} + 6.99167 T * \text{QA} + 3.15000 \text{pH} * \text{QA} - 1.55188 T^2 - 1.85859 \text{ pH}^2 - 321.38025 \text{ QA}^2 \quad (18)$$

$$q_e \text{ NH}_4^+ = -4566.57735 + 232.39896 T + 7.47930 \text{ pH} + 2307.83648 \text{ MA} + 1.88500 T * \text{pH} + 13.75833 T * \text{QA} + 9.06667 \text{ pH} * \text{QA} - 5.18910 T^2 - 6.21484 \text{ pH}^2 - 957.86166 \text{ MA}^2 - 1.07500 T * \text{pH} * \text{QA} \quad (19)$$

A partir dos gráficos de superfície de resposta (Figura 13) conseguiu-se encontrar um ponto ótimo tanto para a remoção de DQO quanto de NH_4^+ (Tabela 14-17). O modelo priorizou a remoção de nitrogênio amoniacal, em vista que, as cascas de amendoim *in natura* possuem uma alta capacidade de adsorção de este material. Esta priorização é também importante, uma vez que a DQO remanescente no efluente, pode ser eventualmente convertida a metano, enquanto, as elevadas concentrações de nitrogênio amoniacal presentes na PHWW podem ser inibitórias para a digestão anaeróbia do material.

Tabela 14 – Resultados do desenho DCRR otimizado para a remoção de matéria orgânica (DQO) utilizando cascas de amendoim *in natura* (BAA) como adsorvente.

Variável	Mínimo	Ótimo	Máximo
Temperatura (°C)	19.73	23.76	26.26
pH	3.73	8.73	10.30
Adsorvente (g)	1.15	1.47	1.65

Fonte: Própria autoria

Tabela 15 - Resultados do desenho DCCR otimizado para a capacidade de matéria orgânica (qe DQO) utilizando cascas de amendoim in natura (BAA) como adsorvente.

Variável	Mínimo	Ótimo	Máximo
Temperatura (°C)	19.73	21.59	26.26
pH	3.73	13.51	10.30
Adsorvente (g)	1.15	0.89	1.65

Fonte: Própria autoria

Tabela 16 – Resultados do desenho otimizado para a remoção de e nitrogênio ammoniacal (NH₄) utilizando cascas de amendoim in natura (BAA) como adsorvente.

Variável	Mínimo	Ótimo	Máximo
Temperatura (°C)	19.73	24.66	26.26
pH	3.73	8.16	10.30
Adsorvente (g)	1.15	1.38	1.65

Fonte: Própria autoria

Tabela 17 – Resultados do desenho otimizado para a capacidade de adsorção de nitrogênio ammoniacal (NH₄) utilizando cascas de amendoim in natura (BAA) como adsorvente.

Variável	Mínimo	Ótimo	Máximo
Temperatura (°C)	19.73	24.62	26.26
pH	3.73	8.30	10.30
Adsorvente (g)	1.15	1.30	1.65

Figura 13 - Superfície de resposta para a remoção e capacidade de adsorção (q_e) de DQO (a, b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando BAA

Fonte: Própria autoria.

6.2.2. Bio-adsorvente de amendoim ativado (BAAA)

Na Tabela 18, apreciam-se os resultados obtidos para a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal quando utilizando-se BAAA através do desenho composto central (DCC). Foi considerado um $p \leq 0,05$ como significativo para as variáveis como para as respectivas interações delas. A fim de avaliar a importância das variáveis estudadas, Temperatura (X1), pH (X2) e a quantidade de adsorvente (X3), e comparar as médias das variáveis resposta em cada nível do fator foram realizadas análises de variância (ANOVA). Para a variável resposta porcentagem de remoção e capacidade de adsorção de DQO os dados obtidos se ajustaram (R^2) em 81,34% e 97,31%, respectivamente. Por outro lado, o R^2 para a remoção (%) e a capacidade de adsorção de NH_4^+ (mg/g) foi de 84,41 e 91,65, respectivamente. (Anexo 2).

Tabela 18 - Matriz de dados para o DCCR para a remoção de nitrogênio amoniacal e DQO utilizando bio-adsorvente a casca de amendoim ativado (BAAA)

Ensaio	T (C°) [X1]	pH [X2]	Adsorv. (g) [X3]	Remoção de NH_4^+ (%) [Y1]	qe NH_4^+ (mg/g) [Y2]	Remoção de DQO (%) [Y3]	qe DQO (g/g) [Y4]
1	35	3	0,75	39,09	244,16	71,18	9,16
2	40	4	0,5	21,40	200,53	58,19	11,23
3	40	2	0,5	26,03	243,85	61,44	11,86
4	30	2	1	32,96	154,42	61,44	5,93
5	35	1,36	0,75	30,65	191,45	61,03	7,85
6	35	3	0,3417	35,27	483,61	60,63	17,12
7	26,835	3	0,75	28,34	177,01	57,79	7,43
8	40	4	1	21,40	100,27	55,76	5,38
9	43,165	3	0,75	17,93	112,03	51,70	6,65
10	35	3	0,75	39,90	249,21	71,18	9,16
11	30	2	0,5	38,74	362,99	69,15	13,34
12	30	4	1	39,90	186,91	67,12	6,48
13	40	2	1	21,40	100,27	63,06	6,08
14	35	3	1,16	24,87	100,44	63,06	5,25
15	35	3	0,75	38,74	241,99	71,18	9,16
16	35	3	0,75	37,35	233,33	72,00	9,26
17	35	3	0,75	37,58	234,77	71,59	9,21
18	35	4,63	0,75	9,84	61,49	51,29	6,60
19	30	4	0,5	39,90	373,82	63,47	12,25
20	35	3	0,75	38,74	241,99	70,78	9,10

Fonte: Própria autoria, T: Temperatura; Adsorv.: quantidade de adsorvente (g); qe: capacidade de adsorção

Analisando o gráfico de Pareto da Figura 13a, observa-se que os termos quadráticos (Q-) da temperatura e da quantidade de adsorvente possuem um efeito estatisticamente mais destacado no percentual de remoção de DQO ($p \leq 0.05$). A presença de efeitos quadráticos (Q) significativos permite prever a presença de curvatura no gráfico de superfície de resposta para a remoção de DQO e, portanto, a presença de um ponto ótimo. Por outro lado, a quantidade de adsorvente (L-), temperatura (L-), quantidade de adsorvente (Q+) e a interação entre a temperatura e o adsorvente foram as variáveis mais destacadas para capacidade de adsorção de DQO quando se utilizou BAAA como matriz adsorvente. Os coeficientes negativos dos termos das variáveis significativas mostram que quando são utilizados níveis mais baixos (-1) de tais variáveis, o valor de q_e se vê favorecido.

A porcentagem de remoção de NH_4^+ se viu favorecida em sua maioria através do termo linear da temperatura com um coeficiente negativo (L-), o que significa que temperaturas em torno de 30°C são as mais adequadas. O efeito quadrático do pH e da temperatura preveem a presença de curvatura no gráfico de superfície de resposta (Figura 15c). A capacidade de remoção de NH_4^+ é altamente dependente de fatores como a quantidade de adsorvente (L+), temperatura (L-), pH (Q-), temperatura (Q-) e da quantidade de adsorvente (Q+). Os coeficientes positivos dos efeitos das variáveis mostram que quando são utilizados níveis altos (+1), obtêm-se valores de q_e mais altos. A presença de maiores massas de adsorvente no meio de adsorção favorece a capacidade de adsorção (q_e), em vista de que, existe uma maior área de contato com o adsorvato.

Em comparação aos resultados obtidos com BAA, as cascas de amendoim ativadas apresentam uma maior afinidade para a remoção de DQO. Foi possível a obtenção de modelo descrevendo a remoção de DQO (R-DQO), a capacidade de adsorção de matéria orgânica (q_e DQO) em função de parâmetros como a temperatura (T), o pH e a quantidade de adsorvente (QA), os quais estão detalhados nas Equações 20 e 21.

$$\begin{aligned}
 R - DQO = & - 80.31770 + 9.6340 T - 10.99908 \text{ pH} - 132.87675 QA + 0.892000 T * \text{pH} \\
 & + 4.94800 T * QA + 57.59000 \text{ pH} * QA - 0.186239 T^2 - 4.15569 \text{ pH}^2 \\
 & - 34.33177 QA^2 - 1.54100 T * \text{pH} * QA \quad (20)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
qe\ DQO = & +11.60492 + 1.23136\ T - 1.3348\ pH - 59.08147\ QA + 0.108500\ T * pH \\
& + 0.668000\ T * QA + 6.77000\ pH * QA - 0.02489\ T^2 - 0.557038\ pH^2 \\
& + 13.48853\ QA^2 - 0.171000\ T * pH * QA
\end{aligned} \tag{21}$$

Figura 14– Diagrama Pareto para a remoção e capacidade de adsorção (q_e) de DQO (a, b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando BAAA

Fonte: Própria autoria

Os polinômios de segundo grau para a remoção e capacidade de adsorção de NH_4^+ no bio-adsorvente de amendoim ativado são detalhados nas equações 22 e 23, respectivamente, com base nas variáveis temperatura (T), pH e quantidade de adsorvente (QA).

$$R - NH_4^+ = -186.44048 + 11.09923 T + 35.45217 \text{ pH} + 10.92324 QA - 0.318250 T * \text{pH} + 0.11500 T * QA + 5.20500 \text{ pH} * QA - 0.162634 T^2 - 5.08763 pH^2 - 25.82343 QA^2 \quad (22)$$

$$qe NH_4^+ = -342.16626 + 64.31827 T + 239.02402 \text{ pH} - 1594.64479 QA - 2.16600 T * \text{pH} + 15.1640 T * QA + 32.49000 \text{ pH} * QA - 1.10197 T^2 - 33.93094 pH^2 + 393.62549 QA^2 \quad (23)$$

A partir dos gráficos de superfície de resposta (Figura 15) conseguiu-se encontrar uma região ótima tanto para a remoção de DQO quanto de NH_4^+ (Tabela 16) quando BAAA foi utilizado.

Figura 15- Superfície de resposta para a remoção e capacidade de adsorção (q_e) de DQO (a, b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando BAAA

Fonte: Própria autoria

6.2.3. Carvão ativado granular (GAC)

Foi possível a obtenção de modelo para a remoção de DQO que conseguiu prever um 85,27% dos dados, de acordo com R^2 . Por outro lado, para a capacidade de adsorção (q_e) de DQO, o modelo (R^2) se ajustou a 89,03% dos dados. O modelo para a remoção de nitrogênio amoniacal se ajustou em a 90,67%, e 93,18 % para a capacidade de adsorção de NH_4^+ (Anexo 2). Na Tabela 19, se apresentam os resultados do desenho composto central quando se utilizou GAC. Na Figura 9, observa-se o gráfico de Pareto que apresenta os dados padronizados com 95% de confiança ($p \leq 0,05$).

Tabela 19- Matriz de dados para a remoção de nitrogênio amoniacal e DQO utilizando carvão ativado granular (GAC)

Ensaio	Temperatura (C°) [X1]	pH [X2]	Adsorvente (g) [X3]	Remoção de NH_4^+ (%) [Y1]	q_e NH_4	Remoção de DQO (%) [Y2]	q_e
1	30	1,8	0,375	42,21	527,31	70,37	18,11
2	27	1,4	0,25	49,14	920,92	72,00	27,78
3	30	1,2	0,375	44,52	556,19	69,56	17,90
4	30	1,8	0,125	45,67	1711,88	66,72	51,50
5	24	1,8	0,125	44,52	1668,56	69,97	54,00
6	30	1,2	0,125	42,21	1581,92	66,31	51,18
7	27	1,4	0,25	49,03	918,76	72,40	27,94
8	27	2	0,25	59,54	1115,87	69,56	26,84
9	27	1,4	0,25	48,91	916,59	72,40	27,94
10	24	1,8	0,375	63,01	787,24	71,18	18,31
11	27	1,4	0,25	49,72	931,76	73,21	28,25
12	27	1,4	0,046	35,27	3592,37	66,72	139,93
13	27	1,4	0,45	44,52	463,49	73,62	15,78
14	27	1,4	0,25	50,30	942,59	72,81	28,10
15	31,89	1,4	0,25	35,27	661,00	67,12	25,90
16	24	1,2	0,125	44,52	1668,56	74,03	57,14
17	27	1,4	0,25	49,14	920,92	74,43	28,72
18	24	1,2	0,375	47,99	599,51	68,34	17,58
19	27	0,75	0,25	47,99	899,26	64,28	24,81
20	22	1,4	0,25	44,52	834,28	65,50	25,28

Fonte: Própria autoria, T: Temperatura; Adsorv: quantidade de adsorvente (g); q_e : capacidade de adsorção

Analisando o gráfico de Pareto da Figura 16a, observa-se que o termo quadrático da temperatura possuiu um efeito maior sobre a adsorção de DQO do PHWW. O mesmo apresentou um coeficiente negativo, ou seja, que quando níveis mais baixos da temperatura (-1) foram utilizados, a remoção de DQO foi incrementada. O termo quadrático desta variável permitiu prever uma área ótima dentro do gráfico de superfície de resposta.

O termo quadrático (Q-) do pH foi a segunda variável significativa ($p < 0,05$) na remoção de DQO quando se utilizou carvão ativado granular. Da mesma forma, a presença de um coeficiente negativo significa que níveis baixos de pH possuem um impacto positivo na remoção de matéria orgânica, o que já foi observado em efluente da liquefação hidrotermal de dejetos suínos, quando se obteve remoção de matéria orgânica até 53.43%, com pH de 4, através da aplicação de GAC (SAPILLADO et al., 2018).

Além disso, a interação linear (L) das variáveis temperatura e quantidade adsorvente foi estatisticamente significativa para a remoção do teor de matéria orgânica do PHWW. Por último, os termos lineares (L) e quadrático (Q) da quantidade de adsorvente apresentaram significância com um intervalo de confiança de 95%. Na Figura 16b, o termo linear (L) e quadrático (Q) da quantidade de adsorvente foram as que apresentaram maior significância na capacidade de adsorção de DQO quando foi utilizado GAC como adsorvente. Havendo presença de um termo quadrático, se infere a presença de uma região ótima para esta variável. O termo quadrático da temperatura também foi estatisticamente significativo apresentando um coeficiente negativo como na remoção de DQO. Já na Figura 16c, o pH em sua forma linear, foi a variável mais importante na remoção de NH_4^+ apresentando um coeficiente positivo. Tal comportamento já foi observado quando se estudou a remoção de nitrogênio em cascas de amendoim in natura, e será detalhado mais adiante. A variável quantidade de adsorvente foi também significativa, apresentando dessa vez, coeficiente negativo, o qual significa que a remoção de NH_4^+ não se vê favorecida com o aumento de massa de adsorvente no meio. Tal comportamento também foi apreciado na remoção de DQO. Alshameri et al. (2014) reconhecem que baixas taxas de adsorção em função de altas concentrações de adsorvente no meio podem ocorrer uma vez que, com excesso de adsorventes, pode ocorrer diminuição da quantidade de sítios ativos disponíveis, e esses são saturados com o adsorvato.

Figura 16– Diagrama Pareto para a remoção e capacidade de adsorção (q_e) de DQO (a, b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando BAAA.

Fonte: Própria autoria

A capacidade de adsorção de NH_4^+ se viu favorecida por o termo linear e quadrático da quantidade de adsorvente, com coeficientes negativo e positivo, respectivamente. Assim, como base nas variáveis estudadas, temperatura (T), pH e quantidade de adsorvente (QA), foram construídos os seguintes polinômios de segundo grau para a remoção de DQO (Eq. (26)), capacidade de adsorção de DQO (qe DQO), remoção ($R\text{-NH}_4^+$) e capacidade de adsorção de NH_4^+ (qe NH_4^+), apresentados nas Equações de 24 a 27, respectivamente.

$$\begin{aligned} R - DQO = & -75.34573 + 9.66036 T + 42.56885 \text{ pH} - 114.06485 \text{ MA} + 0.338889 T \\ & * \text{ pH} + 3.79333 T * \text{ MA} + 24.33333 \text{ pH} * \text{ MA} - 0.209412 T^2 \\ & - 18.54494 \text{ pH}^2 - 33.27973 \text{ MA}^2 \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} qe \text{ DQO} = & -90.19773 + 14.35232 T + 71.54618 \text{ pH} - 808.19921 \text{ MA} + 0.408333 T \\ & * \text{ pH} + 2.86000 T * \text{ MA} + 12.53333 \text{ pH} * \text{ MA} - 0.293665 T^2 \\ & - 28.44336 \text{ pH}^2 + 1013.47073 \text{ MA}^2 \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} R - \text{NH}_4^+ = & -246.01248 + 20.62023 T - 17.10521 \text{ pH} + 272.67083 \text{ MA} - 1.92639 T \\ & * \text{ pH} - 7.70333 T * \text{ MA} + 30.83333 \text{ pH} * \text{ MA} - 0.311208 T^2 \\ & + 23.36575 \text{ pH}^2 - 179.25556 \text{ MA}^2 \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} qe \text{ NH}_4^+ = & -782.91680 + 438.54936 T - 2097.73595 \text{ pH} - 30424.97152 \text{ MA} \\ & + 84.23472 T * \text{ pH} + 490.97333 T * \text{ MA} + 10493.40000 \text{ pH} * \text{ MA} \\ & - 10.34838 T - 13.75622 \text{ pH}^2 + 23008.98854 \text{ MA}^2 \end{aligned} \quad (27)$$

Tabela 20 – Resultados Desenho otimizado para a remoção de DQO e nitrogênio amoniacal utilizando GAC

	Mínimo	Ótimo	Máximo
Temperatura	22,0	27,73	31.89
pH	0.75	1,61	2.0
Adsorvente	0.12	0,84	1.13

Figura 17 - Superfície de resposta para a remoção e capacidade de adsorção (q_e) de DQO (a, b) e nitrogênio amoniacal (c, d) utilizando GAC

Fonte: Própria autoria

6.3. Comparativo do potencial dos bio-adsorventes

Com a obtenção das regiões ótimas para cada adsorvente apresentadas na Tabela 21, foi possível construir a Tabela 22, que mostra de forma resumida os resultados alcançados, no ponto ótimo, para cada variável dependente. Após o processo de otimização, a quantidade requerida do bio-adsorvente de amendoim ativado é semelhante à requerida para o GAC, e o pH do meio para ambos o processo é ácido.

As remoções de fenol também foram acompanhadas nas condições ótimas obtidas uma vez que este é um importante inibidor dos processos de digestão anaeróbia, apresentando-se como limitante da atividade metanogênica (BORGES et al., 2009).

Tabela 21 – Parâmetros ótimos de adsorção utilizando bio-adsorvente de amendoim in natura (BAA) e ativado quimicamente (BAA) e carvão ativado granular (GAC)

	Temperatura (°C)	pH	Quantidade de adsorvente (g)
BAA	23,17	8,17	1,41
BAAA	32,45	2,71	0,98
GAC	27,73	1,61	0,84

Fonte: Própria autoria

A aplicação de tratamento ácido-básico para a modificação da superfície dos adsorventes tem sido empregada, em alguns casos com grande sucesso, com finalidade de se aumentar a capacidade de adsorção desses materiais (MELO, D. Q. et al., 2016). Para este estudo, a aplicação de NaOH-HCl como meio de ativação das cascas de amendoim perfilou-se como efetiva para o incremento da remoção de DQO e a capacidade de adsorção (q_e). Na superfície das cascas de amendoim ativadas existiu a predominância de grupos ácidos, os quais em pH menor que o PCZ (4,12) tornam o adsorvente carregado positivamente, favorecendo a adsorção de compostos com carga

negativa, como é o caso da matéria orgânica. O mesmo acontece com o carvão ativado, que apresentou maior percentual de remoção de DQO do que de NH_4^+ .

Tabela 22 – Valores de remoção de DQO, NH_4^+ e fenóis quando utilizado os parâmetros otimizados para cada adsorvente

	Remoção de DQO (%) Qe DQO (mg/g)		Remoção de NH_4^+ (%) Qe NH_4^+ (mg/g)		Remoção de fenóis (%)
BAA	56,90± 0,79 ^a	2662.35 ± 82,17 ^a	65,57 ± 1,03 ^a	179,85± 2,47 ^a	28,66 ± 1,14 ^a
BAAA	73,28± 1,39 ^b	4676.40 ± 34,54 ^b	21,93 ± 0,25 ^b	86,53 ± 1,43 ^b	20,44 ± 0,65 ^b
GAC	78,58± 1,00 ^c	5001.38 ± 95,68 ^c	48,24 ± 1,56 ^c	264,53 ± 1,37 ^c	36,03 ± 1,87 ^c

Fonte: Própria autoria. Resultados expressos em média ± desvio padrão. Medias seguidas da mesma letra, para cada coluna, foram considerados iguais, segundo o teste Tukey para um valor de $p < 0,05$.

As cascas de amendoim in natura apresentaram maior afinidade por NH_4^+ , devido a superfície do bio-adsorvente estar carregada negativamente, facilitando a adsorção de cátions como o NH_4^+ . O valor de pH utilizado para o processo de adsorção permite a inferência de que parte da remoção de nitrogênio amoniacal podem ter ocorrido devido ao arraste de NH_3^+ . Emerson (1975) assegura que 8,22% do nitrogênio amoniacal total está em forma de NH_3 para uma temperatura de 23°C e um pH de 8,2; valores que foram utilizados no ponto otimizado para este bio-adsorvente.

Na figura 18, se apresenta o gráfico FTIR dos adsorventes após o processo de adsorção. Mostra-se uma ausência nas bandas em 1700, o que permite a inferência de que os grupos COOH foram saturados com o excesso de adsorvato presentes no meio de reação.

Figura 18- Espectros por FTIR dos bio-adsorventes de amendoim *in natura* (■), ativado quimicamente (■) e carvão ativado granular (■) após o processo de adsorção

Fonte: Própria autoria

Na figura 19 se apresentam as microscopias de varredura obtidas após o processo de adsorção nas quais se uma expansão dos poros de BAA devido à capacidade de inchamento das fibras presentes (hemicelulose), verificadas por análise FTIR antes da adsorção, comentadas previamente na figura 9.

Figura 19 - Microscopias eletrônicas de varredura dos bio-adsorventes de amendoim *in natura* (a, b), ativado quimicamente (c, d) e o GAC (e, f) após o processo de adsorção

Fonte: Própria autoria

Na figura 20, pode-se observar que após o processo de adsorção, a presença de silício na superfície de BAA, BAAA e GAC diminuiu consideravelmente e, por outro lado, compostos que não estavam presentes inicialmente são mostrados, a saber: Cl^- e Na^+ . A presença das cascas de amendoim ativadas, em meio ácido como aquele utilizado nos ensaios de adsorção, favoreceu a adsorção de compostos com cargas negativas como é o caso do ânion Cl^- . Houve também a presença de fósforo na superfície.

Figura 20 - Espectroscopia de raios-X dispersos em energia (EDS) das cascas de amendoim in natura (a), ativado (b) e o GAC (c)

Fonte: Própria autoria

6.4. Ensaios de biodegradabilidade anaeróbia (BA)

O efluente da liquefação hidrotermal de Spirulina foi, primeiramente, pré-tratado por adsorção, utilizando-se bio-adsorvente de amendoim *in natura* e ativado quimicamente e carvão ativado granular. Posteriormente os efluentes pré-tratados ou não foram adicionados aos frascos reatores para a determinação de sua biodegradabilidade anaeróbia. As características iniciais dos meios líquidos dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia são apresentadas na Tabela 23, na qual é possível verificar a variação dos valores da concentração de DQO, NH_4^+ e fenóis em função da taxa de inclusão de substrato nos ensaios e dos pré-tratamentos utilizados.

Na Tabela 23, é possível verificar que as menores concentrações iniciais de matéria orgânica, expressas como DQO, foram observadas quando o GAC foi utilizado como adsorvente, todavia as concentrações de amônia se mostraram semelhantes, quando se comparam os ensaios onde se utilizaram GAC e BAA.

Na Figura 21, pode-se observar que a aplicação de bio-adsorvente de amendoim *in natura* (BAA) e ativado (BAAA) promoveu maiores eficiências de remoção de matéria orgânica durante a digestão anaeróbia, em comparação aos dados obtidos quando o GAC foi utilizado. Tal comportamento pode ser devido à suplementação involuntária, com elementos traços, do efluente pré-tratado com o Fe presente nos bio-adsorventes. Nas Figuras 9 e 20, anteriormente apresentadas, pode-se observar a diminuição considerável de Fe na superfície dos bio-adsorventes após contato com o PHWW, o que nos leva a pensar que o metal possa ter sido liberado no meio líquido. De acordo com Espinosa et al. (1995) e Zhang et al. (2015) a suplementação com elementos traços como o Fe e Ni favorecem a remoção de DQO e a produção de metano. Essa teoria é pertinente, uma vez que, a superfície do GAC não apresentava presença de Fe e após o ensaio de biodegradabilidade a produção de metano não foi a mais alta, como será apresentado a seguir.

Tabela 23 - Parâmetros iniciais dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia do PHWW tratado com bio-adsorvente de amendoim in natura (BAA), ativado (BAAA) e carvão ativado granular (GAC)

Condição	Parâmetros			
	pH	DQO (g/L)	NH ₄ ⁺ (g/L)	Fenóis (g/L)
BAA 6,5%	7,56 ± 0,06 ^a	5,99 ± 0,43 ^a	0,50 ± 0,06 ^a	0,27 ± 0,01 ^a
BAA 13%	7,61 ± 0,02 ^a	13,31 ± 0,53 ^b	0,81 ± 0,08 ^b	0,47 ± 0,01 ^b
BAA 26%	7,53 ± 0,06 ^a	20,18 ± 0,48 ^c	1,46 ± 0,08 ^c	0,87 ± 0,02 ^c
BAAA 6,5%	7,65 ± 0,05 ^a	5,30 ± 0,22 ^a	0,62 ± 0,04 ^d	0,35 ± 0,02 ^d
BAAA 13%	7,74 ± 0,07 ^a	10,17 ± 0,28 ^d	1,11 ± 0,04 ^f	0,54 ± 0,06 ^f
BAAA 26%	7,76 ± 0,15 ^a	18,07 ± 0,44 ^c	2,0 ± 0,08 ^g	1,06 ± 0,04 ^g
GAC 6,5%	7,73 ± 0,05 ^a	4,86 ± 0,56 ^a	0,49 ± 0,08 ^a	0,20 ± 0,02 ^h
GAC 13%	7,54 ± 0,08 ^a	10,32 ± 0,11 ^b	0,81 ± 0,08 ^b	0,38 ± 0,01 ⁱ
GAC 26%	7,47 ± 0,05 ^a	15,48 ± 0,12 ^e	1,35 ± 0,08 ^h	0,77 ± 0,04 ^j
PHWW 6,5%	7,43 ± 0,05 ^a	9,12 ± 0,08 ^f	0,70 ± 0,08 ⁱ	0,41 ± 0,01 ^k
PHWW 13%	7,55 ± 0,06 ^a	16,07 ± 0,35 ^d	1,35 ± 0,08 ^h	0,78 ± 0,01 ^j
PHWW 26%	7,53 ± 0,04 ^a	29,44 ± 0,47 ^g	2,55 ± 0,08 ^j	1,41 ± 0,02 ^l
Controle positivo	7,76 ± 0,05 ^a	0,55 ± 0,03 ^h	-	0,013 ± 0,00 ⁿ
Controle negativo	7,62 ± 0,07 ^a	0,41 ± 0,01 ⁱ	-	0,026 ± 0,00 ^m

Fonte: Própria autoria. Resultados expressos em média ± desvio padrão. Medias seguidas da mesma letra, para cada coluna, foram considerados iguais, segundo o teste Tukey para um valor de $p \leq 0,05$.

Na Figura 22 se apresentam os valores iniciais e finais de fenóis presentes no meio. A condição com taxa de inclusão de 6,5% de substrato pré-tratado com BAA foi a que apresentou as maiores taxas de remoção de composto. Em todas as condições, todavia, as concentrações iniciais ficaram superiores a 10 mg. mL⁻¹, os quais de acordo com Espinosa et al. (1995), podem ser tóxicos aos microrganismos anaeróbios, principalmente os não aclimatados. Dadas as levadas concentrações de fenóis nos ensaios realizados, as conversões obtidas são dignas de nota. Existem 2 vias de conversão dos fenóis durante a digestão anaeróbia: a primeira via sugere a sintetização

do fenol em ácido capróico e finalmente em acetato. A segunda via indica a conversão do fenol em acetato através da via 4-hidroxibenzoato e benzoyl-CoA (FANG et al., 2006; LEVÉN et al., 2012). A sintetização de acetato, a partir dos fenóis presentes na PHWW, pode parcialmente explicar as produções metanogênicas observadas uma vez que o acetato é o substrato utilizado pelas arqueias acetoclásticas para geração de metano (TCHOBANOGLIOUS, BURTON e STENSEL, 20003; HATTORI, 2008). O metano produzido por essa via, pode chegar a ser 60 a 70% do total de produção (CHERNICHARO, 2007).

Figura 21 – Concentrações de DQO inicial (■) e final (■) dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia do PHWW pré-tratado com BAA, BAAA e GAC

Fonte: Própria autoria

Figura 22 – Concentrações de Fenóis inicial (■) e final (■) dos ensaios de biodegradabilidade anaeróbia do PHWW pré-tratado com BAA, BAAA e GAC

Fonte: Própria autoria

Nas figuras de 23 a 25, se apresentam os valores das produções de metano mensuradas ao longo dos 35 dias de duração do ensaio. Na Figura 23 é possível claramente verificar o efeito da utilização dos adsorventes. Todas as produções metanogênicas acumuladas obtidas, com a utilização de pré-tratamento, foram maiores que as observadas no ensaio cujo efluente não passou pelo do processo adsorativo.

Na Figura 24, pode-se perceber que quando a taxa de inclusão de substrato aumenta para 13%, maiores produções acumuladas de metano são observadas para os ensaios cujos efluentes foram tratados com cascas de amendoim ativadas, seguidas pelas registradas quando o pré-tratamento foi realizado com GAC, e posteriormente para os valores observados nos ensaios nos quais o bio-adsorvente foi a casca de amendoim. Assim, é possível afirmar que a vantagem da ativação química dos adsorventes é presente quando a toxicidade no meio aumenta. Verifica-se, todavia que o efeito tóxico da PHWW não foi totalmente superado pela utilização dos adsorventes, uma vez que a única condição que manteve as produções com o aumento da concentração foi a que recebeu efluente pré-tratado por BAAA. Tal manutenção de produção implicou, todavia

na diminuição do fator de conversão de substrato em produto, cujos valores podem ser verificados na Tabela 23.

Na Figura 25, verifica-se que todas as produções finais observadas diminuíram quando a taxa de inclusão de efluente passou a 26%. Neste caso, inclusive, a produção metanogênica verificada nos ensaios que digeriram efluente pré-tratado com BAA, foi a menor registrada, permitindo a inferência de que as cascas sem tratamento podem ter liberado algum componente no meio que apresentou toxicidade quando presente nas concentrações resultantes da taxa de inclusão aumentada.

A Tabela 24 apresenta os valores finais das concentrações dos substratos monitorados durante o ensaio, os fatores de conversão de substrato em produto ($Y_{\frac{P}{S}}$) e os valores das produções líquidas de metano, calculadas a partir da subtração da produção total obtida nos ensaios de controle negativo. Foi possível verificar que baixas inclusões de substrato, como 6,5%, contribuíram para maiores produções líquidas de metano e maiores valores de $Y_{\frac{P}{S}}$. Quando a taxa de inclusão de substrato foi aumentada para 13%, verificou-se manutenção dos valores de produção para os ensaios com efluentes pré tratados com GAC e BAAA, este último apresentando inclusive tendência de aumento). Diminuição de 87% foi verificada nos ensaios com efluente pré-tratado por BAA. Todos os valores de $Y_{\frac{P}{S}}$, diminuíram, todavia os menos afetados com o aumento de inclusão foram os ensaios que receberam efluentes pré-tratado com GAC e BAAA, sendo o último o menos afetado.

Figura 23 - Produção de CH₄ acumulado nos ensaios de biodegradabilidade com 6,5% substrato em forma de PHWW in natura (■) e pré-tratado com GAC (●), BAA (▲), BAAA (▼)

Fonte: Própria autoria

Figura 24- Produção de CH₄ acumulado nos ensaios de biodegradabilidade com 13% substrato em forma de PHWW in natura (■) e pré-tratado com GAC (●), BAA (▲) BAAA (▼),

Fonte: Própria autoria

Figura 25- Produção de CH₄ acumulado nos ensaios de biodegradabilidade com 26% substrato em forma de PHWW in natura (■) e pré-tratado com GAC (●), BAA (▲), BAA (▼)

Fonte: Própria autoria

Os gráficos de EDS apresentados na Figura 20 mostram que houve aumento de Cl⁻ na superfície do BAAA e do GAC, levando à inferência de que a aplicação desses adsorventes, no meio líquido, teria promovido a remoção de tal ânion do meio. Essa pressuposição é aceitável, uma vez que a remoção de íons por esses adsorventes foi favorecida pois, suas superfícies estavam carregadas positivamente, em função de suas condições ótimas de adsorção e os valores de seus PCZ, como explicado com anterioridade. De fato, esse ânion aparece na superfície dos adsorventes somente após a adsorção, o que pode ser comprovado examinando-se a Figura 9, e não ocorre com BAA. Segundo Ross et al. (2010), efluentes advindo da liquefação hidrotermal de Spirulina apresentam altas concentrações de Cl⁻, que podem ser inibitórios ao consórcio anaeróbico a partir de certas concentrações. Assim, é possível sugerir que o pré-tratamento com BAAA e com GAC promoveu a remoção de Cl⁻, o que pode explicar os

melhores resultados em relação à produção metanogênica e os fatores de conversão observados.

Quando, a taxa de inclusão foi de 26%, não foi possível o cálculo da produção líquida, pois as produções totais quantificadas foram inferiores aos valores registrados nos ensaios controle negativo. Para todos os ensaios onde efluente foi adicionado sem pré-tratamento, a produção total foi também inferior ao controle negativo. Tal fato evidencia novamente o benefício do pré tratamento por adsorção.

Os menores valores de concentração de matéria orgânica ao final dos ensaios foram registrados naqueles alimentados com efluente pré-tratado com BAAA, para todas as taxas de inclusão testadas. Este resultado evidencia mais uma vez a vantagem da ativação química das cascas de amendoim. O mesmo não acontece com as concentrações de fenóis, porém, em todos os ensaios se verificam concentrações elevadas do composto.

Tabela 24– Valores de principais substratos e produtos ao final dos ensaios de BMP, produção líquida acumulada de metano e fator de conversão de substrato em produto.

Condição	Parâmetros				
	pH	DQO (g/L)	Fenóis (g/L)	Produção líquida (mmol CH ₄)	Y_p (mmol CH ₄ ·gDQO ⁻¹)
BAA 6,5%	7,84	2,90 ± 0,05	0,11 ± 0,082	2,72±1,30	11,76±5,6
BAA 13%	7,86	8,64 ± 0,13	0,24 ± 0,001	0,36±0,20	0,77±0,43
BAA 26%	7,84	16,09 ± 0,35	0,41± 0,005	ic	nc
BAAA 6,5%	7,86	2,44 ± 0,05	0,16 ± 0,001	2,28±0,29	10,34±1,30
BAAA 13%	7,94	6,20 ± 0,08	0,28 ± 0,001	2,37±0,46	5,37±1,04
BAAA 26%	7,9	13,70 ± 0,17	0,73 ± 0,003	ic	nc
GAC 6,5%	7,88	3,28 ± 0,07	0,14 ± 0,001	1,45±0,061	7,81±3,26
GAC 13%	7,92	8,39 ± 0,28	0,18 ±0,001	1,18±0,47	3,21±1,26
GAC 26%	7,86	14,01 ± 0,31	0,44 ± 0,002	ic	nc
PHWW 6,5%	7,84	7,26 ± 0,06	0,31 ± 0,001	ic	nc
PHWW 13%	7,9	13,63 ± 0,07	0,68 ± 0,002	ic	nc
PHWW 26%	7,81	24,09 ± 0,15	1,26 ± 0,006	ic	nc

ic: inferior ao controle negativo

nc: não calculada

Fonte: Própria autoria

7. CONCLUSÕES

Percebeu-se que a aplicação de bio-adsorventes como tratamento do efluente de liquefação hidrotermal de Spirulina, se perfila como uma boa alternativa para a diminuição da carga orgânica e o potencial tóxico.

Após o processo de otimização da adsorção, se observou que o bio-adsorvente de amendoim in natura possuía uma tendência a remover nitrogênio amoniacal, já o bio-adsorvente de amendoim ativado possui maior capacidade de remoção de matéria orgânica ao igual que o padrão, carvão ativado granular.

Maiores produções de metano foram observadas quando adsorventes foram utilizados como pré-tratamentos. As maiores produções líquidas foram verificadas para os ensaios onde utilizou pré-tratamento com cascas de amendoim ativadas quimicamente, e conseqüentemente, as menores concentrações de DQO foram também verificadas ao final desses ensaios.

REFERENCIAS

- ABDELFATTAH, I. et al. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 6, p. 176–183, 2016a.
- ABDELFATTAH, I. et al. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 6, p. 176–183, dez. 2016b.
- ALBRECHT, W. . Peanut hulls: Their properties and potential uses. **Agricultural Reviews and Manuals, Science and Education Administration, U.S. Department of Agriculture, Southern Series**, v. 1, p. 5, 1979.
- ALI, I.; ASIM, M.; KHAN, T. A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 113, p. 170–183, dez. 2012.
- ALLEN, S. J. et al. Mass Transfer Processes in the Adsorption of Basic Dyes by Peanut Hulls. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 6, p. 1942–1949, mar. 2005.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle Diffusion of a Basic Dye During Adsorption onto Sphagnum Peat. **Environmental Pollution**, v. 56, p. 39–50, 1989.
- ANGELIDAKI, I. et al. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. **Water Science & Technology**, v. 59, n. 5, p. 927, mar. 2009.
- ANGELIDAKI, I. et al. Biomethanation and Its Potential. **Methods in Enzymology**, v. 494, p. 327–351, 2011.
- ANGELIDAKI, I.; SANDERS, W. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. **Reviews in Environmental Science and Bio-technology**, v. 3, n. 1, p. 117–129, 2004.
- AOAC. **Official Methods of Analysis**. 15th. ed. Virginia, USA: Association Official Analytical Chemists - AOAC, 1990.
- APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** Washington, D.C.American Public Health Association, , 1998.
- AQUINO, S. F. DE; CHERNICHARO, C. A. L. Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbios sob estresse: causas e estratégias de controle. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 152–161, jun. 2005.
- ARSYAD, M. et al. The morphology of coconut fiber surface under chemical treatment. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, n. 1, p. 169–177, mar. 2015.
- ARYA, S. S.; SALVE, A. R.; CHAUHAN, S. Peanuts as functional food: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 31–41, 19 jan. 2016.
- BAI, X. et al. Hydrothermal catalytic processing of pretreated algal oil: A catalyst screening study. **Fuel**, v. 120, p. 141–149, mar. 2014.

- BERMÚDEZ-PENABAD, N.; KENNES, C.; VEIGA, M. C. Anaerobic digestion of tuna waste for the production of volatile fatty acids. **Waste Management**, jun. 2017.
- BILLER, P. et al. Effect of hydrothermal liquefaction aqueous phase recycling on bio-crude yields and composition. **Bioresource Technology**, v. 220, p. 190–199, nov. 2016.
- BROWN, P. et al. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. **Advances in Environmental Research**, v. 4, 2000.
- ÇEÇEN, F.; AKTAS, O. **Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag, 2012.
- CHEN, H. et al. Biogas production from hydrothermal liquefaction wastewater (HTLWW): Focusing on the microbial communities as revealed by high-throughput sequencing of full-length 16S rRNA genes. **Water Research**, v. 106, p. 98–107, dez. 2016.
- CHEN, W.-T. et al. Co-liquefaction of swine manure and mixed-culture algal biomass from a wastewater treatment system to produce bio-crude oil. **Applied Energy**, v. 128, p. 209–216, set. 2014.
- CHEN, Y. et al. Thermochemical conversion of low-lipid microalgae for the production of liquid fuels: challenges and opportunities. **RSC Adv.**, v. 5, n. 24, p. 18673–18701, 2015.
- CHERNICHARO, C. A. DE L. **Anaerobic Reactors**. London: International Water Association, 2007.
- DAHUNSI, S. O.; ORANUSI, S.; EFEOVBOKHAN, V. E. Optimization of pretreatment, process performance, mass and energy balance in the anaerobic digestion of *Arachis hypogaea* (Peanut) hull. **Energy Conversion and Management**, v. 139, p. 260–275, maio 2017a.
- DAHUNSI, S. O.; ORANUSI, S.; EFEOVBOKHAN, V. E. Pretreatment optimization, process control, mass and energy balances and economics of anaerobic co-digestion of *Arachis hypogaea* (Peanut) hull and poultry manure. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 454–464, out. 2017b.
- DIEKERT, G.; WOHLFARTH, G. Metabolism of homoacetogens. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 66, p. 209–221, 1994.
- DILALLO, R.; ALBERTSON, O. Volatile acids by direct titration. **Water Pollut Control Fed**, v. 33, n. 4, p. 356–365, 1961.
- DUAN, P.; SAVAGE, P. E. Catalytic treatment of crude algal bio-oil in supercritical water: optimization studies. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 4, p. 1447, 2011.
- EBOIBI, B. E. et al. Effect of operating conditions on yield and quality of biocrude during hydrothermal liquefaction of halophytic microalga *Tetraselmis* sp. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 20–29, out. 2014.
- EDZWALD, J. Adsorption of organic compounds by activated carbon. In: MC GRAW-HILL (Ed.). **Water Quality and Treatment: A handbook on drinking water**. Sixth ed. New York, NY: AccessEngineering, 2010.
- EPA. **Total, fixed, and volatile solids in water, solids and biosolids** Washington, DC Water Resource Center, Environmental Protection Agency, , 2001.
- FAGBOHUNGBE, M. O. et al. The challenges of anaerobic digestion and the role of

biochar in optimizing anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 61, p. 236–249, mar. 2017.

FAO. **Biogas technology: A training manual for extension** Kathmandu Food and agriculture organization of the United Nations, , 1996. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/008/ae897e/ae897e00.HTM>>

FAO. **FAOSTAT: Crops- Groundnuts**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em: 9 nov. 2017.

FASINA, O. O. Physical properties of peanut hull pellets. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 5, p. 1259–1266, mar. 2008.

FIDEL, R. B.; LAIRD, D. A.; THOMPSON, M. L. Evaluation of Modified Boehm Titration Methods for Use with Biochars. **Journal of Environment Quality**, v. 42, n. 6, p. 1771, 2013.

GAMA, M. H. **AMENDOIM** São Paulo Companhia Nacional de Abastecimento, , 2017. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/83e31b69fc4c1f45a1cee5eb53797f41..pdf>>. Acesso em: 7 nov. 2017

GEORGIN, J. et al. Preparation of activated carbon from peanut shell by conventional pyrolysis and microwave irradiation-pyrolysis to remove organic dyes from aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 266–275, mar. 2016.

GHAEDI, M. et al. Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2317–2324, jul. 2014.

GOERTZEN, S. L. et al. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂expulsion and endpoint determination. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1252–1261, 2010.

GONG, R. et al. Effect of chemical modification on dye adsorption capacity of peanut hull. **Dyes and Pigments**, v. 67, n. 3, p. 175–181, dez. 2005.

HAN, Y. et al. Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size. **Chemosphere**, v. 145, p. 336–341, fev. 2016.

HATTORI, S. Syntrophic Acetate-Oxidizing Microbes in Methanogenic Environments. **Microbes and Environments**, v. 23, n. 2, p. 118–127, 2008.

HOBBS, S. R. et al. Enhancing anaerobic digestion of food waste through biochemical methane potential assays at different substrate: inoculum ratios. **Waste Management**, jun. 2017.

ISO 5016:1997. **Shaped insulating refractory products- Determination of bulk density and true porosity** ISO/TC 33, , 1997.

JENA, U. et al. Evaluation of microalgae cultivation using recovered aqueous co-product from thermochemical liquefaction of algal biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 3380–3387, fev. 2011.

JHA, P.; SCHMIDT, S. Reappraisal of chemical interference in anaerobic digestion

processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 954–971, ago. 2017.

JOHNSON, P. D. et al. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste Management**, p. 471–480, 2002.

KALAMARAS, S. D.; KOTSOPOULOS, T. A. Anaerobic co-digestion of cattle manure and alternative crops for the substitution of maize in South Europe. **Bioresource Technology**, v. 172, p. 68–75, nov. 2014.

KANDYLIS, P. et al. Acidogenesis of cellulosic hydrolysates for new generation biofuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 91, p. 210–216, ago. 2016.

KAPDI, S. S. et al. Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. **Renewable Energy**, p. 1–8, 2014.

KERR, T. J. et al. Chemical composition and in-vitro digestibility of thermochemically treated peanut hulls. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 37, n. 7, p. 632–636, 1986.

KUMAR, G. et al. A review of thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuels: chemistry and processes. **Green Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 44–67, 2017.

LAY, J.-J.; LI, Y.-Y.; NOIKE, T. Mathematical model for methane production from landfill bioreactor. **Journal of Environmental Engineering**, v. 124, n. 8, p. 730–736, 1998.

LESMANA, S. O. et al. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n. 1, p. 19–41, abr. 2009.

LETCHER, T. Biomass. In: LETCHER, T. (Ed.). **Future Energy**. 2nd. ed. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 151–170.

LIU, J. et al. Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption performance. **Bioresource Technology**, out. 2017.

LIU, Y.; WHITMAN, W. B. Metabolic, Phylogenetic, and Ecological Diversity of the Methanogenic Archaea. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 1125, n. 1, p. 171–189, 26 mar. 2008.

LOPEZ-RAMON, M. V et al. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, v. 37, p. 1215–1221, 1999.

LÓPEZ BARREIRO, D. et al. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, p. 113–127, jun. 2013.

LU, H. et al. Crystallization techniques in wastewater treatment: An overview of applications. **Chemosphere**, v. 173, p. 474–484, abr. 2017.

MARA, D.; HORAN, N. **Handbook of Water and Wastewater Microbiology**. Londo: Elsevier, 2003.

MARCILLA, A. et al. A review of thermochemical conversion of microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 11–19, nov. 2013.

MINOWA, T.; SAWAYAMA, S. A novel microalgal system for energy production with

nitrogen cycling. **Fuel**, v. 78, n. 10, p. 1213–1215, 1999.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 1–19, 15 ago. 2010.

MÜLLER, V. Energy conservation in acetogenic bacteria. **Applied and environmental microbiology**, v. 69, n. 11, p. 6345–53, nov. 2003.

NAUTIYAL, P. C. **Groundnut: post-harvest operations**. [s.l.] Food and Agriculture Organization - FAO, 2002. Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/inpho/docs/Post_Harvest_Compendium_-_Groundnut.pdf>. Acesso em: 9 nov. 2017.

NEWCOMBEA, G.; HAYESB, R.; DRIKAS, M. Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics'. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 78, p. 65–71, 1993.

NIE, Y. Q. et al. Acetate production by a coupled syntrophic acetogenesis with homoacetogenesis process: Effect of sludge inoculum concentration. **Environmental Technology**, v. 30, n. 2, p. 141–150, 2009.

OBI REDDY, K. et al. Mechanical and physical characterization of sodium hydroxide treated Borassus fruit fibers. **Journal of Forestry Research**, v. 23, n. 4, p. 667–674, 14 dez. 2012.

PALATSI, J. et al. Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 20, p. 4588–4596, out. 2009.

PALATSI, J. et al. Influence of adsorption and anaerobic granular sludge characteristics on long chain fatty acids inhibition process. **Water Research**, v. 46, n. 16, p. 5268–5278, out. 2012.

PATEL, B. et al. A review on hydrothermal pre-treatment technologies and environmental profiles of algal biomass processing. **Bioresource Technology**, v. 199, p. 288–299, jan. 2016.

PETRUY, R. **Anaerobic Treatment of protein, lipid and carbohydrate containing wastewaters using the EGSB technology**. Wageningen, Netherlands: Thesis Wageningen Agricultural University, 1999.

RAGSDALE, S. W.; PIERCE, E. Acetogenesis and the Wood–Ljungdahl pathway of CO₂ fixation. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics**, v. 1784, n. 12, p. 1873–1898, dez. 2008.

RAN, X. et al. Nitrogen and phosphorous adsorption from post-hydrothermal liquefaction wastewater using three types of zeolites. **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, v. 8, n. 5, p. 86–95, 2015.

REN, N.; WANG, B.; HUANG, J. C. Ethanol-type fermentation from carbohydrate in high rate acidogenic reactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 54, n. 5, p. 428–433, 1997.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved Alkalimetric Monitoring for Anaerobic Digestion of High-Strength Wastes. **Source Journal (Water Pollution**

Control Federation), v. 58, n. 5, p. 406–411, 1986.

RITTMANN, B. E.; MCCARTY, P. L. **Environmental Biotechnology**. Boston: McGraw-Hill, Inc, 2001.

ROSENDAHL, L. A. **Direct thermochemical liquefaction for energy applications**. Cambridge: Elsevier, 2018.

ROSS, A. B. et al. Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids. **Fuel**, v. 89, n. 9, p. 2234–2243, set. 2010.

ROUSSIS, S. G.; CRANFORD, R.; SYTKOVETSKIY, N. Thermal treatment of crude algae oils prepared under hydrothermal extraction conditions. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 8, p. 5294–5299, 2012.

ROZUMOVÁ, L. et al. Magnetically modified peanut husks as an effective sorbent of heavy metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 549–555, mar. 2016.

SAHU, J. N.; ACHARYA, J.; MEIKAP, B. C. Response surface modeling and optimization of chromium(VI) removal from aqueous solution using Tamarind wood activated carbon in batch process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 818–825, dez. 2009.

SANGHI, R.; VERMA, P. Decolorisation of aqueous dye solutions by low-cost adsorbents: A review. **Coloration Technology**, v. 129, n. 2, p. 85–108, 2013.

SAPILLADO, G. et al. **Can GAC Pre-treatment Improve The Anaerobic Digestion Of Post-hydrothermal Liquefaction Wastewater?** "MedellinXIII Latin American Workshop and Symposium on Anaerobic Digestion (DAALXIII)", , 2018.

SARI, N. H. et al. The Effect of Sodium Hydroxide on Chemical and Mechanical Properties of Corn Husk Fiber. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, n. 6, p. 3037–3042, 2017.

SOUZA, G. et al. **Sustainable Bionergy Latin America and Africa** Sao Paulo, 2017.

SREEKALA, M. S.; THOMAS, S. Effect of fibre surface modification on water-sorption characteristics of oil palm fibres. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 6, p. 861–869, 2003.

STRÖMBERG, S.; NISTOR, M.; LIU, J. Towards eliminating systematic errors caused by the experimental conditions in Biochemical Methane Potential (BMP) tests. **Waste Management**, v. 34, n. 11, p. 1939–1948, nov. 2014.

TAMBONE, F. et al. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 12, p. 3140–3142, jun. 2009.

TANYILDIZI, M. Ş. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 3, p. 1234–1240, abr. 2011.

TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.; STENSEL, D. **Wastewater Engineering**. 4th. ed. New, York: McGraw-Hill, Inc, 2003.

THAUER, R. K.; JUNGEMANN, K.; DECKER, K. Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. **Bacteriological reviews**, v. 41, n. 1, p. 100–180, 1977.

TOMMASO, G. et al. Chemical characterization and anaerobic biodegradability of hydrothermal liquefaction aqueous products from mixed-culture wastewater algae. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 139–146, fev. 2015.

TOOR, S. S.; ROSENDAHL, L.; RUDOLF, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. **Energy**, v. 36, n. 5, p. 2328–2342, maio 2011.

TRABELSI, S.; PAZ, A. M.; NELSON, S. O. Microwave dielectric method for the rapid, non-destructive determination of bulk density and moisture content of peanut hull pellets. **Biosystems Engineering**, v. 115, n. 3, p. 332–338, jul. 2013.

TSAPEKOS, P.; KOUGIAS, P. G.; ANGELIDAKI, I. Biogas production from ensiled meadow grass; effect of mechanical pretreatments and rapid determination of substrate biodegradability via physicochemical methods. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 329–335, abr. 2015.

VALDEZ-VAZQUEZ, I.; POGGI-VARALDO, H. M. Hydrogen production by fermentative consortia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 5, p. 1000–1013, jun. 2009.

VALDEZ, P. J. et al. Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions. **Biomass and Bioenergy**, v. 46, p. 317–331, nov. 2012.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4017–4029, out. 2007.

WAFWOYO, W.; SEO, C. W.; MARSHALL, W. E. Utilization of peanut shells as adsorbents for selected metals. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 74, n. 11, p. 1117–1121, nov. 1999.

WANG, Y.-S.; BYRD, C. S.; BARLAZ, M. A. Anaerobic biodegradability of cellulose and hemicellulose in excavated refuse samples using a biochemical methane potential assay. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 13, p. 147–153, 1994.

WIESNER, M. R.; BOTTERO, J.-Y. Nanomaterials as Adsorbents. In: MCGRAW-HILL, I. (Ed.). **Environmental Nanotechnology :Applications and Impacts of Nanomaterials**. Second ed. New York, NY: AccessEngineering, 2007.

XU, D.; SAVAGE, P. E. Supercritical water upgrading of water-insoluble and water-soluble biocrudes from hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* microalgae. **The Journal of Supercritical Fluids**, n. June, p. 1–7, jul. 2017.

XU, W. et al. Optimization of organic pollutants removal from soil eluent by activated carbon derived from peanut shells using response surface methodology. **Vacuum**, v. 141, p. 307–315, jul. 2017.

YANG, C. Soybean milk residue ensiled with peanut hulls: fermentation acids, cell wall composition, and silage utilization by mixed ruminal microorganisms. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 12, p. 1419–1424, ago. 2005.

YANG, L. et al. Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production. **Biomass and Bioenergy**, v. 86, p. 191–198, mar. 2016.

YE, R. et al. Homoacetogenesis: A potentially underappreciated carbon pathway in peatlands. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 68, p. 385–391, jan. 2014.

YOON, Y.-M. et al. Effects of Substrate to Inoculum Ratio on the Biochemical Methane Potential of Piggery Slaughterhouse Wastes. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences**, v. 27, n. 4, p. 600–607, 1 abr. 2014.

YU, L. et al. **Two-stage anaerobic digestion systems wherein one the stages comprises a two-phase system**United States of America (USA)Cochrane, Karen, , 2017. Disponível em: <<http://www.freepatentsonline.com/9567611.html>>

ZHAO, N. et al. Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI). **Chemical Engineering Journal**, v. 115, n. 1–2, p. 133–138, dez. 2005.

ZONTA, Z. et al. Modelling inhibitory effects of long chain fatty acids in the anaerobic digestion process. **Water Research**, v. 47, n. 3, p. 1369–1380, mar. 2013.

ZWIETERING, M. H. et al. Modeling of the Bacterial Growth Curve. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 56, n. 6, p. 1875–1881, 1990.

ANEXO 1

Anexo1.1- Resultados do desenho fatorial 2^3 para a otimização do pré-tratamento do efluente da liquefação hidrotermal de *Spirulina*

Fonte: Própria autoria

Anexo 1.2.-Gráfico de efeitos principais para a % de remoção de nitrogênio amoniacal (a) e DQO (b) utilizando GAC

Fonte: Própria autoria

Anexo 1.3.-Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a % remoção de nitrogênio amoniacal (a) e DQO (b) utilizando BAA

Fonte: Própria autoria

Anexo 1.4.-Gráfico de efeitos principais para a % de remoção de nitrogênio amoniacal (a) e DQO (b) utilizando BAA

Fonte: Própria autoria

Anexo 1.5.- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a % remoção de nitrogênio amoniacal (a) e DQO (b) utilizando BAAA

Fonte: Própria autoria

Anexo 1.6.-Gráfico de efeitos principais para a % de remoção de nitrogênio amoniacal (a) e DQO (b) utilizando BAAA

Fonte: Própria autoria

ANEXO 2

Anexo 2.1. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para remoção de nitrogênio amoniacal utilizando bio-adsorvente de amendoim in natura (BAA)

ANOVA; Var.:NH42; R-sqr=0.998.; Adj:1. (BAA214) 3 factors, 1 Blocks, 60 Runs; MS Residual=.0007648 DV: NH42					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	3595.01	1	3595.008	4700444	0.000.1
Temperatura(Q)	1309.52	1	1309.516	1712182	0.00004
(2)pH (L)	2390.26	1	2390.261	3125247	0.00
pH (Q)	1990.55	1	1990.550	2602628	0.00
(3)Adsorv.(L)	231.81	1	231.809	303088	0.00
Adsorv.(Q)	1894.14	1	1894.138	2476570	0.00
1L by 2L	4.51	1	4.509	5896	0.00
1L by 3L	60.62	1	60.621	79262	0.00
2L by 3L	12.53	1	12.525	16376	0.00
Error	0.04	50	0.001		
Total SS	10760.79	59			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.2. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para a capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal (qe) utilizando bio-adsorvente de amendoim in natura (BAA)

ANOVA; Var.:qeNH42; R-sqr=0.997.; Adj:1. (BAA214) 3 factors, 1 Blocks, 60 Runs; MS Residual=.0085366 DV: qeNH42					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	39955.5	1	39955.52	4680509	0.00
Temperatura(Q)	14655.9	1	14655.87	1716832	0.00
(2)pH (L)	27394.7	1	27394.69	3209096	0.00
pH (Q)	22283.9	1	22283.93	2610406	0.00
(3)Adsorv.(L)	25818.1	1	25818.15	3024415	0.00
Adsorv.(Q)	16450.5	1	16450.48	1927059	0.00
1L by 2L	55.4	1	55.43	6493	0.00
1L by 3L	83.8	1	83.85	9822	0.00
2L by 3L	529.9	1	529.93	62078	0.00
Error	0.4	50	0.01		
Total SS	139736.4	59			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.3. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para remoção de matéria orgânica (DQO) utilizando bio-adsorvente de amendoim in natura (BAA)

ANOVA; Var.:DQO2; R-sqr=1.; Adj:1. (BAA214) 3 factors, 1 Blocks, 60 Runs; MS Residual=.0000203 DV: DQO2					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	33.0793	1	33.07927	1631964	0.00
Temperatura(Q)	3.6079	1	3.60795	177998	0.00
(2)pH (L)	6.3309	1	6.33088	312334	0.00
pH (Q)	3.6809	1	3.68086	181595	0.00
(3)Adsorv.(L)	31.3860	1	31.38600	1548426	0.00
Adsorv.(Q)	49.7533	1	49.75327	2454575	0.00
1L by 2L	75.7180	1	75.71799	3735542	0.00
1L by 3L	17.8620	1	17.86197	881219	0.00
2L by 3L	75.7180	1	75.71800	3735543	0.00
Error	0.0010	50	0.00002		
Total SS	298.1273	59			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.4. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para a capacidade de adsorção de matéria orgânica (DQO) utilizando bio-adsorvente de amendoim in natura (BAA)

ANOVA; Var.:qe DQO2; R-sqr=.98942; Adj:.98751 (Spreadsheet3_(Recovered)) 3 factors, 1 Blocks, 60 Runs; MS Residual=.0020634 DV: qe DQO2					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	0.041122	1	0.041122	19.929	0.000046
Temperatura(Q)	0.037714	1	0.037714	18.278	0.000086
(2)pH (L)	0.011719	1	0.011719	5.680	0.021005
pH (Q)	0.272977	1	0.272977	132.296	0.000000
(3)Adsorv.(L)	8.440796	1	8.440796	4090.748	0.000000
Adsorv.(Q)	0.015190	1	0.015190	7.361	0.009116
1L by 2L	0.071013	1	0.071013	34.416	0.000000
1L by 3L	0.021250	1	0.021250	10.298	0.002326
2L by 3L	0.719688	1	0.719688	348.789	0.000000
Error	0.103169	50	0.002063		
Total SS	9.747424	59			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.5. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para remoção de matéria orgânica (DQO) utilizando bio-adsorvente de amendoim ativado (BAAA)

ANOVA; Var.:R-DQO; R-sqr=.91344; Adj.:.84553 (BAAA) 3 factors, 1 Blocks, 20 Runs; MS Residual=1.491445 DV: R-DQO					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	3.9390	1	31.9390	2.14148	0.174074
Temperatura(Q)	38.8698	1	388.8698	26.07335	0.000460
(2)pH (L)	0.03225	1	0.3225	0.02163	0.886009
pH (Q)	3.8996	1	31.8996	2.13884	0.174316
(3)Adsorv.(L)	0.01895	1	0.1895	0.01271	0.912473
Adsorv.(Q)	13.2111	1	130.2111	8.73053	0.014417
1L by 2L	4.5489	1	44.5489	2.98696	0.114632
1L by 3L	6.1962	1	61.1962	4.10315	0.070317
2L by 3L	1.4303	1	10.4303	0.69934	0.422538
Error	14.91445	10	14.9145		
Total SS	79.94374	19			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.6. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para A capacidade de adsorção de matéria orgânica (DQO) utilizando bio-adsorvente de amendoim ativado (BAAA)

ANOVA; Var.:Qe; R-sqr=.97314; Adj.:.94896 (BAAA) 3 factors, 1 Blocks, 20 Runs; MS Residual=.3370209 DV: Qe					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	6.3937	1	6.3937	18.9713	0.001431
Temperatura(Q)	0.8107	1	0.8107	2.4055	0.151953
(2)pH (L)	0.1245	1	0.1245	0.3693	0.556937
pH (Q)	0.3441	1	0.3441	1.0210	0.336108
(3)Adsorv.(L)	105.7661	1	105.7661	313.8265	0.000000
Adsorv.(Q)	5.9861	1	5.9861	17.7619	0.001787
1L by 2L	0.0729	1	0.0729	0.2164	0.651776
1L by 3L	2.2995	1	2.2995	6.8230	0.025947
2L by 3L	0.0012	1	0.0012	0.0036	0.953620
Error	3.3702	10	0.3370		
Total SS	125.4659	19			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.7. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para remoção de nitrogênio amoniacal utilizando bio-adsorvente de amendoim ativado (BAAA)

ANOVA; Var.:RNH4; R-sqr=.9441; Adj.:70379 (BAAA) 3 factors, 1 Blocks, 20 Runs; MS Residual=1.419493 DV: RNH4					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	617.3815	1	617.3815	43.49310	0.000061
Temperatura(Q)	0.93576	1	9.3576	0.65922	0.435737
(2)pH (L)	4.0951	1	42.0951	2.96550	0.115787
pH (Q)	2.3095	1	2.3095	0.16270	0.695173
(3)Adsorv.(L)	6.2264	1	61.2264	4.31326	0.064539
Adsorv.(Q)	0.2021	1	2.2021	0.15513	0.701944
1L by 2L	2.0482	1	24.0482	1.69414	0.222242
1L by 3L	0.6680	1	0.6680	0.04706	0.832623
2L by 3L	1.6881	1	10.6881	0.75295	0.405885
Error	14.9493	10	1.41949		
Total SS	910.5204	19			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.8. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para a capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal (qe) utilizando bio-adsorvente de amendoim ativado(BAAA)

ANOVA; Var.:qe nh4; R-sqr=.9847; Adj.:84129 (BAAA) 3 factors, 1 Blocks, 20 Runs; MS Residual=1708.997 DV: qe nh4					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	21815.9	1	21815.9	12.76531	0.005072
Temperatura(Q)	10522.4	1	10522.4	6.15708	0.032468
(2)pH (L)	3436.5	1	3436.5	2.01084	0.186580
pH (Q)	16117.3	1	16117.3	9.43088	0.011821
(3)Adsorv.(L)	120284.2	1	120284.2	70.38296	0.000008
Adsorv.(Q)	9690.5	1	9690.5	5.67030	0.038531
1L by 2L	938.4	1	938.4	0.54908	0.475733
1L by 3L	2873.8	1	2873.8	1.68157	0.223839
2L by 3L	527.8	1	527.8	0.30886	0.590597
Error	17090.0	10	1709.0		
Total SS	204597.7	19			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.9. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para remoção de matéria orgânica (DQO) utilizando carvão ativado (GAC)

ANOVA; Var.:R DQO; R-sqr=.9583; Adj:.8248 (gac2) 3 factors, 1 Blocks, 40 Runs; MS Residual=2.592637 DV: R DQO					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	9.6214	1	9.6214	3.71105	0.063574
Temperatura(Q)	123.0615	1	123.0615	47.46577	0.000000
(2)pH (L)	1.3489	1	1.3489	0.52027	0.476309
pH (Q)	106.8931	1	106.8931	41.22949	0.000000
(3)Adsorv (L)	31.4469	1	31.4469	12.12932	0.001546
Adsorv (Q)	13.6513	1	13.6513	5.26542	0.028925
1L by 2L	0.0752	1	0.0752	0.02901	0.865907
1L by 3L	32.3056	1	32.3056	12.46051	0.001364
2L by 3L	6.9803	1	6.9803	2.69234	0.111276
Error	77.7791	30	2.5926		
Total SS	367.4100	39			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.10. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para capacidade de adsorção de matéria orgânica (DQO) utilizando carvão ativado (GAC)

ANOVA; Var.:qe DQO; R-sqr=.99612; Adj:.86496 (gac2) 3 factors, 1 Blocks, 40 Runs; MS Residual=10.3052 DV: qe DQO					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	42.73	1	42.73	0.4176	0.523031
Temperatura(Q)	735.50	1	735.50	7.1893	0.011804
(2)pH (L)	4.21	1	4.21	0.0411	0.840642
pH (Q)	227.21	1	227.21	2.2209	0.146593
(3)Adsorv (L)	15696.19	1	15696.19	153.4252	0.000000
Adsorv (Q)	7303.06	1	7303.06	71.3850	0.000000
1L by 2L	0.13	1	0.13	0.0012	0.972164
1L by 3L	2.79	1	.279	0.0273	0.869872
2L by 3L	176.48	1	17.48	1.7251	0.199000
Error	3069.16	30	10.31		
Total SS	29546.08	39			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.11. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para remoção de nitrogênio amoniacal utilizando carvão ativado (GAC)

ANOVA; Var.:R nh4; R-sqr=.98389; Adj.:84906 (gac2) 3 factors, 1 Blocks, 40 Runs; MS Residual=6.225853 DV: R nh4					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	283.343	1	283.3428	45.51067	0.000000
Temperatura(Q)	232.002	1	232.0016	37.26423	0.000001
(2)pH (L)	300.010	1	300.0099	48.18776	0.000000
pH (Q)	81.877	1	81.8769	13.15111	0.001054
(3)Adsorv (L)	203.565	1	203.5645	32.69665	0.000003
Adsorv (Q)	227.545	1	227.5448	36.54838	0.000001
1L by 2L	48.032	1	48.0319	7.71491	0.009351
1L by 3L	133.601	1	133.6010	21.45907	0.000066
2L by 3L	19.670	1	19.6700	3.15941	0.085631
Error	186.776	30	6.2259		
Total SS	1608.631	39			

Fonte: Própria autoria

Anexo 2.12. – Tabela ANOVA para desenho central composto rotacional (DCCR) para capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal (qe) utilizando carvão ativado (GAC)

ANOVA; Var.:qe nh4; R-sqr=.92587; Adj.:90364 (GAC) 3 factors, 1 Blocks, 40 Runs; MS Residual=4.609416 DV: qe nh4					
	SS	df	MS	F	p
(1)Temperatura(L)	6.5403	1	65403	1.4189	0.242924
Temperatura(Q)	2.90734	1	290734	6.3074	0.017639
(2)pH (L)	3.4175	1	34175	0.7414	0.396037
pH (Q)	3.72	1	372	0.0081	0.929004
(3)Adsorv (L)	1.2067659	1	12067659	261.8045	0.000000
Adsorv (Q)	3.580126	1	3580126	77.6698	0.000000
1L by 2L	1.232	1	1232	0.0267	0.871240
1L by 3L	1.6891	1	16891	0.3664	0.549502
2L by 3L	5.7190	1	57190	1.2407	0.274178
Error	13.82825	30	4.6094		
Total SS	18654836	39			

Fonte: Própria autoria