



UNIVERSIDADE  
FEDERAL DO CEARÁ

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

VICENTE DE OLIVEIRA SOUSA NETO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA CASCA DO COCO BRUTO (*Cocos nucifera*) PARA REMOÇÃO DE Cu(II) DE EFLUENTE SINTÉTICO E INDUSTRIAL: ESTUDO DE ISOTERMA DE ADSORÇÃO, CINÉTICA E COLUNA DE LEITO FIXO.**

Fortaleza

2012

**Modificação química da casca de coco bruto (*Cocos nucifera*) para a remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo.**

Tese defendida e aprovada em 31 de outubro de 2012, pela banca examinadora constituída pelos professores:

---

**Professor Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento- Orientador**  
**Universidade Federal do Ceará- UFC**

---

**Professor Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire- Co-orientador**  
**Universidade Federal do Ceará- UFC**

---

**Professor Dr. Ronaldo Stefanutti**  
**Universidade Federal do Ceará- UFC**

---

**Professor Dr. Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães**  
**Universidade Estadual do Ceará- UECE**

---

**Professor Dr. Francisco Wagner de Sousa**  
**Instituto federal Tecnológico IFET – Crateús**

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela meu bom senso e tudo que tem feito;

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento pela orientação, incentivos, por todo o conhecimento transmitido e pelo companheirismo surgido ao longo dos anos.

Aos amigos André Gadelha, Nonato, Cláudio, Diego, Wagner, Talles, Juliene, Maxwell pela ajuda e companheirismo no desenvolvimento desse trabalho.

A FUNCAP pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Parque de Desenvolvimento Tecnológico (PADETEC), em especial a Tecia Vieira por ceder gentilmente alguns reagentes para modificação química de alguns adsorbentes deste trabalho.

Ao meu co-orientador Paulo de Tarso pela grande amizade, companheirismo e incentivo.

Ao Professor Marcos pelas sugestões pela amizade e por nos ceder um espaço no laboratório para o desenvolvimento deste trabalho. A técnica Joana pela sua dedicação e amizade no Laboratório de Filmes fino.

Ao Prof. Stefanutti e Prof Emmanuel por aceitarem está na banca examinadora

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e a Embrapa Agroindústria Tropical-CE, pela concessão do aparelho para a realização das micrografias eletrônica por varredura-MEV e a concessão do material que viabilizaram a execução deste trabalho.

Aos colegas do laboratório de análise traços (LAT) e do CEMPES, pelo apoio e momentos de convivência e descontração.

À minha esposa e meu filho João Vítor por fazerem parte da minha vida, pelo otimismo, companheirismo.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) por todo o apoio e pela agradável convivência durante todo curso.

A minha estimada UECE

## RESUMO

Os metais pesados são conhecidos por serem altamente tóxicos em baixíssimas concentrações na água. Sendo assim, numerosos estudos tem sido dedicados à sua remoção a limites aceitáveis do ponto de vista ambiental. Tais pesquisas se concentram, principalmente, no desenvolvimento de uma remoção eficiente e de baixo custo. Muitos métodos têm sido propostos para remoção de metais pesados, por exemplo, precipitação, membranas filtrantes, troca iônica e adsorção. A precipitação é um dos métodos que mais vem sendo utilizado embora seja um método inadequado no que se refere a impactos ambientais por gerar resíduos.

A casca de coco oferece facilidade natural de ser encontrado e manejado, por isso é um dos materiais mais estudados para fins de reaproveitamento. Este trabalho se propõe a fazer um estudo de adsorção de  $\text{Cu}^{+2}$  utilizando casca de coco modificado como adsorbente. As modificações empregadas foram (a) por polimerização do formaldeído em meio sulfúrico; b) Tratamento com líquido iônico e c) Esterificação por ácido multicarboxílicos e multifenólicos. Os modelos aplicados para o estudo de isotermas foram de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin –Radschevich. Aplicando o modelo de Langmuir no estudo de adsorção de  $\text{Cu(II)}$  no adsorbente modificado BCFB a capacidade máxima de adsorção  $q_m$  e a constante  $K_L$  foram  $125 \text{ mg/g}$  e  $1,11 \times 10^{-1} \text{ L.mg}^{-1}$  para o  $\text{Cu}^{+2}$ . Para os adsorbentes BC/LI e BCTânico o valor de  $q_m$  foram  $64,5$  e  $99 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente enquanto o valor de  $K_L$  foram  $5,3 \times 10^{-2}$  e  $5,6 \times 10^{-2}$ , respectivamente. O modelo cinético que melhor se ajustou ao fenômeno foi o de segunda ordem. Os resultados obtidos mostraram que a casca de coco quimicamente modificado é um potencial adsorbente para remoção de  $\text{Cu}^{+2}$ . O estudo de coluna foi empregado para verificar a desempenho do adsorbente quando se emprega efluente industrial. Nas condições empregadas neste estudo a modificação com ácido tânico foi a que teve melhor desempenho de remoção. Destaca-se também a capacidade de reutilização do adsorbente que promove uma diminuição do custo operacional quando é considerada sua aplicabilidade numa escala industrial.

Palavras-chave: casca de coco modificada, isotermas de adsorção, cinéticas, metais pesados, cobre, efluente (água residuária) da galvanoplastia, batelada e coluna de leito fixo.

## ABSTRAC

The heavy metals are known to be highly toxic at very low concentrations in water. At this point, numerous studies have been dedicated to their removal to acceptable limits of an environmental point of view. Such researches are focused mainly in developing an efficient removal and low cost. Many methods have been proposed for removing heavy metals, for example, precipitation, membrane filtration, ion exchange and adsorption. The precipitation is one method that has been used more although an inappropriate method regarding the environmental impact for generating residues. The bagasse, coconut offers natural facility to be found and handled, so it is one of the most studied materials for reuse. This paper aims to make a study of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  using bagasse as adsorbent modified coconut. The modifications were employed (a) by polymerization of formaldehyde in sulfuric acid medium, b) treatment with ionic liquid c) Esterification acid and multicarboxílicos multifenólicos. The models applied to the study of isotherms were Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushevich. Applying the model in the study of Langmuir Adsorption of Cu (II) adsorbent modified BCFB the maximum adsorption capacity  $q_m$  and  $k_L$  were contained  $125 \text{ mg.g}^{-1}$  and  $1.11 \times 10^{-2} \text{ L.mg}$  for  $\text{Cu}^{+2}$ . For adsorbentes BC / LI and BCTânico the  $q_m$  value were  $64.5$  and  $99 \text{ mg.g}^{-1}$  respectively as  $k_L$  value were  $5.3 \times 10^{-2}$   $5.6 \times 10^{-2}$  respectively. The kinetic model that best fit the phenomenon was the second order. The results showed that the coconut coir chemically modified is a potential adsorbent for removing  $\text{Cu}^{2+}$ . The study column was used to verify the performance of the adsorbent when employing industrial effluent. Under the conditions employed in this study was modified with tannic acid that had shown the best removal performance desempenho removal. Also the reusability of the adsorbent is remarkable since it promotes a lowering cost, considering its applicability on an industrial scale.

Keywords: coconut shell modified, adsorption isotherms, kinetics, heavy metals, copper, effluent (wastewater) from electroplating, batch and fixed bed column.

# SUMÁRIO

<b>1.INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
1.1 O desenvolvimento sustentável e as indústrias	21
1.2 Efluentes da indústria galvânica	21
1.3 O segmento de jóias no Ceará	22
1.4 Contextualização do Problema	23
1.5 Justificativa	25
1.6 Objetivo Geral	26
1.7 Objetivos Específicos	26
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>27</b>
2.1 Bioadsorbentes	27
2.2 Adsorbentes aplicados na remoção de poluentes	27
2.3 O coco como adsorbente	28
2.4 Modificação de adsorbentes	29
2.4.1 Modificações limpas	29
2.4.2 Materiais lignocelulósicos	29
<b>3.ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE ADSORÇÃO</b>	<b>30</b>
3.1. História	30
3.2 Adsorção: abordagem concisa	30
3.3 Quissorção e fissisorção	31
3.4 Fatores que influenciam o processo de adsorção	32
3.4.1 Área Superficial	32
3.4.2 Propriedades do Adsorbente	32
3.4.3 Propriedades do adsorbato	32
3.4.4 Temperatura	33
3.4.5 pH e o potencial de carga zero (PZC)	33
3.4.6 Equilíbrio das espécies	34
3.4.6.1 Constante de estabilidade	34
3.5. Isotermas de adsorção	38
3.5.1 Modelo de Langmuir	38
3.5.1.1 Os parâmetros de Langmuir	40
3.5.1.2 O fator de separação	41
3.5.2 Modelos de Freundlich	42
3.5.2.1 Os parâmetros de Freundlich	42
3.5.3 Modelos de Temkin	42

3.5.4 Modelo de Dubinin Radushevich(D-R)	43
3.5.5 Método Scatchard no estudo de adsorção	45
<b>3.6 Cinética de adsorção</b>	<b>47</b>
3.6.1 Modelos cinéticos	48
3.6.2 Modelo de Lagergren – Pseudo-primeira ordem	48
3.6.3 Modelo de Ho-McKay – Pseudo-segunda ordem	49
3.6.4 Equação de Elovich	50
<b>3.7 Modelos de difusão</b>	<b>51</b>
3.7.1 Modelo de Webber-Morris	51
3.7.2 Modelo de difusão de Boyd	52
<b>3.8 Estudo Termodinâmico</b>	<b>53</b>
<b>3.9 Função Erro e os modelos não lineares</b>	<b>54</b>
3.9.1 Alguns aspectos do uso de modelos não lineares:	54
<b>3.10 Estudo de coluna</b>	<b>55</b>
3.10.1. Adsorção em coluna de leito fixo	56
3.10.2 Curva de ruptura “breakthrough”	56
3.10.3 Parâmetros para o design de colunas em leito fixo	58
<b>3.11 Modelos de adsorção em leito Fixo</b>	<b>62</b>
3.11.1 Modelo de Thomas - previsão da curva de ruptura	62
3.11.2 Modelo de Yoon & Nelson	63
3.10.3 Modelo BDST de Adam-Bohard	63
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>66</b>
4.1 Adsorbente (BC)	66
4.2 Reagentes químicos	66
4.3 Modificações do adsorbente	66
4.3.1 Preparação da casca de coco /formaldeído polimerizado ( BCFP )	66
4.3.2 Preparação da suspensão BC/LI (líquido iônico)	66
4.3.3 Modificação química da casca de coco com tratamentos ácidos	67
4.3.4 Preparação de BCAC, BCAT e BCATânico com tratamento alcalino	67
4.4. Preparação das soluções	67
4.5. Determinação da concentração de ions metálicos	67
4.6 Análise Elementar	68
4.7 FTIR análise	68
4.8 Adsorção de gás	68
4.9 Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção	69
4.10 Estudo de coluna em leito fixo	70

4.11 Aplicação de funções erro nos modelos não lineares	70
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>72</b>
5.1 Caracterização do material adsorbente	72
5.1.1 Análise química elementar das amostras BC e BCFP	72
5.1.2 Efeito nas cargas de superfície dos adsorbentes	73
5.2 Análise por FTIR	74
5.2.1 Espectro infravermelho das amostras BCATAlc , BCACAlc e BCTânico após adsorção do íon Cu (II).	81
5.3 Efeito da funcionalização	83
5.3.1 Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de íons metálicos	85
5.3.2 Efeito do pH na distribuição dos metais e na superfície do adsorbente	87
5.4 Estudo de equilíbrio-isoterma de adsorção	89
5.4.1 Adsorção de Cu (II) em BCAlc empregando efluente sintético	89
5.4.2 Adsorção de Cu (II) em BCFP empregando efluente sintético	91
5.4.3 Adsorção de Cu (II) em BC/LI empregando efluente sintético	93
5.4.4 Adsorção de Cu(II) em BCTânico empregando efluente sintético	95
5.4.5 Efeito da modificação nos parâmetros de Langmuir na adsorção do íon Cu(II) presente em efluente sintético.	97
5.4.6 Efeito da modificação nos parâmetros de Freundlich na adsorção do íon Cu (II) presente em efluente sintético.	98
5.4.7 Efeito da modificação nos parâmetros de Temkin na adsorção do íon Cu(II) presente em efluente sintético	99
5.4.8 Efeito da modificação nos parâmetros de Dubini-Radushevich na adsorção de íon Cu (II) presente em efluente sintético	100
5.4.9 Efeito do efluente no estudo de equilíbrio a adsorção de Cu (II) sobre o adsorbente BCTânico	100
5.5 O fator de separação $R_L$	104
5.5.1 Perfil da curva do fator de separação	104
5.5.2 Efeito da temperatura sobre o fator de separação do adsorbente BCAlc	104
5.5.3 efeito da modificação do adsorbente no perfil da curva de $R_L$	105
5.5.4 Método de Scatchard: estudo de distribuição dos sítios de adsorção	108
5.6 Estudo cinético e do mecanismo de adsorção	110
5.6.1 Cinética de adsorção de Cu (II) no adsorbente BCFP: efluente sintético	111
5.6.2 Aplicação dos modelos cinéticos na adsorção de Cu (II) sobre o adsorbente BCFP: efluente sintético	111
5.6.3 Aplicação dos modelos de difusão na adsorção de Cu (II) sobre o adsorbente BCFP: efluente sintético	114
5.6.4 Aplicação dos modelos cinéticos na adsorção de Cu (II) sobre o adsorbente BCTânico efluente industrial	117
5.6.5 Aplicação dos modelos de difusão na adsorção de Cu (II) sobre o adsorbente BCTânico efluente industrial	120



5.6.6 Comparação dos resultados com a literatura	123
5.7 Estudo de coluna	125
5.7.1 Características do leito fixo	125
5.7.2 Densidade de empacotamento	125
5.7.3 Efeito da modificação nos parâmetros operacionais da coluna	126
5.8 Estudo de coluna: aplicação de modelos	135
5.8.1 Aplicação de modelos na adsorção de Cu (II) no adsorbente BC em coluna de leito fixo: efluente industrial	135
5.8.2 Aplicação de modelos na adsorção de Cu (II) no adsorbente BCAlc em coluna de leito fixo: efluente industrial	137
5.8.3 Aplicação de modelos na adsorção de Cu (II) no adsorbente BCACAlc em coluna de leito fixo: efluente industrial	139
5.8.4 Aplicação de modelos na adsorção de Cu (II) no adsorbente BCATAlc em coluna de leito fixo: efluente industrial	141
5.8.5 Aplicação de modelos na adsorção de Cu (II) no adsorbente BCTânico em coluna de leito fixo: efluente industrial	143
5.8.6 Teste de Dessorção	145
<b>6 ESTUDO TERMODINÂMICO</b>	<b>146</b>
6.1 Parâmetros de adsorção de Cu (II) na amostra BC: efluente sintético	146
<b>7 CONCLUSÃO</b>	<b>1150</b>
<b>8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>151</b>
<b>8-REFERÊNCIAS</b>	<b>152</b>

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - A cinco formas lineares do modelo de Langmuir.	40
TABELA 4.5.1 - Condições operacionais empregadas na determinação do metais: Cu, Zn e Cd.	68
TABELA – 4.10.1 Parâmetros físicos dos adsorbentes empregados no estudo de adsorção em leito fixo.	70
TABELA 5.1 - Características física e química dos adsorbentes	72
TABELA 5.2 - Potencial de carga Zero dos adsorbentes	73
TABELA 5.3 - Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu (II) na amostra de BCAlc. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C	91
TABELA 5.4 - Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCFP. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C.	93
TABELA 5.5 - Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BC/LI. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C	95
TABELA 5.6 Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCTânico. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C	97
TABELA 5.7 – Efeito da modificação nos parâmetros de Langmuir com os dados da análise linear (T=28°C)	98
TABELA 5.8 – Efeito da modificação nos parâmetros de Freundlich com os dados da análise linear.	99
TABELA 5.9 – Efeito da modificação nos parâmetros de Temkin com os dados da análise linear (T=28°C)	100
TABELA 5.10 – Efeito da modificação na energia média de ligação do modelo D-R com os dados da análise linear (T=28°C).	100
TABELA 5.11 – Efeito da modificação no estudo de equilíbrio da adsorção de Cu(II) sobre o adsorbente BCTânico	101
TABELA 5.12 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCFP.	113

Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L<sup>-1</sup>.

TABELA 5.13 - Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris e Boyd para o estudo de mecanismo de adsorção de Cu (II) no adsorbente BCFP.	116
TABELA 5.14 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu (II) na amostra de BCTânico. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L <sup>-1</sup>	120
TABELA 5.15 - Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris e Boyd para o estudo de mecanismo de adsorção de Cu (II) no adsorbente BCTânico.	123
TABELA 5.16 - Parâmetros de Pseudo-Segunda- Ordem. Adsorção de Cu <sup>2+</sup> em diversos adsorbente	123
TABELA 5.17 - Parâmetros de Langmuir. Adsorção de Cu <sup>2+</sup> em diversos adsorbente	124
TABELA 5.18 - Parâmetros físicos dos adsorbentes empregados no estudo de adsorção em leito fixo.	125
TABELA 5.19 - Deslocamento dos volumes de ruptura a 5%, 50% (Ce/Co) e volume de exaustão a 90% (Ce/Co)	126
TABELA 5.20 - Dados operacionais relacionados ao tempo (min)	129
TABELA 5.21 - EBCT e taxa de uso do adsorbente para o volume de ruptura V <sub>b</sub> a 5% (Ce/Co).	130
TABELA 5.22 - EBCT e taxa de uso do adsorbente para o volume de ruptura V <sub>b</sub> a 50% (Ce/Co).	131
TABELA 5.23 - EBCT e taxa de uso do adsorbente para o volume de ruptura V <sub>b</sub> a 90% (Ce/Co).	131
TABELA 5.24 - Dados operacionais relacionados à zona de adsorção primária (ZAP) e a capacidade fracional da coluna (%S)	133
TABELA 5.25 - Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BC. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L <sup>-1</sup>	135
TABELA 5.26 - Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a	137

análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCAlc. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L<sup>-1</sup>

TABELA 5.27 - Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear. Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCACAlc. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L<sup>-1</sup> 139

TABELA 5.28 - Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu (II) na amostra de BCATAlc. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu (II) =100 mg.L<sup>-1</sup> 141

TABELA 5.29 - Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCATânico. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L<sup>-1</sup> 143

TABELA 5.30 – Dados preliminares da recuperação de Cu(II) da coluna. 145

TABELA 6.2 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do Cu(II) na casca de coco bruto (pH=5,5 tampão acetato). 147

TABELA 6.3 - Parâmetros dos modelos de isothermas obtidos para adsorção do Cu(II) na casca de coco bruto a diferentes temperaturas. 148

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Distribuição do Zn(II) no sistema Zn(II)/CN <sup>-</sup> /OH <sup>-</sup> em função do pH adaptado de (YNGARD <i>et al</i> , 2007)	37
FIGURA 2 - Distribuição do Cu(II) no sistema Cu(II)/CN <sup>-</sup> /OH <sup>-</sup> em função do pH (adaptado de ALONSO-GONZÁLEZ <i>et al</i> , 2010).	37
FIGURA 3 - Representação de uma isoterma de adsorção de adsorção.	38
FIGURA 4 - Exemplo de um estudo da cinética de adsorção.	47
FIGURA 5 - Curva típica de saturação de adsorbentes em leito fixo.	57
FIGURA 6 - Potencial de carga na superfície dos adsorbentes em função do pH	74
FIGURA 7 - Espectros Infravermelho dos adsorbentes: bagaço de coco (BC) e bagaço de coco modificado BCFP. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.	75
FIGURA 8 - Espectros Infravermelho de bagaço de coco bruto (1) e bagaço de coco tratado com solução iônica (2). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.	76
FIGURA 9 - Espectros Infravermelho das amostra modificadas comparadas (intensidade das bandas) com a amostra BCalc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.	77
FIGURA 10 - Espectros Infravermelho das amostra modificadas BCATAlc comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.	78
FIGURA 11 - Espectros Infravermelho das amostras modificadas BCACAlc comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.	78
FIGURA 12 - Representação esquemática do(s) grupo(s) carboxilato introduzido(s) na superfície da celulose presente na casca do coco através do tratamento com ácido cítrico.	79
FIGURA 13 - Representação esquemática da desidratação térmica do ácido cítrico e posterior esterificação da celulose	79
FIGURA 14 - Infravermelho das amostra modificadas BCTânico comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.	80
Figura 5.2.8 Infravermelho das amostra modificadas BCTânico comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc. As pastilhas foram preparadas em KBr a 1%(m/m) em massa de amostra.	80

FIGURA 16 - Espectro Infravermelho da amostra modificadas BCATALc (Cu) após adsorção de Cu (II) - comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc (Cu). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.	82
FIGURA 17 - Infravermelho da amostra modificadas BCAC (Cu) - após adsorção de Cu (II) - comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc (Cu). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.	82
FIGURA 18 - Espectro Infravermelho da amostra modificadas BCTânico (Cu) - após adsorção de Cu (II) - comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc(Cu). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.	83
FIGURA 19 - Esquema apresentando a formação do complexo Metal-Ácido Tânico Celulose. Adaptado da referência (HIGAZY <i>et al</i> 2010).	83
FIGURA 20 - Estruturas dos agentes funcionalizantes empregados nas modificações ácidas	84
FIGURA 21 - Efeito da modificação (sem tratamento alcalino) na capacidade de remoção em pH 5,5 (tampão acetato); 1-BC; 2-BCAC; 3-BCAT; 4-BCTânico (todas sem prévio tratamento alcalino) BC – Bagaço de coco bruto; BCAC – BC modificado com ácido cítrico; BCAT – BC modificado com ácido tartárico e BCTânico – BC modificado com ácido tânico.	85
FIGURA 22 - Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de Cu (II). Condições experimentais: Cu (II) 100 mg.L <sup>-1</sup> pH=5,5 tampão acetato – fração do adsorbente 60-150 mesh.	86
FIGURA 23 - Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de Zn (II). Condições experimentais: Zn (II) 100 mg.L <sup>-1</sup> pH=5,5 tampão acetato – fração do adsorbente 60-150 mesh.	86
FIGURA 24 - Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de Cd (II). Condições experimentais: Cd (II) 100 mg.L <sup>-1</sup> pH=5,5 tampão acetato – fração do adsorbente 60-150 mesh.	87
FIGURA 25 – Fluxograma das etapas de modificação do adsorbente com grupos carboxílicos e hidroxílicos incluindo o tratamento alcalino.	87
FIGURA 26 - Distribuição das espécies em solução em função do pH onde R=grupo acetato CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> . Concentração do ácido acético (5x10 <sup>-3</sup> M). As constantes de complexos foram obtidas de Harris, D. C. Análise Química Quantitativa, LTC 6ª Edição (2005).	88
FIGURA 27 -Variação da concentração das espécies em solução em função do pH onde R=grupo acetato CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> .Concentração do ácido acético (5x10 <sup>-3</sup> M). As constantes dos complexos foram obtidas de Harris, D. C. Análise Química Quantitativa, LTC 6ª Edição (2005).	89
FIGURA 28 - Isoterma de adsorção do Cu (II) sobre a casca do coco (BCAlc),	90

empregando regressão linear. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C.

FIGURA 29 - Isoterma de adsorção do Cu(II) sobre a casca do coco (BCAlc). 90  
Empregando regressão não linear (NL). Condições experimentais: Tampão acetato  
pH=5,5 T= 28°C.

FIGURA 30 - Isoterma de adsorção experimental e teórica do íon Cu (II) sobre a 92  
casca do coco modificado (BCFP) empregando regressão linear. Condições  
experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C

FIGURA 31 - Isoterma de adsorção experimental e teórica do íon Cu (II) sobre a 92  
casca do coco modificada (BCFP) empregando regressão não linear (NL). Condições  
experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C.

FIGURA 32 - Isoterma de adsorção experimental e teórica do íon Cu(II) usando a 94  
casca do coco submetida ao tratamento com líquido iônico (BC/LI) empregando  
regressão linear. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C.

FIGURA 33 - Isoterma de adsorção experimental e teórica do íon Cu (II) usando a 94  
casca do coco submetida ao tratamento com líquido iônico (BC/LI) empregando  
regressão não linear (NL). Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T=  
28°C.

FIGURA 34 - Isoterma de adsorção experimental e teórica do íon Cu (II) sobre a 96  
casca do coco modificado (BCTânico) empregando regressão linear. Condições  
experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C.C

FIGURA 35 - Isoterma de adsorção experimental e teórica do íon Cu (II) sobre a 96  
casca do coco modificado (BCTânico) empregando regressão não linear (NL).  
Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C.

FIGURA 36 - Efeito da natureza do efluente no estudo de equilíbrio. Modelo linear 102  
de Langmuir.

FIGURA 37 - Efeito da natureza do efluente no estudo de equilíbrio. Modelo linear 102  
de Freundlich

FIGURA 38 - Efeito da natureza do efluente no estudo de equilíbrio. Modelo linear 103  
de Temkin.

FIGURA 39 Efeito da natureza do efluente no estudo de equilíbrio. Modelo linear de 103  
D-R.

FIGURA 40 - Fator de separação para adsorção do Cu(II) nos adsorbentes estudados 104  
em efluente sintético.

FIGURA 41 - Fator de separação para adsorção do Cu(II) no adsorbente BCAlc 105

FIGURA 42 - .Perfil da curva de adsorção a 28°C em função do fator de separação 106  
para adsorção do Cu(II) no adsorbente BCAlc onde têm-se  $Y(R_L)$  e  $X=C_e/C_o$ .

FIGURA 43 - Perfil da curva de adsorção a 28°C em função do fator de separação para adsorção do Cu(II) no adsorbente BC/LI onde têm-se $Y(R_L)$ e $X=Ce/Co$ .	106
FIGURA 44 - Perfil da curva de adsorção a 28°C em função do fator de separação para adsorção do Cu(II) no adsorbente BCFP onde têm-se $Y(R_L)$ e $X=Ce/Co$ .	107
FIGURA 45 - .Perfil da curva de adsorção a 28°C em função do fator de separação para adsorção do Cu(II) no adsorbente BCTânico onde têm-se $Y(R_L)$ e $X=Ce/Co$ .	107
FIGURA 46 - Métodos Scatchard aplicado a adsorção de Cu (II) à casca de coco bruto (BC); Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2 g.L <sup>-1</sup> , faixa granulométrica = 60-150 mesh , faixa de concentração do metal estudada = 40-360 mg.L <sup>-1</sup> .	108
FIGURA 47 - Métodos Scatchard aplicado a adsorção de Cu (II) à casca de coco modificada (BC/LI); Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2 g.L <sup>-1</sup> , faixa granulométrica = 60-150 mesh , faixa de concentração do metal estudada = 40-320 mg.L <sup>-1</sup> .	109
Figura 48 - Métodos Scatchard aplicado a adsorção de Cu (II) à casca de coco modificada (BCFP); Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2 g.L <sup>-1</sup> , faixa granulométrica = 60-150 mesh , faixa de concentração do metal estudada = 40-305 mg.L <sup>-1</sup> .	109
FIGURA 49 - Método Scatchard aplicado a adsorção de Cu (II) à casca de coco modificada (BCATânico); Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2g.L <sup>-1</sup> , faixa granulométrica = 60-150 mesh , faixa de concentração do metal estudada = 40-400 mg.L <sup>-1</sup> .	110
FIGURA 50 - Remoção de Cu (II) em função do tempo. Adsorbente BCFP. Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2g.L <sup>-1</sup> , faixa granulométrica = 60-150 mesh , faixa de concentração do metal estudada = 40-400 mg.L <sup>-1</sup> .	111
FIGURA 51 - Cinética de adsorção do Cu(II) em soluções sintética (100mg.L <sup>-1</sup> ) sobre a casca de coco modificada BCFP. Modelos lineares de Ho e de Elovich; Condições experimentais: pH=5,5 tampão acético.	112
FIGURA 52 – Cinética de adsorção do Cu(II) em soluções sintética (100 mg.L <sup>-1</sup> ) sobre a casca modificada BCFP. Modelos não lineares (NL) de Lagergren, Ho e de Elovich; Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2g.L <sup>-1</sup> , faixa granulométrica = 60-150 mesh ,	113
FIGURA 53 - Modelo de difusão intra partícula de WEBER-MORRIS (1963) aplicado a adsorção do Cu (II) em soluções sintética (100 mg.L <sup>-1</sup> ) sobre a casca modificada BCFP. Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2g.L <sup>-1</sup> , faixa granulométrica = 60-150 mesh.	114
FIGURA 54 – Modelo de difusão intra partícula de Weber-Morris aplicado a adsorção do Cu (II) em solução sintética (100 mg.L <sup>-1</sup> ) sobre a casca de coco modificada BCFP. Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do	115



adsorbente =  $2\text{g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh.

FIGURA 55 - Modelo de difusão intra poro de Boyd aplicado a adsorção do Cu (II) em solução sintética ( $100\text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre a casca de coco modificada BCFP. Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2\text{g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh. 116

FIGURA 56 - Remoção de Cu (II) a  $100\text{ mg.L}^{-1}$  em função do tempo. Adsorbente BCTânico. Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2\text{g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh. Efluente industrial. 117

FIGURA 57 - Cinética de adsorção do Cu (II) em efluente industrial ( $100\text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre o casca de coco modificada BCTânico. Modelos lineares de Lagergren, Ho e de Elovich. Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2\text{g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh. 118

FIGURA 58 - Cinética de adsorção do Cu (II) em efluente industrial ( $100\text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre a casca de coco modificada BCTânico. Modelos lineares de Lagergren, Ho e de Elovich; Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2\text{g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh. 119

FIGURA 59 - Modelo de difusão intra partícula de Weber-Morrison aplicado a adsorção do Cu(II) em efluente industrial ( $100\text{mg.L}^{-1}$ ) sobre o adsorbente modificado BCTânico. Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2\text{g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh. 121

FIGURA 60 - Modelo de difusão intra partícula de Weber-Morris aplicado a adsorção do Cu(II) em efluente industrial ( $100\text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre o adsorbente modificado BCTânico. Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2\text{g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh. 121

FIGURA 61 - Modelo de difusão intra poro de Boyd aplicado a adsorção do Cu (II) em efluente industrial sintética ( $100\text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre o adsorbente modificado BCTânico. Condições experimentais: Efluente industrial a  $\text{pH}=5,5$  mantido com tampão acético. 122

FIGURA 62 - Estudo de adsorção em coluna em função dos volumes do efluente. Efeito da modificação química sobre os volumes de ruptura e de exaustão. Condições do experimento: Efluente industrial  $\text{Cu}^{+2}=270\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  tampão acetato, *vazão* =  $4\text{ mL.min}^{-1}$ , massa de adsorbente,  $m = 1\text{g}$ . 128

FIGURA 63 - Estudo de adsorção em coluna em função do tempo. Efeito da modificação química sobre os tempos de rupturas. Condições do experimento: ( $\text{Cu}^{+2}=270\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  tampão acetato, *vazão* =  $4\text{mL.min}^{-1}$ , massa de adsorbente,  $m = 1\text{g}$ ). 132

FIGURA 64 - Tempos de ruptura *versus* Comprimento do leito para as três alturas de leito estudadas – íon cobre. 134

FIGURA 65 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BC calculadas de acordo com os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu(II)  $270\text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  em tampão acetato, *Vazão* =  $4\text{ mL.min}^{-1}$ , altura do leito coluna,  $h = 8,5\text{cm}$ , massa de 136

adsorbente 1g.

FIGURA 66 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BC calculadas de acordo com os modelos não lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu(II) 270 mg.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 8,5cm, massa de adsorbente 1g. 136

FIGURA 67 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCAlc calculadas de acordo com os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. condições experimentais: Efluente industrial Cu(II) 270 mg.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 9cm, massa de adsorbente 1g. 138

FIGURA 68 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCAlc calculadas de acordo com os modelos não lineares de Thomas e Yoon-Nelson. condições experimentais: Efluente industrial Cu(II) 270 mg.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 9cm, massa de adsorbente 1g. 138

FIGURA 69 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCACAlc calculadas de acordo com os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu(II) 270 mg.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 9cm, massa de adsorbente 1g. 140

FIGURA 70. Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCACAlc calculadas de acordo com os modelos não lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu(II) 270 mg.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 9cm, massa de adsorbente 1g. 140

FIGURA 71 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCATALc calculadas de acordo com os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu (II) 270 mg.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 9cm, massa de adsorbente 1g. 142

FIGURA 72. - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCATALc calculadas de acordo com os modelos não lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu (II) 270mg.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 9cm, massa de adsorbente 1g. 142

FIGURA 73 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCATALc calculadas de acordo com os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu (II) 270mg.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 9 cm, massa de adsorbente 1g. 144

FIGURA 74 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCATALc calculadas de acordo com os modelos não lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu (II) 270 mg.L<sup>-1</sup>, 144

pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 9cm, massa de adsorbente 1g.

FIGURA 75 - Estudo termodinâmico método I: adsorção do íon Cu(II) no adsorbente BC. 149

FIGURA 76 - Estudo termodinâmico método II: adsorção do íon Cu(II) no adsorbente BC. 149

## LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

$C_0$  - Concentração inicial do adsorbato (mg/L)

$C_e$  - Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L)

$q$  - Capacidade de adsorção (mg/g)

$q_{max}$  - Capacidade máxima de adsorção (mg/g)

$K_L$  Constante de Langmuir (L/mg)

$K_F$  Constante de Freundlich ((mg g<sup>-1</sup>) (L mg<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>)

$n$  - Coeficiente de afinidade

$K_T$  Constante de Tenkim (L/mg)

$B$  - Parâmetro de Tenkim (kJ.mol<sup>-1</sup>) associado com a energia de adsorção

$K_H$  Constante de Halsey (L.mg<sup>-1</sup>)

$R_L$  fator de separação  $R_L$

$K_1$  - Constante de pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>)

$K_2$  - Constante de pseudo-segunda ordem (g mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

$K_d$  - Constante de difusão (g / mg min<sup>1/2</sup>)

$K_{Th}$  - Constante de Thomas

$q_{e(exp)}$  - Capacidade de adsorção experimental (mg/g)

$q_{e(cal)}$  - Capacidade de adsorção teórica(calculado) (mg/g)

$\alpha$  é a taxa de adsorção inicial (mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>);

$\beta$  - constante de dessorção (mg.g<sup>-1</sup>);

$R$  - é a constante dos gases(J/K),

$T$  - a temperatura absoluta(K);

$\beta_1$  - Constante de formação do complexo

### Equação de Dubinin – Raduskevich:

$\epsilon$  – potencial de Polianyi

$q_e$  – capacidade de adsorção no equilíbrio(mol.g<sup>-1</sup>);

$q_m$  – capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada(mol.g<sup>-1</sup>);

$k$  – constante associada a energia de adsorção

$E$  – energina média de ligação(kJ.mol<sup>-1</sup>)

# 1.INTRODUÇÃO

## 1.1 O desenvolvimento sustentável e as indústrias

No Brasil, diversas indústrias empregam em seus processos metais tóxicos que, posteriormente, precisam ser descartados.

O grande desafio que precisa ser enfrentado pelas indústrias (micros, pequenas e grandes) está interrelacionado ao conceito de desenvolvimento sustentável que tem como essência o crescimento econômico e social sustentável, acompanhado da conservação e manutenção do equilíbrio dos recursos naturais. Sendo assim, muitas empresas têm buscado a redução do desperdício e a prevenção à poluição. Neste contexto tais idéias assumem papéis de fundamental importância e por isso muitas estratégias têm surgido com o objetivo de minimizar resíduos e promover uma produção industrial mais limpa.

## 1.2 Efluentes da indústria galvânica

Os processos galvânicos e de tratamento de superfície utilizam grandes volumes de água nos banhos de recobrimento e nas etapas de lavagem das peças. Sendo a água um recurso limitado, essencial à vida e também aos processos industriais é que a comunidade internacional tem percebido que os problemas de natureza quantitativa da água estão intimamente relacionados à intensificação e diversificação do seu uso. Assim o uso racional destes recursos é uma questão chave para o desenvolvimento sustentável. Essa consciência resultou num melhor planejamento e gestão dos recursos hídricos, em âmbito nacional, com a aprovação da Lei 9.433 de 08 de janeiro de 1998 que reconhece o “valor econômico da água” e também institui a outorga e cobrança pelo seu uso (BRASIL-LEI Nº 9.433,1998)

Estas medidas têm levado muitos setores industriais, dentre os quais o galvânico, a adequar seus processos, fechando ciclos, através da reciclagem e reuso.

A galvanoplastia pode ser definida como um processo químico ou eletroquímico de deposição de uma fina camada de metais sobre uma superfície, seja ela metálica ou não. Ela tem aplicação nos diversos ramos de atividades dentre eles (SESI, 2007):

- indústria automotiva;
- indústria de bijuterias;
- indústria de utensílios domésticos;
- indústria de informática;

➤ recuperação de objetos decorativos.

O processo galvânico consiste, inicialmente de uma etapa de desengraxe da superfície metálica utilizando soluções alcalinas concentradas (Mateus et al, 2005). Nesta etapa, tem-se por finalidade a remoção de óleos, graxa e outros orgânicos residuais aderidos à superfície das peças devido aos processos de laminação, transporte, etc (COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2001).

Nos banhos galvânicos, estão presentes uma série de substâncias que, dependendo das concentrações, implicam grandes riscos à saúde e ao meio ambiente (BERNARDES et al., 2000; PACHECO, 2002a). Os efluentes provenientes dos banhos galvânicos são, geralmente, tratados para descarte por precipitação dos metais, seguida de correção do pH de forma a atender à resolução do CONAMA 357 de 17 de MARÇO de 2005 e à portaria da SEMACE Nº154 de 22 DE JULHO 2002. No entanto, esse procedimento leva à produção de um resíduo sólido, que não pode ser descartado de forma tão simples. A quantidade de resíduo gerada é tão grande e os custos de seu descarte são tão altos que a maior parte das empresas do ramo possui estocadas dezenas de toneladas aguardando destinação (LADEIRA & PEREIRA, 2008). Devido à alta toxicidade e ao efeito cumulativo nos níveis tróficos das cadeias alimentares, a legislação de lançamento dos órgãos de fiscalização é extremamente rigorosa com esses poluentes e exige que os efluentes sejam tratados até níveis aceitáveis nas próprias estações de tratamento de efluentes, antes de serem descartados na rede pública ou nos corpos d'água receptores.

### **1.3 O segmento de jóias no Ceará**

O município de Juazeiro do Norte, está localizado ao sul do estado do Ceará, a 558 Km da capital Fortaleza. Juazeiro está numa região importante do Estado, com grande potencial de crescimento e concentração de um grande número de pessoas. O município possui um setor industrial emergente, mas a economia do município está sustentada principalmente pelo comércio. O setor industrial é representado principalmente pelas indústrias de calçados, confecções, alimentos, bebidas e jóias e folheados (FERNANDES, 2005).

Juazeiro do Norte é a principal cidade do Cariri, região sul do Ceará que devido a sua posição geográfica pode ser considerada como o coração do Nordeste. Está localizada em média 600 Km das principais capitais do Nordeste. Isto a torna uma região altamente viável para o escoamento de produtos manufaturados. Dentre os vários segmentos produtivos de

Juazeiro do Norte, pode ser destacado o setor de fabricação de jóias folheadas. Atualmente, o setor é o terceiro maior pólo produtor do país, estando atrás das cidades de Limeira-SP e Guaporé-RS (Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos - IBGM, 2011). Reconhecido como um importante polo nacional do setor o Ministério das Ciências e Tecnologia tem incluído o pólo cearense nos editais do CT Mineral/ CNPq estimulando desta maneira o seu segmento e sua cadeia produtiva regional.

A fabricação de bijuterias em Juazeiro do Norte remonta desde o ano de 1893. Como processo industrial, a galvanoplastia teve início na década de 60 de forma bastante empírica. Nos anos 70 houve um grande aumento na produção, o que ocasionou diminuição na qualidade das peças. Problemas como a escassez de tecnologias e o alto preço do ouro foram os causadores desse evento, ocasionando o enfraquecimento do setor e comprometendo o seu desenvolvimento em decorrência da baixa qualidade das bijuterias. Este contexto perdurou durante a década seguinte, onde poucas ações foram efetivadas no sentido de melhorar a sistemática de produção e a qualidade das jóias (CRUZ, 2001).

Atualmente, Juazeiro do Norte conta com 45 empresas formais e aproximadamente 200 produtores informais que geram cerca de 4.000 empregos diretos e indiretos, com um faturamento anual de R\$ 60 milhões, segundo dados da Prefeitura Municipal, que contribuem para o crescimento da economia do município (FERNANDES, 2005).

A informação disponível é a de que, se for considerada toda a cadeia produtiva, desde a fundição até a embalagem, feita na sua maioria por empresas familiares terceirizadas, o número de postos de trabalho gerados pode chegar a 10 mil.

#### **1.4 Contextualização do Problema**

O município de Juazeiro do Norte, no estado do Ceará gera uma quantidade elevada de efluentes com íons de metais tóxicos. Esses são lançados no meio ambiente, muitas vezes de forma inadequada e sem qualquer tipo de tratamento.

Devido à situação atual do nível de poluição do lençol freático, que passa por Juazeiro, a centralização de coordenação do Setor está sob a responsabilidade das Secretarias de Desenvolvimento e de Meio Ambiente do município, que buscam, juntamente com o SEBRAE, administrar ações voltadas, principalmente, para a criação e instalação do Distrito Industrial de Folheados. Por sua vez, a Associação dos Industriais de Folheados começa a mobilizar seus associados, uma vez que há um receio do fechamento de várias empresas que

não possuem tratamento de efluentes ou não queiram se instalar no Distrito Industrial. Uma informação adicional é que a Associação é considerada pouco atuante pelo grupo das dez empresas, que, hoje, buscam liderar o segmento.

Vários são os processos disponíveis para o tratamento de efluentes que contêm íons de metais tóxicos, destacando-se a precipitação química, a evaporação, a troca iônica, as tecnologias com membranas e os processos de adsorção (REGEL-ROSOCKA, 2010, AGRAWAL & SAHU, 2009, HUANG, 2008, NAGARALE, 2006, ULBRICHT, 2006). A precipitação química é a mais utilizada, porém gera uma grande quantidade de lodo, classificado como resíduo perigoso, de acordo com a NBR 10.004, da ABNT (BERNARDES *et al.*, 2000; PACHECO, 2002b). Além disso, a maioria dos processos convencionais não atende adequadamente à remoção de íons metálicos presentes em baixas concentrações, mas que ainda são prejudiciais ao meio e aos seres vivos.

Com isso tem se buscado processos que possam ser utilizados como tratamento terciário ou de polimento e que sejam eficientes na remoção dos íons metálicos até níveis aceitáveis. A bioadsorção tem se apresentado como alternativa viável a essa condição.

As propriedades de bioadsorção de diferentes espécies metálicas individuais vêm sendo largamente estudadas. No entanto, a maioria dos efluentes industriais contém uma mistura dessas espécies, que no processo de adsorção, competem entre si pelos sítios de ligação do material adsorbente. Desta forma, é essencial a determinação da seletividade dos íons presentes em solução aquosa pelo material bioadsorbente, sendo o tempo de operação definido pelo íon metálico com menor afinidade presente na alimentação do sistema.

O conhecimento dos mecanismos envolvidos no processo de bioadsorção de íons metálicos pode levar ao desenvolvimento de estratégias de aplicação mais efetivas dos materiais bioadsorbentes, como por exemplo, procedimentos de pré-tratamento simples de bioadsorbentes e ativação de biomateriais (KRATOCHVIL & VOLESKY, 1998).

No Brasil, em particular, a grande diversidade e abundância de biomassa, como algas marinhas e resíduos agrícolas tornam o processo de bioadsorção bastante promissor, principalmente devido à alta afinidade desse material por íons metálicos, além do potencial de aplicação de vários ciclos de adsorção/dessorção, permitindo a recuperação seletiva dos íons metálicos quando do uso de efluentes específicos.



## **1.5 JUSTIFICATIVA:**

Os “metais pesados” presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Esses microorganismos são os responsáveis pela recuperação das águas através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados. Com isso, ocorre aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DBO), caracterizando um processo de eutrofização. Um outro fator de maior relevância está associada à toxidez desses íons metálicos aos seres vivos.

Recentes pesquisas sugerem que bioadsorbentes como os resíduos agrícolas naturais ou quimicamente modificados representam uma importante e promissora classe de materiais adsorbentes para a purificação de efluentes natural bem como de origem industrial.

A importância desse trabalho está intimamente relacionada com o baixo custo do material (além da grande disponibilidade) que se deseja utilizar e também há uma preocupação com o meio ambiente levando em consideração modificações químicas que sejam limpas.

Em função da diversidade de métodos empregados para modificação dos adsorbentes e dos resultados interessantes encontrados, este projeto nos motivou a realizar um estudo de adsorção em batelada e leito fixo empregando a casca bagaço de coco modificada como adsorbente para a remoção de íons metálicos de matriz aquosa.

## **1.6 OBJETIVO GERAL:**

Obtenção de um adsorbente modificado para ser empregado na remoção de íons metálicos de efluentes industriais empregando coluna de leito fixo.

## **1.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Desenvolver um adsorbente de baixo custo que possa ser empregado na remoção de Cu (II) presente em efluentes industriais.
- Desenvolver uma metodologia de modificação química de baixo custo econômico e ambiental.
- Agregar valor econômico aos resíduos agroindustriais que são muitas vezes um problema para o agricultor. As atividades agropecuárias e de processamento de produtos agropecuários têm proporcionado sérios problemas de poluição no solo, em águas superficiais e em águas subterrâneas.
- Estudar em bateladas o equilíbrio de adsorção, a cinética bem como o mecanismo envolvido no processo de adsorção.
- Estudar o desempenho do adsorbente modificado em coluna de leito fixo

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Bioadsorbentes**

O termo bioadsorbente se refere a materiais derivados de biomassa microbiana, alga marinha ou plantas que exibem propriedades adsorptivas. Essa biomassa, geralmente precisa ser submetida a um pré-tratamento, para se obter um melhor desempenho operacional na remoção de poluentes orgânicos ou inorgânicos empregando o processo de adsorção (NAJA *et al*, 1993).

Uma característica interessante dos bioadsorbentes é que são largamente encontrados na natureza e possuem baixo custo. Em alguns casos eles são resíduos agrícolas como: sabugo de milho (SHEN E DUVNJAK,2005), bagaço de coco (SOUSA *et al*, 2007; SOUSA *et al*, 2009; SOUSA *et al*, 2010; SOUSA *et al*, 2011), bagaço de caju (MOREIRA *et al*., 2010; MOREIRA *et al*., 2010), bagaço de laranja (ALMEIDA, 2005) , turfa (GUPTA *et al* 2009) e serragem (YASEMIN E ZAKI, 2007)

A biossorção resulta de interações eletrostáticas e/ou também da formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorbente. Vários estudos têm sido realizados para avaliar o potencial de remoção de íons de metais tóxicos de vários materiais biológicos (HAYASHI, 2001). Podem ser citadas as algas marinhas e seus derivados (LUO *et al*, 2006), quitosana (GUIBAL, 2002; NGAH *et al*, 2011), lignina (GUO *et al*, 2008), alguns tipos de bactéria e fungos (WATANABE *et al*, 2003), resíduos agrícolas (SOUSA, 2007), entre outros. De acordo com VOLESKY, (1990) os bioadsorbentes devem possuir certas características físicas (área superficial, porosidade, granulometria etc) para que possa ter uma boa capacidade de adsorção. Dessa forma, eles podem ser utilizados em um processo de bioadsorção.

### **2.2 Adsorbentes aplicados na remoção de poluentes**

A adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície, e para que um adsorbente tenha uma efetiva capacidade adsorptiva implica que deva apresentar uma grande área superficial específica com acessíveis sítios de adsorção. As propriedades adsorptivas dependem da distribuição de tamanho dos poros e da natureza da superfície sólida. Os adsorbentes mais utilizados em escala industrial são o carvão ativo, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares (LOPEZ & GUTARRA, 2000). Não há dúvidas de que o carvão ativo se tornou o sólido mais largamente empregado, em todo o mundo, como adsorbente para remoção de poluentes em efluentes hídricos. Em função de suas

características próprias, tais como, elevada porosidade, estrutura química e alta área superficial, o carvão ativo possui uma excelente capacidade de adsorver substâncias menores em sua superfície (BABEL & KURNIAWAN, 2003). Entretanto, também é de ampla concordância no meio acadêmico que mesmo com todas essas características, o carvão ativo possui algumas sérias desvantagens para processos adsorptivos tais como: não apresenta seletividade e seu valor de mercado é relativamente alto. Também a reativação desse material, ou seja, a limpeza da sua superfície para posteriores aplicações é um processo dispendioso. Além do mais, os métodos de recuperação do carvão, tanto o tratamento térmico como o químico, não conseguem regenerar o material com as mesmas características iniciais, levando a perdas na sua capacidade de adsorção. Por essas razões, atenção especial tem sido focada em vários outros materiais adsorbentes. Em particular, alguns sólidos naturais, tais como polissacarídeos, argilas, biomassa, etc, capazes de remover poluentes de águas contaminadas e com baixo custo de obtenção tem sido largamente pesquisados em todo o mundo (KUMAR, 2000; CRINI, 2005; CRINI, 2006). O custo para a obtenção desses sólidos se tornou, de fato, um importante parâmetro na comparação entre materiais adsorbentes.

### **2.3 O coco como adsorbente**

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de coco verde (*Cocos nucifera*) e a região Nordeste destaca-se pela produção e consumo, sendo responsável por 75% da produção nacional (FERREIRA NETO *et al*, 2002). O agronegócio desse produto no Brasil destaca-se principalmente pelo consumo do líquido do fruto in natura (CARRIJO *et al*, 2002), porém são conhecidas mais de 360 modalidades de aproveitamento industrial (FERREIRA NETO *et al*, 2002). Entretanto, o agrosíduo do fruto imaturo do coco verde tem como um de seus principais problemas ambientais a geração de resíduos sólidos. Estima-se que cerca de 2 milhões de toneladas anuais de cascas são geradas em decorrência do consumo de água de coco verde no Brasil (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2009).

Atualmente têm sido realizados esforços para encontrar novas aplicações economicamente viáveis para as cascas de coco verde. Neste contexto, a utilização das cascas de coco verde como adsorbente para tratar efluentes contaminados é um campo de atuação viável, devido à abundância e o baixo custo deste material.

A literatura relata a utilização de diversos materiais agroindustriais como potenciais adsorbentes na remoção de íons metálicos de águas residuais (SOUSA NETO *et al*, 2012; GURGEL *et al*, 2009; DEMIRBAS, 2008; GUO *et al*, 2008).

## **2.4 Modificação de adsorbentes**

### **2.4.1 Modificações limpas**

Nos últimos anos têm-se verificado uma maior preocupação e o interesse com as questões ambientais. Isso tem motivado o desenvolvimento de materiais de baixo custo, grande disponibilidade e com boa capacidade de adsorção. Neste ponto específico a modificação de adsorbentes tem sido empregada, em alguns casos com grande sucesso, com finalidade de se aumentar a capacidade de adsorção desses materiais. Entretanto, outra questão igualmente importante deve ser discutida. Tal questão está associada ao impacto ambiental causado durante o processo de modificação do adsorbente. O bom senso nos revela que tal impacto deve ser menor que o impacto causado pelos poluentes que se deseja remover. O desafio que está posto não é apenas potencializar a capacidade de remoção do adsorbente, mas também encontrar uma modificação mais limpa que justifique sua escolha.

### **2.4.2 Materiais lignocelulósicos**

A celulose, hemicelulose e lignina são compostos que possuem estruturas com grande quantidade de grupos hidroxila. A disponibilidade desses grupos é que promove a boa capacidade de adsorção de íons metálicos como: Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) entre outros. Outro aspecto interessante dos materiais celulósicos é que é possível introduzir grupos funcionais nas chamadas hidroxilas de acesso ( hidroxilas disponíveis para reagir ). As reações de modificação de um bioadsorbente frequentemente empregam reações de polimerização (NOELINE & ANIRUDHAN, 2005), funcionalização com grupos carboxílicos, aminas, amidas (SOUSA NETO *et al*, 2011; SHIBI & ANIRUDHAN, 2005) entre outros.

## 3. ASPECTOS TEÓRICOS SOBRE ADSORÇÃO

### 3.1. História

O termo adsorção parece ter sido utilizado pela primeira vez por Kayser em 1881 em que ele se referia à adsorção de gases em superfícies, ao invés do termo absorção em que o gás penetra dentro da massa do sólido absorvente. É interessante que historicamente a adsorção é um fenômeno que foi inicialmente observado por Fontana em 1777 que percebeu a adsorção de um gás em carvão calcinado, resfriado em mercúrio. No mesmo ano, Scheele observou o mesmo efeito (DABROWSKI, 2001; ZUIM, 2010).

Outra observação que trouxe grande contribuição ao conhecimento desse fenômeno data de 1814, em que o cientista Saussure sugere uma relação entre eficiência da adsorção e a área de superfície do adsorbente. Posteriormente, Mitscherlich em 1843, foi capaz de estimar o diâmetro médio dos poros na superfície de seu material ( DABROWSKI, 2001).

### 3.2 Adsorção: abordagem concisa

A adsorção é uma operação de transferência de massa de uma fase fluída para uma fase sólida. É um fenômeno de superfície e sendo assim quanto maior a superfície de contato mais favorável é o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). No estudo de adsorção denomina-se adsorbato a espécie que se adsorve à superfície sólida e o sólido com essa propriedade é chamado adsorbente.

Outro aspecto da adsorção está relacionado a sua intensidade. O contato da espécie química com a superfície do adsorbente sugere a existência de uma força de atração que promove a fixação do adsorbente sobre o adsorbato. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das espécies (iônicas ou neutras).

O estudo da adsorção tem despertado o interesse em diversas áreas da ciência e por envolver diversos campos científicos vem sendo estudada por diversas áreas das ciências como física, engenharia, química, biologia, etc.

Tratar do fenômeno de adsorção é, na verdade, discutir um assunto muito amplo, com uma vasta literatura dedicada ao tema. Por isso, a compreensão dos processos envolvidos na adsorção, no estudo de equilíbrio de adsorção, cinética de adsorção e adsorção de coluna são necessários para o desenvolvimento de novos materiais com boa capacidade de adsorção.

No desenvolvimento industrial de adsorbentes alguns fatores podem determinar a viabilidade econômica do material. São eles: baixo custo, disponibilidade, eficiência e capacidade regenerativa.

### 3.3 Quimissorção e fisissorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorbente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorbente resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. Os conceitos de quimissorção e a fisissorção são distintos, entretanto os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção se uma espécie é física ou quimicamente adsorvida não é clara (ADAMSON & GAST, 1997) e, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios de adsorção física. De uma maneira geral as diferenças entre adsorção física e adsorção química podem ser sumarizadas como abaixo:

➤ A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica.

➤ Do ponto de vista termodinâmico o calor envolvido na fisissorção está situado em geral abaixo de 10 kcal/mol. Ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto, acima de 20 kcal/mol.

➤ Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície adsorbente, por isso, é dita ser não localizada. Ao passo que a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim, é dita localizada.

Outra maneira de se interpretar a adsorção física sugere que ela ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003). Este tipo de adsorção é rápida e reversível decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorbente e as moléculas adsorvidas (FOUST *et al.*, 1982).

Deve-se acrescentar que como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorbato não é alterada. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980).

### **3.4 Fatores que influenciam o processo de adsorção**

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorbente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente, e o pH do meio.

#### **3.4.1 Área Superficial**

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR *et al*, 2004).

#### **3.4.2 Propriedades do Adsorbente**

A natureza físico-química do adsorbente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorbente e da natureza do material precursor (BARROS, 2001; DOMINGUES, 2005).

#### **3.4.3 Propriedades do adsorbato**

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorbato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorbente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005). Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas etc) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos. Tais grupos têm uma afinidade por metais bastante conhecida promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorbente (NGAH, 2008).



### 3.4.4 Temperatura

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema, afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorbato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorbato (JIMENEZ *et al.*, 2004). Segundo KHATTRI (2000), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorbato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorbato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorbente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorbato (ALMEIDA, 2005; DOGAN *et al.*, 2006)

Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorbente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorbato (DOGAN *et al.*, 2006)

A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura, essa dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (ALMEIDA, 2005). Através do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção.

### 3.4.5 pH e o potencial de carga zero (PZC)

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorbente, uma vez que as cargas da superfície do adsorbente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorbente seja nula, o chamado ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Para valores de pH inferiores ao ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS, 2000; APEEL *et al.*, 2003).

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons  $\text{H}^+$  e os grupamentos hidroxílicos  $\text{OH}^-$  constituem íons determinantes em potencial. O adsorbente em solução aquosa pode adsorver íons  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+$ . A carga superficial

de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorbente podem dissociar ou associar prótons da solução dependendo das propriedades do adsorbente e do pH da solução. Conseqüentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (ÉROVIC *et al*, 2007).

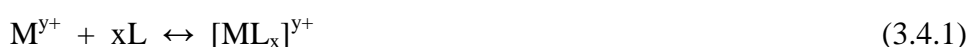
### 3.4.6 Equilíbrio das espécies

As ligações entre os ligantes e o átomo central, nos íons complexos, são predominantemente coordenadas, ao invés de covalentes, uma vez que os cátions metálicos já são deficientes em elétrons, isto é, têm caráter eletropositivo. Por esta razão, a maioria dos cátions metálicos tende a atrair moléculas polares e íons carregados negativamente, que contenham pares isolados de elétrons. A atração é tão forte que, excetuando átomos dos grupos 1 e 2 da classificação periódica, todos os demais se apresentam em solução, na forma de cátions complexos. Isto significa que, em lugar de cátions comuns, aparecem íons complexos formados do cátion metálico e de moléculas do solvente. Servem de exemplo os cátions  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  etc., no caso do solvente ser a água. Com outros solventes, como amônia líquida, ácido acético glacial, éter, acetona etc., um cátion sofreria uma solvatação, de maneira similar ao que ocorre com a água (hidratação).

No estudo da adsorção é de fundamental importância saber que tipos de espécies do metal estão presentes no meio aquoso. É importantes lembrar que a distribuição da espécie é dependente do pH e que a variação do pH vai favorecer a formação de uma espécie em relação a outras e esse dado deve ser analisado com o já discutido (item 3.4.5) pelo ponto de carga zero (PZC). Materiais com carga superficial negativa terão maior afinidade por espécies positivas. O mesmo princípio se aplica aos materiais com carga superficial positiva.

#### 3.4.6.1 Constante de estabilidade

A estabilidade dos complexos é determinada pela energia de ligação metal-ligante (M-L). A ligação que ocorre é caracterizada quantitativamente pelas constantes que descrevem o equilíbrio dos complexos. Para um exemplo geral:



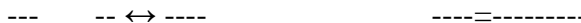
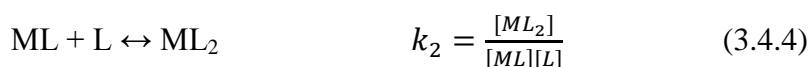
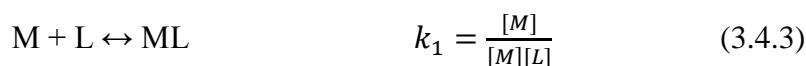
onde,  $\text{M}^{y+}$  representa o cátion metálico, L o grupamento neutro doador e  $[\text{ML}_x]^{y+}$  é o íon complexo formado.

A constante de estabilidade absoluta é obtida aplicando-se ao equilíbrio químico, representado pela equação descrita, a lei da ação das massas:

$$K = \frac{[ML_x]^{y+}}{[M^{y+}][L]^x} \quad (3.4.2)$$

Esta constante define a relação entre a concentração do íon complexo do metal e as concentrações dos íons metálicos e dos ligantes livres na solução. Conseqüentemente, quanto maior o valor de K, maior a estabilidade do complexo do metal.

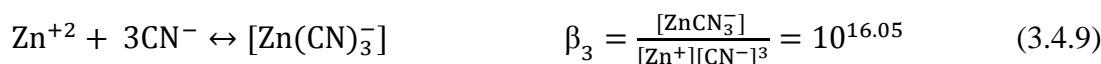
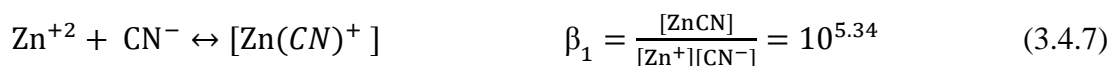
Quando se trata da formação de complexos envolvendo sucessivas etapas de reação, como no exemplo seguinte:



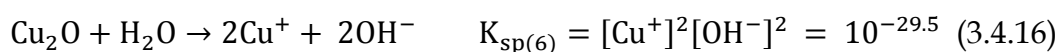
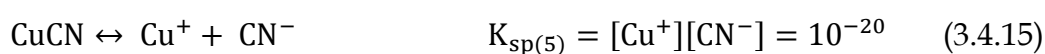
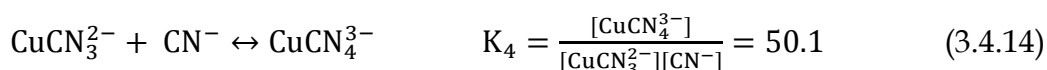
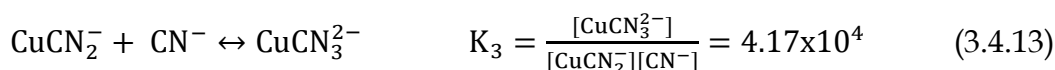
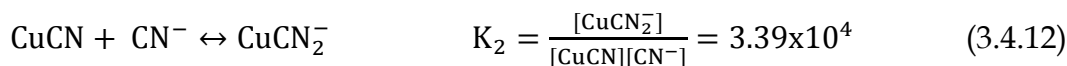
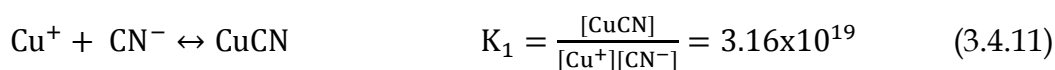
as constantes  $k_1, k_2, k_3, k_n$ , são chamadas constantes de formação parciais e o produto delas é a constante de formação absoluta ou total. Combinando-se por multiplicação, todas as equações acima, obtém-se a constante de estabilidade ou constante de formação do complexo ( $\beta$ ):

$$\beta_1 = k_1 ; \beta_2 = k_1 \cdot k_2 ; \beta_3 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 ; \beta_n = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_n$$

Em soluções aquosas a distribuição no equilíbrio das espécies de Zn(II) em meio cianídrico pode ser representada pelas reações 3.1-3.4 onde  $\beta_1$ - $\beta_4$  são as constantes de estabilidade dos complexos.



Em soluções aquosas o equilíbrio para os ciano-complexos de Cu(II) podem ser representados pelas reações 3.4.11-3.4.16 onde  $k_1$ - $k_4$  são as constantes de equilíbrio (LU *et al*, 2002).



As Figuras 1 e 2 mostram duas maneiras distintas de se representar a distribuição de espécies para os ciano-complexos de Zn(II) e Cu(II), respectivamente. Observa-se a íntima relação entre a distribuição das espécies e o pH do meio. Na distribuição do Zn(II) optou-se por empregar a percentagem da espécie e na distribuição dos íons cobre empregou-se logaritmo da concentração.

Durante a escolha do pH para utilização do adsorbente é preciso uma atenção especial para que nas condições escolhidas não se promova a precipitação dos metais, uma vez que tal processo seria indesejável pois tornaria a utilização do adsorbente desnecessária.

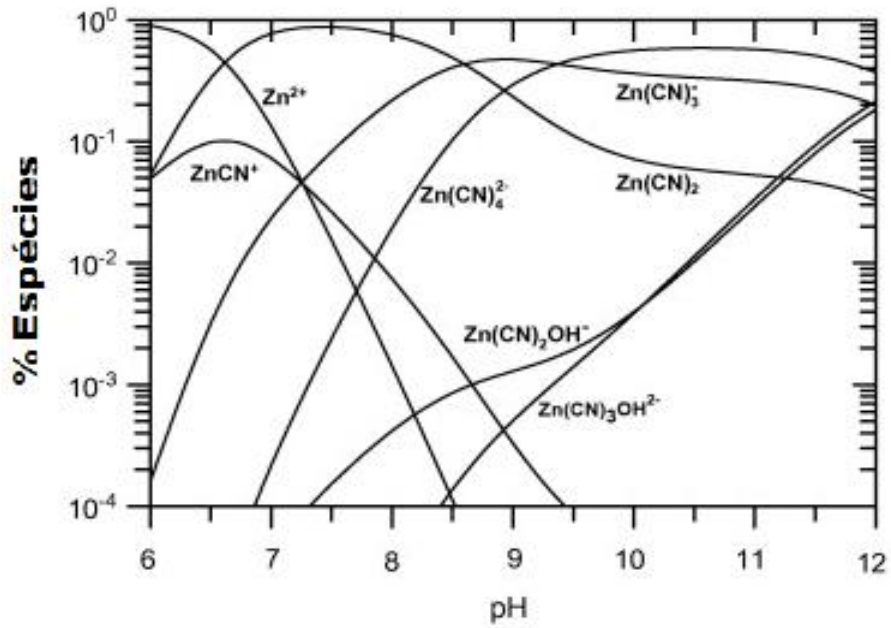


FIGURA 1 - Distribuição do Zn(II) no sistema Zn(II)/CN<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> em função do pH adaptado de (YNGARD *et al*, 2007)

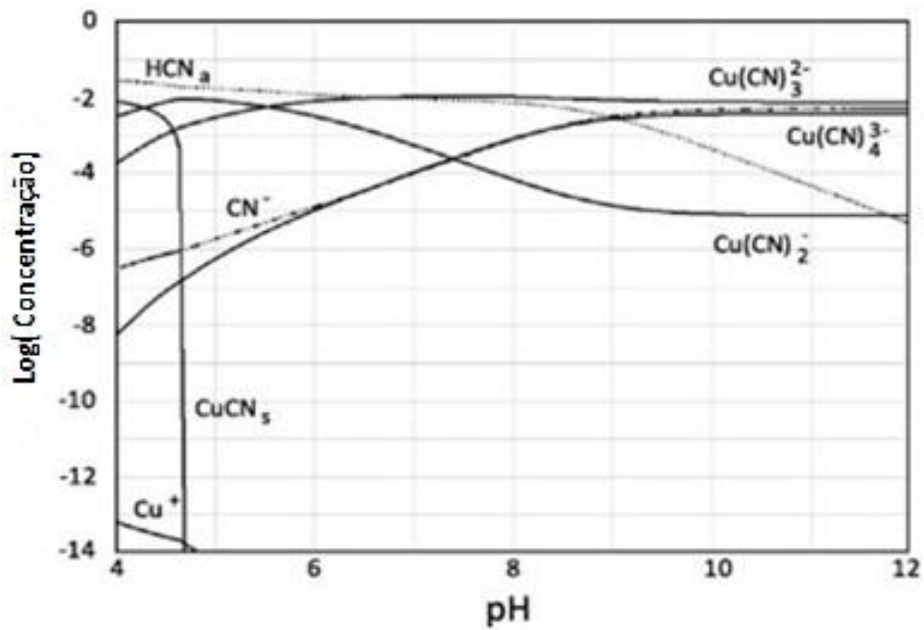


FIGURA 2 - Distribuição do Cu(II) no sistema Cu(II)/CN<sup>-</sup>/OH<sup>-</sup> em função do pH (adaptado de ALONSO-GONZÁLEZ *et al*, 2010).

### 3.5. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção ( $K_{ads}$ ) e a quantidade máxima de adsorbato que o material pode reter na sua superfície ( $q_{max}$ ) (ADAMSON & GAST, 1997). A Figura 3 representa um gráfico de isoterma, ou seja, a quantidade de adsorbato sobre a superfície do adsorbente é proporcional à concentração da espécie química na solução até a saturação da superfície do material, representada por um platô nos valores de  $q_{max}$ .

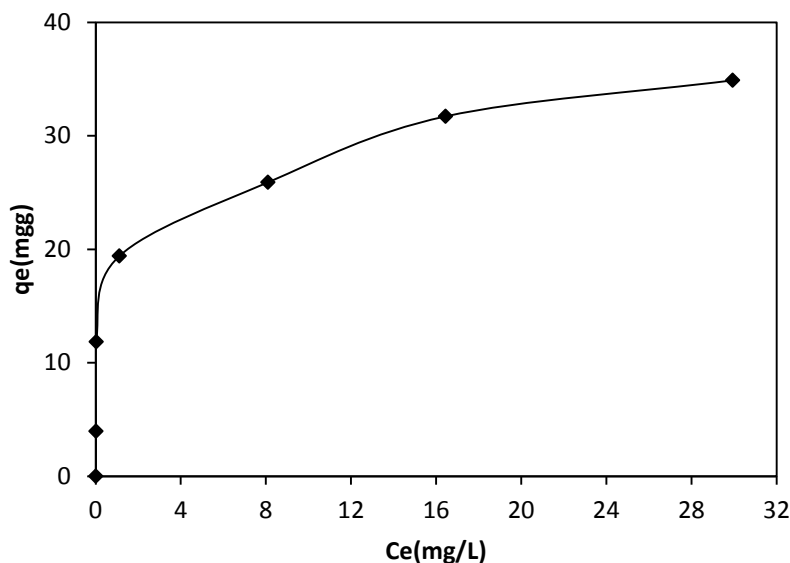


FIGURA 3 - Representação de uma isoterma de adsorção.

Existem diferentes modelos de adsorção, para as diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais obtidos permite uma melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo. Existem diversos tipos de modelos de adsorção tais como: Langmuir, Freundlich, Temkin, Halsey, Dubinin Raduskevich entre outros.

#### 3.5.1 Modelo de Langmuir

Segundo o modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918) no processo de adsorção de um gás há formação de uma monocamada sobre o adsorbente. As principais hipóteses deste modelo são:

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

Este modelo, na sua essência, assume que a superfície do adsorbente é completamente homogênea e que um número limitado de sítios do adsorbente são ocupados pelo soluto (CUSSLER, 1997; ÖZKAYA, 2005). A equação (3.5.1) representa o modelo de Langmuir:

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (3.5.1)$$

Nesta equação  $q$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorbente (mg/g),  $C_e$  a concentração da espécie no equilíbrio,  $q_{m\acute{a}x}$  e  $K_L$  são constantes.  $K_L$  (L/mg) é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorbente e o soluto;  $q_{m\acute{a}x}$  é a constante que representa a capacidade máxima de adsorção do adsorbente.

Quando  $K_L C_e \gg 1$ , a isoterma é muito favorável e se  $K_L C_e < 1$ , esta é quase linear.

A partir dos dados experimentais é possível calcular os parâmetros  $K_L$  e  $q_{m\acute{a}x}$  empregando tanto métodos de regressão linear quanto de regressão não linear.

A forma linear da equação 3.1 pode assumir cinco formas diferentes como mostrado na Tabela 3.1.

Do ponto de vista experimental o modelo de Langmuir sugere que se os dados teóricos descrevem bem a adsorção (ou seja os dados experimentais e os dados teóricos são concordantes) então a adsorção ocorreu com formação de uma monocamada e que a superfície do material adsorbente é homogênea de modo a satisfazer a condição de que as energias de adsorção são idênticas para todo e qualquer sítio de adsorção. Outro aspecto que deve ser considerado a cerca do modelo de Langmuir é quando ele não descreve o fenômeno estudado. Isso indica que há uma heterogeneidade da superfície do adsorbente. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Noutros, devido à própria estrutura do material adsorbente a energia de adsorção são distintas, promovendo, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção.

TABELA 3.1 - A cinco formas lineares do modelo de Langmuir.

Tipo	Forma Linear	Gráfico	Parametros	Equação
I	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}}$	$1/q_{\max}$ vs. $1/C_e$	$q_{\max} = 1/(\text{coeficiente linear})$ $K_L = \text{coeficiente linear}$ /inclinação	(3.5.2)
II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L}$	$C_e/q_e$ vs. $C_e$	$q_{\max} = 1/ \text{inclinação}$ $K_L = \text{inclinação}/ \text{coeficiente}$ linear	(3.5.3)
III	$q_e = -\left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{q_e}{C_e} + q_{\max}$	$q_e$ vs. $q_e/C_e$	$q_{\max} = \text{coeficiente linear}$ $K_L = 1/(-\text{inclinação})$	(3.5.4)
IV	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_{\max}$	$q_e/C_e$ vs. $q_e$	$q_e = - \text{coeficiente linear}$ /inclinação $K_L = (-\text{inclinação})$	(3.5.5)
V	$\frac{1}{C_e} = K_L q_{\max} \frac{1}{q_e} - K_L$	$1/C_e$ vs. $1/q_e$	$q_{\max} = \text{inclinação}/-$ coeficiente linear $K_L = - \text{intercept}$	(3.5.6)

Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais da grande maioria dos sistemas.

### 3.5.1.1 Os parâmetros de Langmuir

Os parâmetros  $K_L$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) dependem do material adsorbente e podem ser usados para comparar o desempenho do adsorbente. O parâmetro  $q_{\max}$  (limite de saturação) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e  $K_L$  (constante de Langmuir) com as forças de interação entre adsorbato e adsorbente. Quanto maior o valor de  $K_L$  melhor o desempenho do material adsorbente. Através de uma análise dimensional é possível perceber esse comportamento de  $K_L$ . Vejamos:

Partindo da equação 3.5.1 temos:

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Isolando  $K_L$  seguimos as seguintes etapas:



$$(a) \quad q + qK_L C_e = q_{m\acute{a}x} K_L C_e$$

$$(b) \quad q + qK_L C_e = q_{m\acute{a}x} K_L C_e$$

$$(c) \quad q_{m\acute{a}x} K_L C_e - qK_L C_e = q$$

$$(d) \quad K_L C_e (q_{m\acute{a}x} - q) = q$$

$$(e) \quad K_L = \frac{q}{C_e (q_{m\acute{a}x} - q)}$$

$$(f) \quad K_L \propto \frac{1}{C_e}$$

Sendo  $C_e$  a concentração da espécie química no equilíbrio (e, portanto, a espécie que não foi adsorvida) percebe-se que quanto menor sua quantidade maior a eficiência do processo e maior o valor de  $K_L$

### 3.5.1.2 O fator de separação $R_L$

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação  $R_L$ , que é uma constante adimensional definida conforme a equação 3.7 (MAGDYA & DAIFULLAH, 1998).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (3.5.7)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial do analito em solução e  $K_L$  é a constante relacionada à energia de adsorção (constante de Langmuir). Os valores de  $R_L$  indicam a natureza da adsorção. Se  $R_L > 1$  a adsorção não é favorável; se  $R_L = 1$  a adsorção é linear; se  $0 < R_L < 1$  a adsorção é favorável e se  $R_L = 0$  a adsorção é irreversível (MAGDYA e DAIFULLAH, 1998).

Além do fator de separação, outro parâmetro que fornece informações quanto ao processo adsorptivo é a relação entre as constantes de Langmuir de um componente 1 em relação a um componente 2, chamado afinidade de adsorção. Para o cálculo da afinidade de

adsorção a maior constante de equilíbrio deve ser dividida pela menor. Esse parâmetro mede o quanto o adsorbente tem mais afinidade por um dos adsorbatos (MACHIDA *et al*, 2005).

### 3.5.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade na sua superfície. Segundo Suzuki (1990), não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não prevê a saturação. A equação não linear é dada pela equação (3.5.8).

$$q = K_f.(C_e)^{1/n} \quad (3.5.8)$$

A sua forma linearizada assume a seguinte forma (equação 3.5.9):

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (3.5.9)$$

Os parâmetros  $K_f$  e  $n$  são as constantes de Freundlich e o coeficiente de afinidade, respectivamente. Na forma linear podem ser determinados através dos coeficientes linear e angular, respectivamente.

Na saturação  $q_e$  se torna constante, independente do aumento do  $C_e$ , de modo que a equação de Freundlich não possa mais ser utilizada (RUTHVEN, 1984; COLES *et al.*, 2006).

#### 3.5.2.1 Os parâmetros de Freundlich

A constante  $K_f$  ( $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ) está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e  $n$  indica se o processo é ou não favorável, valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 são indicativos de condições favoráveis do processo de adsorção (SATYANARAYANA *et al*, 1999). Quando  $n$  assume valor negativo indica que o solvente tem mais afinidade pelo adsorbente que o adsorbato. Valores de  $n$  entre 0 e 1 indicam que a adsorção não é favorável.

### 3.5.3 Modelos de Temkin

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorbato – adsorbente no processo de adsorção. Temkin observou experimentalmente que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. Deste modo, Temkin derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as

moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorbente (MASEL, 1996). Assim sendo:

$$q = B \ln(K_T C_e) \quad (3.5.10)$$

Onde  $K_T$  (L/mg) é a constante de isoterma de Temkin, B pode ser descrito com sendo  $\frac{RT}{b}$ , onde R (J/K) é a constante dos gases, T(K) a temperatura absoluta e b a constante relacionada com o calor de adsorção dada em KJ/mol.

A forma lineariza da equação 3.59 é representado pela equação 3.510:

$$q = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad (3.5.11)$$

A equação de Temkin tem sido utilizada com sucesso para descrever diversos processos de bioadsorção na remoção de metais (CHEN *et al*, 2008; ŞENGİL *et al*, 2009).

#### 3.5.4 Modelo de Dubinin Radushevich(D-R)

A isoterma de DUBININ-RADUSCHEVICH (1947) consiste num modelo empírico inicialmente concebido para a adsorção de vapores, em condições subcríticas, em sólidos microporosos. Geralmente o modelo tem sido aplicado para descrever o mecanismo de adsorção (GUNAY *et al*, 2007), considerando uma distribuição de energia Gaussiana sobre uma superfície heterogênea.

A isoterma de Dubinin-Radushevich está baseada na teoria do potencial proposta por Polianyi (DABROWSKI, 2001,). A equação na sua forma não linear é dada pela Equação 3.5.12 onde

$$q_e = q_m \exp(-k\varepsilon^2) \quad (3.5.12)$$

Linearizando-se obtém-se:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - k\varepsilon^2 \quad (3.5.13)$$

Onde:

$\varepsilon$  – potencial de Polianyi

$q_e$  – capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mol.g}^{-1}$ );

$q_m$  – capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada ( $\text{mol.g}^{-1}$ );

$k$  – constante associada a energia de adsorção.

O potencial  $\varepsilon$  é representado pela Equação 3.5.14

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (3.5.14)$$

Onde:

R- constante dos gases reais ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}$ );

T- temperatura na escala termodinâmica (K);

Ce- concentração da espécie química ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

O  $k$  presente na equação 3.5.12 representa uma constante que está associado a energia média de adsorção ( $E, \text{kJ.mol}^{-1}$ ) através da Equação 3.5.15

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (3.5.15).$$

A energia média de adsorção que o modelo de Dubinin Radushevich fornece , permite a obtenção de uma valiosa informação que está relacionada à natureza da adsorção. Valores de  $E < 8 \text{ kJ}$  são atribuídos a fissorção e compreendidos entre  $8\text{-}16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  são típicos de uma quimissorção (KIRAN *et al*, 2006).

### 3.5.5 Método Scatchard no estudo de adsorção

A análise de Scatchard (1949) é uma técnica amplamente utilizada para avaliar a afinidade da espécie adsorbente pelos sítios de ligação disponíveis. É um método eficaz e bastante simples que permite caracterizar se o processo de adsorção envolve mais de um sítio de ligação. Tais informações são de considerável importância quando se deseja entender o possível mecanismo envolvido.

O método de Scatchard consiste na linearização da isoterma de adsorção de Langmuir, onde o grau de ocupação médio dos sítios de complexação ( $\theta$ ) de uma dada classe ( $i$ ) de adsorbente (com um ligante na superfície) com afinidade por uma espécie química a ser adsorvida é definido como (Equação 3.5.16): (BUFTLE, 1988).

$$\theta^i = \frac{[ML^i]}{[L^i]_t}, \quad (3.5.16)$$

Onde:  $[ML^i]$  = concentração de íon metálico complexado na superfície do adsorbente (de uma determinada classe  $i$ ) em  $\text{mol.L}^{-1}$ ;  $[L^i]$  = concentração total dos sítios de complexação para uma determinada classe ( $i$ ) de adsorbente em  $\text{mol.L}^{-1}$ . Para ligantes de ocorrência natural onde a massa molar não é definida por um único valor, assim como a concentração total dos sítios de complexação não é conhecida *a priori*, expressa-se o grau de ocupação médio como (Equação 3.17): (BUFTLE, 1988)

$$\delta^i = \frac{[ML^i]}{\{P\}} = C_e^i \theta \quad (3.5.17)$$

Onde:  $\{P\}$  = concentração do ligante em  $\text{g.L}^{-1}$ ;  $C_e^i$  = capacidade complexante, que é o número de mols de sítios de complexação de uma determinada classe de adsorbente (de uma classe) por grama de ligante.

A concentração total de sítios de complexação de uma classe de adsorbente pode ser obtida a partir da relação (Equação 3.5.18):

$$[L^i]_t = C_e^i \{P\} \quad (3.5.18)$$

O grau de ocupação médio pode ser expresso de acordo com a isoterma de adsorção de Langmuir (Equação 3.5.19) : (BUFFLE, 1988)

$$\delta^i = \frac{[ML^i]}{\{P\}} = C_e^i \left( \frac{k^i[M]}{1+k^i[M]} \right) \quad (3.5.19)$$

Onde:  $k^i$  = constante de estabilidade média para o complexo  $ML^i$ .

A Equação 3.5.20 pode ser linearizada, de acordo com a proposta de Scatchard (Scatchard, 1949), que resulta na expressão:

$$\frac{[ML^i]}{[M]} = k^i[L^i]_t - k^i[ML^i] \quad (3.5.20)$$

Da Equação 3.5.19, conclui-se que um gráfico de  $[ML^i]/[M]$  em função de  $[ML^i]$ , produz uma reta, cujo coeficiente angular fornece o negativo da constante de estabilidade média condicional para o complexo formado entre M e os sítios de ligação na superfície do adsorbente de uma determinada classe (i). A divisão do coeficiente linear pelo angular, fornece o valor da concentração total de ligante  $[L^i]_t$ .

Quando  $i = 2$ , a Equação 3.5.19 deixa de ser linear. Entretanto, se  $k^1$  e  $k^2$  forem significativamente diferentes, dois segmentos lineares são obtidos, permitindo estimar  $k^1$ ,  $k^2$ ,  $[L^1]_t$  e  $[L^2]_t$ .

Assim, em comparação com outras transformações amplamente empregadas da Equação de Langmuir clássicas, a transformação de Scatchard fornece informações mais concisas sobre os fenômenos de afinidade. A vantagem principal da análise de afinidade se encontra sob o fato de que ela facilita a investigação dos efeitos na superfície promovidas pela modificação química do adsorbente. No estudo de adsorção, uma forma de se fazer a análise referente aos sítios de ligação podem ser obtidas a partir do perfil da curva do gráfico  $q/C$  contra  $q$ , que é chamado de gráfico de Scatchard, e que tem o mesmo significado da Equação 3.5.20.

### 3.6 Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção, são importantes para compreensão da interação adsorbente/adsorbato, através da determinação de parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação, taxa de adsorção inicial. O estudo cinético também estabelece os tempos necessários para se alcançar o equilíbrio para determinadas condições experimentais. Estes tempos são necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorbente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos.

A Figura 4 mostra um gráfico representando uma adsorção ideal, na qual a variação da quantidade adsorvida ocorre em função do tempo e, a partir dos valores experimentais obtidos, modelos cinéticos teóricos poderão ser estimados a fim de se determinar os respectivos valores da ordem e da constante de velocidade.

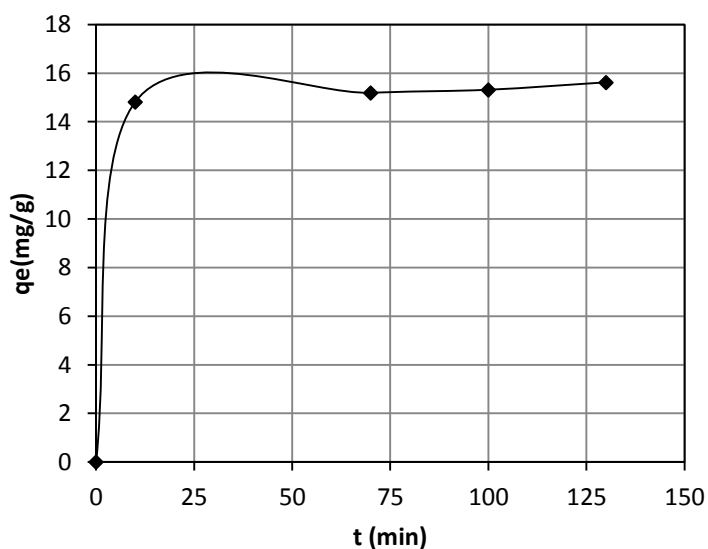


FIGURA 4 - Exemplo de um estudo da cinética de adsorção.

As aplicações práticas do processo de adsorção, no controle ambiental de meios aquosos, vêm sendo largamente estudadas. Segundo RUDZINSKI & PLAZINSKI (2006), as cinéticas de adsorção dependem das interações entre adsorbente e adsorbato e das condições do sistema. A taxa na qual o adsorbato é removido pelo adsorbente é chamada de taxa de adsorção. Segundo CLAUDINO (2003), a cinética depende das seguintes características:

- características físico-químicas do adsorbente, como por exemplo, a estrutura dos poros e a granulometria;

- Características do adsorbato como, por exemplo, o peso molecular, a solubilidade, a carga iônica e a natureza do adsorbato;
- Características da solução, como, por exemplo, o pH, a temperatura e a concentração da solução.

Para SAG e KUTSAL (1998), várias propriedades são capazes de indicar as afinidades e capacidades da bioadsorção, sejam elas em sistemas monocomponentes ou multicomponentes. Tais propriedades são a eletronegatividade, o raio iônico, o potencial de redução e o potencial de ionização. Quanto mais eletronegativo for o íon metálico, maior será a atração deste com a superfície do bioadsorbente. Da mesma forma, quanto menor for o raio iônico do íon metálico, pode-se fixar/adsorver uma quantidade maior em uma mesma área.

### 3.6.1 Modelos cinéticos

A cinética considera os fenômenos de transferência de massa, a qual é um parâmetro importante nos estudos da adsorção, uma vez que com os dados experimentais da cinética de adsorção fornecem o tempo de equilíbrio, este é o tempo requerido para que o adsorbente adsorva a quantidade máxima possível de adsorbato. Os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-primeira ordem de LAGERGREN(1898), pseudo-segunda ordem (HO & MCKAY, 1998), e a Equação de Elovich, proposta por Roginsky e Zeldovich em 1934.

### 3.6.2 Modelo de Lagergren - Pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira-ordem sugerida por Lagergren (1898) baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e é expressa como segue:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t), \quad (3.6.1)$$

onde:

$K_1$  - constante de velocidade;

$q_e$  - quantidade de metal, adsorvido por quantidade de biomassa (mg/g) no tempo de equilíbrio;

$q_t$  - a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no tempo  $t$ ;

$t$  = tempo.



Após a integração e aplicando as condições de contorno; em  $t=0$  temos  $q_t=0$  e em  $t= t$  tem-se  $q_t=q_t$ , a equação toma a seguinte forma não linear (Equação 3.6.2):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3.6.2)$$

Após linearização tem-se a forma da Equação 3.6.3

$$\ln(q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (3.6.3)$$

O gráfico  $\ln(q_t)$  versus  $t$  gera uma reta onde a partir da qual se obtém o parâmetros  $K_1$ , a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ ), que corresponde ao coeficiente angular da reta.

Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira-ordem não se ajusta bem em todo o intervalo do tempo de contato e geralmente é aplicável durante a fase inicial do processo de adsorção. Um modelo que tem sido largamente empregado com sucesso no estudo da cinética é o modelo de pseudo-segunda-ordem de Ho e Mckay.

**3.6.3 Modelo de Ho-McKay – Pseudo-segunda ordem (HO & MCKEY, 1998; CRINI *et al.*,2007; OZACA E SENGIL, 2004)**

Se a taxa de adsorção seguir um mecanismo de segunda ordem a equação cinética que descreve o processo pode ser representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.6.4)$$

Onde:

$K_2$  - constante de velocidade;

$q_e$  - quantidade de metal, adsorvido por quantidade de biomassa(mg/g) no tempo de equilíbrio;

$q_t$  - a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no tempo  $t$ ;

$t$  = tempo.

Após integração e aplicando as condições de contorno; em  $t=0$  temos  $q_t=0$  e em  $t= t$  tem-se  $q_t=q_t$ . Após integração a equação toma a seguinte forma não linear(Equação 3.6.5):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.6.5)$$

Isolando  $q_t$  da Equação 3.6.5 encontramos a forma não linear da equação de pseudo-segunda ordem (Equação 3.6.6)

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3.6.6)$$

Ho e McKay (1998) propuseram a seguinte rearranjo da Equação 3.6.6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.6.7)$$

O gráfico ( $t/q_t$ ) versus  $t$  gera uma reta onde a partir do qual se obtém os parâmetros  $K_2$ , e a constante de velocidade ( $\text{g.mg.min}^{-1}$ ), a partir do coeficiente linear da reta.

O produto  $k_2 q_e^2$  é chamado de taxa inicial de adsorção.

### 3.6.4 Equação de Elovich

A equação de Elovich (ROGINSKY & ZELDOVICH, 1934) foi desenvolvida inicialmente para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido (SENGIL *et al*, 2009). Surpreendentemente esta equação tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido.

A equação linear (3.6.10) foi obtida a partir da seguinte equação diferencial

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t}, \quad (3.6.8)$$

Cuja forma não linear é dada pela Equação (3.6.9)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (3.6.9)$$

Onde:

$\alpha$  - é a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ );

$\beta$  - constante de dessorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$q_t$  - a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) utilizada no tempo  $t$ ;

$t$  = tempo.

Após integração e aplicando as mesmas condições de contorno da equação de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem a equação toma a seguinte forma linear (equação 3.28):

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (3.6.10)$$

O gráfico (q) x ln(t) gera uma reta onde da qual se obtém os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , a partir do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente.

### 3.7 Modelos de difusão

#### 3.7.1 Modelo de Webber – Morris

De acordo com WEBER e MORRIS (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da taxa, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (Equação 3.7.1). Assim, a constante de difusão intrapartícula ( $k_{di}$ ) pode ser determinada pela equação Webber-Morris: intrapartícula no macro, meso e microporo (estágio II) empregando a equação 3.20. (SENGIL *et al*, 2009).

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C \quad (3.7.1)$$

onde  $q_t$  é a quantidade do adsorbato adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  (min) é o tempo de agitação e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

De acordo com a equação de Weber-Morris, os valores de  $k_{di}$  ( $\text{mg.g min}^{-1/2}$ ) e  $C$  podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico  $q_t$  vs  $t^{1/2}$ , respectivamente. Os valores de  $C$  dão uma idéia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de  $C$  maior será o efeito da camada limite (DIZGE *et al*, 2008).

Uma vez determinado a constante de difusão  $k_{di}$  é possível determinar o coeficiente de difusão  $D$  ( $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ ) através da seguinte Equação 3.7.2

$$k_{di} = \left(\frac{3q_e}{d}\right) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (3.7.2)$$

Onde:

$K_{di}$  - constante de difusão;

$q_e$  - quantidade de metal, adsorvido por quantidade de biomassa ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo de equilíbrio;

$D$  - coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ )

d = diâmetro médio das partículas (cm)

### 3.7.2 Modelo de difusão de Boyd

Para se determinar se o processo de adsorção ocorre através de difusão externa (difusão intrafilme) ou um mecanismo de intraporo (intrapartícula) os dados cinéticos foram investigados pelo modelo de Boyd (BOYD *et al*, 1947). Se a difusão no interior dos poros é a etapa limitante do processo de adsorção então o resultado pode ser expresso como:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-\pi^2 Bt), \quad (3.7.3)$$

Onde B é uma constante, e F é obtido pela equação 3.7.4

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (3.7.4)$$

O valor de Bt é determinado a partir da combinação das duas equações abaixo, desenvolvidas por REICHENBERG (1953):

$$\text{Para } F > 0,85 \quad Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (3.7.5)$$

$$F < 0,85 \quad Bt = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\left( \pi - \left( \frac{\pi^2 F}{3} \right) \right)} \right)^2 \quad (3.7.6)$$

O termo Bt é calculado para cada valor de F, e, em seguida, os valores resultantes de Bt são traçados contra t. Se o gráfico gerar uma reta que atravessa a origem é possível concluir que o processo de difusão intraporo é a etapa limitante do processo de adsorção para a faixa de tempo especificada. A inclinação é igual a constante B (constante de Boyd). O coeficiente de difusão D (cm<sup>2</sup>.min<sup>-1</sup>) está relacionado à constante de Boyd através da Equação 3.7.7.

$$B = \frac{(\pi^2 D)}{d^2}, \quad (3.7.7)$$

Onde

D – coeficiente de difusão (cm<sup>2</sup>.min<sup>-1</sup>);

d = diâmetro médio das partículas (cm);

B = constante de Boyd.

### 3.8 Estudo termodinâmico

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é importante, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorbente tem alta afinidade pelo adsorbato. Além disso, os parâmetros podem fornecer informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorbente e se o processo envolve adsorção física ou química. Neste trabalho realizou-se o estudo termodinâmico de adsorção do íon Cu(II) no adsorbente (BCAlc).

A fim de melhor compreender o mecanismo da adsorção, é importante calcular os parâmetros termodinâmicos (SEKI & YURDAKOÇ, 2006; KARAGÖZ *et al*, 2007): energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), entalpia padrão ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) e entropia padrão ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ )

A energia livre padrão de Gibbs da adsorção pode ser estimada a partir da Equação (3.8.1) ou pela Equação (3.8.2)

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K \quad (3.8.1)$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads} \quad (3.8.2)$$

Onde  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) é a energia livre padrão de Gibbs,  $K$  é a constante de equilíbrio da adsorção ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) são a entalpia e a entropia padrão, respectivamente.

Os valores da  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  e da  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  podem ser encontrados a partir da Equação 3.8.3 de Van't Hoff.

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} \quad (3.8.3)$$

O gráfico de  $\ln K$  versus  $1/T$  é uma linha reta, onde os coeficientes angular e linear fornecem os valores da  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  e da  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  (SEKI & YURDAKOÇ, 2006; KARAGÖZ *et al*, 2007), respectivamente.

O valor da constante de equilíbrio pode ser obtido a partir das equações das isotermas de Langmuir ( $K_L$ ) ou Temkin ( $K_T$ ). Na literatura também se emprega  $K_c$  a partir da Equação 3.8.4 .

$$K_C = \frac{q_e m}{C_e L} \quad (3.8.4)$$

Valores negativos para  $\Delta G_{\text{ads}}$  acompanhados de valores positivos para  $\Delta S_{\text{ads}}$  indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorbente tem afinidade pelo adsorbato. Além disso, valores positivos para  $\Delta S_{\text{ads}}$  sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorbente (VARSHNEY *et al.*, 1995; SRIVASTAVA *et al.*, 2006; RAJORIYA *et al.*, 2007).

O valor da constante de equilíbrio pode ser obtido a partir das equações das isotermas de Langmuir ( $K_L$ ) (ou Temkin) ou calculado ( $K_C$ ) de acordo com a Equação 3.8.4.

A distribuição do adsorbato entre a fase fluída e a fase adsorvida envolve um equilíbrio que é governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são geralmente representados na forma de isotermas, que são gráficos da variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorbente com a pressão parcial ou concentração da fase fluída, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorbato/adsorbente. A informação obtida através dessa análise é importante na determinação da quantidade total de adsorbente necessária para um determinado processo (como para reciclagem de águas industriais, purificação de substâncias, entre outros) e, conseqüentemente, no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo.

### **3.9 Função Erro e os modelos não lineares**

HO and McKAY (1998) publicaram um trabalho onde demonstraram que os modelos não lineares estão sujeitos a erros menores que os modelos lineares em que neste último se aplica uma regressão linear e obtêm-se os parâmetros a partir do coeficiente angular e linear da reta. O processo de otimização dos modelos requer a escolha de uma função erro para avaliar a concordância dos dados teóricos com os dados experimentais.

#### **3.9.1 Alguns aspectos do uso de modelos não lineares:**

- os modelos não lineares tem uma base teórica e os parâmetros dos modelos fornecem um maior conhecimento sobre o fenômeno em estudo do que os modelos lineares.
- os modelos não lineares, geralmente fornecem um bom ajuste, com menos parâmetros do que os modelos lineares.

- A transformação de um modelo não linear em um modelo linear nos parâmetros, se por um lado facilita o processo de ajuste, implica em fazer suposições não realísticas sobre o termo dos erros (distribuição normal com variância constante); além disso, perde-se informação sobre os erros padrões dos parâmetros originais.

- Além disso, existem modelos que são intrinsecamente não lineares, isto é, não podem ser linearizados por transformação.

### **3.10 Estudo de coluna**

Experimentos de adsorção, em sistema de batelada, são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente. Para sistemas aplicados em escalas maiores, empregam-se métodos de adsorção em leito fixo (COONEY, 1999). Este tipo de sistema permite tratar grandes volumes de solução, embora limitado pela capacidade de retenção da biomassa (COSTA & FRANÇA, 1997).

O estudo de adsorção em sistemas dinâmicos reflete melhor o comportamento real do processo, pois estes envolvem fluxo líquido e transferência de massa. O comportamento dinâmico envolve a saturação ao longo de uma coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção simultaneamente (VOLESKY, 2001), enquanto nos experimentos em batelada, varia somente com o tempo (SÁNCHEZ *et al*, 1999).

Os projetos de colunas de adsorção envolvendo com processo de troca iônica, apesar de serem ocorrências distintas, seguem basicamente os mesmos procedimentos. O comportamento de troca iônica ou adsorção pode ser evidenciado de maneira dinâmica, e nestes casos, longe do equilíbrio, a troca ocorre de forma mais aproximada aos processos industriais.

Para se projetar uma coluna, inicialmente, é necessário compreender os dados de equilíbrio para que possa complementar os dados dinâmicos. Daí a importância da construção das isotermas, as quais podem informar o mecanismo de adsorção ou troca iônica envolvido no processo de remoção de íons de metais.

A adsorção em leito fixo é uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até traços de componentes de grandes volumes de soluções diluídas. A compreensão dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica destes processos é de fundamental importância, principalmente, em aplicações em grande escala, quando é necessário manter níveis muito baixos de espécies poluidores em efluentes industriais.

### **3.10.1. Adsorção em coluna de leito fixo**

A escolha do sistema de operação de adsorção depende principalmente da quantidade de fluido a ser tratada e de sua continuidade e composição, assim como das condições de regeneração do adsorbente (GASPAR, 2003). As isotermas de adsorção têm sido utilizadas na triagem preliminar de um adsorbente, pois dão uma indicação da eficácia de adsorção para remoção de poluentes específicos, bem como a quantidade máxima que pode ser adsorvido por uma unidade particular. No entanto, esses experimentos realizados em batelada, são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente, além de não fornecer dados para dimensão exata dos sistemas contínuos de tratamento (GASPAR, 2003; GUPTA *et al*, 1997; SOUSA, 2007).

No funcionamento prático dos processos de adsorção em larga escala, colunas de leito fixo de fluxo contínuo são frequentemente as mais utilizadas (AKSU & GÖNEN, 2006). Esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo um uso mais eficiente do adsorbente (LODEIRO *et al*, 2006; SOUSA, 2007).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna onde partículas do adsorbente são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente. Em tal sistema a concentração do adsorbato nas fases líquida e sólida varia com o tempo de contato (AKSU & GÖNEN, 2006). Inicialmente, a concentração do íon metálico no efluente a jusante a coluna é baixa, uma vez que o adsorbente remove efetivamente os íons que entram na coluna. A concentração de íon metálico na água residuária que sai da coluna aumenta à medida que o adsorbente remove o soluto, até que no ponto de saturação dos sítios do adsorbente, a concentração de íon metálico no efluente a jusante se iguala a concentração do metal no efluente a montante a coluna (GASPAR, 2003).

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna leito fixo são descritos em termos da concentração a jusante/a montante ( $C_e/C_o$ ) versus tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, a curva de ruptura ou “breakthrough”. O tempo de avanço e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção (AKSU & GÖNEN, 2006).

### **3.10.2 Curva de ruptura “breakthrough”**

Em nível operacional, uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver um determinado componente de interesse. Este



tempo de trabalho pode ser melhor definido pela análise da denominada curva de “Breakthrough” ou curva de ruptura, como ilustrado na Figura 5. Segundo PERUZZO (2003), o tempo no qual a curva de “Breakthrough” aparece e a sua forma são influenciados pelas condições de operação do adsorvedor de leito fixo, sendo também influenciada pela isoterma de adsorção e pela difusão no interior das partículas adsorventes. A curva usualmente tem a forma de S, embora ela possa ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada. A relação de equilíbrio de adsorção, o mecanismo de difusão no adsorvente, a velocidade do fluido, a concentração inicial, o comprimento e o diâmetro do adsorvedor tem influência na forma da curva de um sistema em particular.

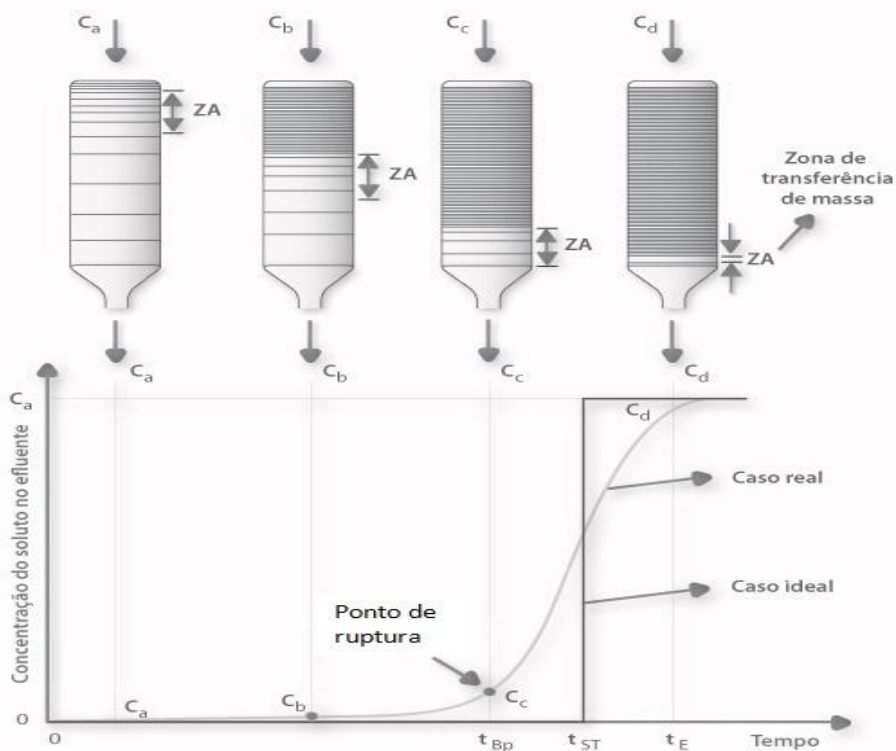


FIGURA 5 - Curva típica de saturação de adsorbentes em leito fixo.

Numa curva de ruptura ideal pressupõe-se que a remoção do adsorbato é completa nos estágios iniciais de operação. Geralmente o ponto de ruptura, designado por  $C_b$ , é escolhido como sendo o ponto em que a concentração do adsorbato no efluente que deixa a coluna é de 5 % da concentração inicial. Da mesma forma é escolhido para o ponto de exaustão,  $C_x$ , uma concentração em torno de 90% de  $C_0$ . A quantidade de massa total do efluente passando por unidade de secção transversal até o ponto de ruptura e a natureza da curva de ruptura entre os valores de  $V_b$  (correspondente a  $C_b$ ) e  $V_x$  (correspondente a  $C_x$ ) são importantes para a concepção de um adsorbente de leito fixo (GUPTA *et al*, 1997).

O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM pode ser considerada como uma região dentro da coluna em que a concentração do sorbato varia de 90% a 5% do seu valor de alimentação, ou seja, ela se desenvolve entre a seção da coluna que está saturada com os solutos e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Esta é a região onde a maior parte da transferência de massa ocorre. Esta zona de saturação parcial se move através da coluna na direção do fluxo a uma certa taxa, que é predominantemente determinada pela carga de sorbato, a capacidade adsorvente, e a taxa de alimentação da coluna. Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de sorvato no efluente começa a aumentar gradualmente. A coluna está operacional até que a ZTM chega ao final da coluna e o efluente é praticamente sorvato livre. No final a curva de ruptura reflete a forma da ZTM. Quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor esta região, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação e mais completa é a dessorção dos metais (Figura 3.10.1) (COONEY, 1999; GASPAR, 2003; NAJA; VOLESKY, 2006; MOREIRA, 2008; GUPTA *et al.*, 1997).

### 3.10.3 Parâmetros para o design de colunas em leito fixo

#### 3.10.3.1 Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e densidade de empacotamento ( $\rho_e$ ).

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito e é determinada pelo método ASTM (América Society for Testing and materials D2854). A partir da densidade aparente pode-se calcular o volume aparente ( $V_{ap}$ ) para uma determinada massa (GABAI, 2000).

Posteriormente determinou-se a densidade de empacotamento do leito ( $\rho_e$ ), representada por:

$$\rho_e = \frac{m_L}{V_L} \quad , \quad (3.10.1)$$

Onde:

$m_L$  é a massa total do leito de partículas dentro da coluna;

$V_L$  é o volume total (interno) da coluna vazia.

A partir do valor de  $\rho_e$  determinou-se a porosidade do leito, que representa a fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente que pode ser expressa por:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_e}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (3.10.2)$$

Onde:

$\rho_e$  é a densidade de empacotamento;

$\rho_{ap}$  é a densidade aparente;

$V_L$  é o volume total interno da coluna vazia;

$V_{ap}$  é o volume total de partículas do leito (volume aparente).

### 3.10.3.2 Tempo para o estabelecimento da zona de adsorção primária ZAP ( $t_x$ )

A porção compreendida entre  $C_x$  (ponto de exaustão) e  $C_b$  (ponto de ruptura) é conhecida como zona de adsorção primária (ZAP). O tempo total para o estabelecimento da ZAP é dado pela Equação 3.10.3 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU & GUPTA, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F} \quad , \quad (3.10.3)$$

Onde:

$t_x$  - é o tempo total para o estabelecimento da ZAP (min);

$V_x$  - o volume de exaustão (mL);

$V_b$  - é o volume de ruptura (mL);

$F$  - o fluxo volumétrico (mL.min<sup>-1</sup>).

### 3.10.3.3 Tempo necessário para mover a ZAP na coluna ( $t_\delta$ )

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela Equação 3.10.4 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU & GUPTA, 2005):

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F} \quad , \quad (3.10.4)$$

Onde:

$t_\delta$  é o tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min);

$V_x$  o volume de exaustão (mL);

$V_b$  é o volume de ruptura (mL) e

$F$  o fluxo volumétrico (mL.min<sup>-1</sup>).

### 3.10.3.4 Razão de profundidade do leito do adsorvente

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo (U) é dado pela Equação 3.10.5 (GUPTA *et al*, 1997; 2000; KUNDU & GUPTA, 2005):

$$U = \frac{\delta}{D} = \left( \frac{t_{\delta}}{t_x - t_f} \right) \quad (3.10.6)$$

Onde:

$\delta$  é o comprimento da ZAP (cm);

D é a profundidade do leito (cm);

$t_f$  o tempo para a formação da ZAP, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão.

$t_x$  - é o tempo total para o estabelecimento da ZAP (min);

### 3.10.3.5 Tempo necessário para formação inicial da ZAP ( $t_f$ )

O tempo necessário para a formação da ZAP é dado pela Equação 3.10.7 (GUPTA *et al*, 1997; 2000; KUNDU & GUPTA, 2005):

$$t = (1 - F) t_{\delta} \quad (3.10.7)$$

Onde:

F é a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura.

A capacidade fracional do adsorvente é dada pela Equação 3.10.8 (GUPTA *et al*, 1997; 2000; KUNDU & GUPTA, 2005):

$$F = \frac{\int_{V_b}^{V_x} (C_o - C_e) dx}{C_o (V_x - V_b)} \quad (3.10.8)$$

### 3.10.3.6 Percentual de saturação da coluna

O percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 3.10.9 (GUPTA *et al*, 1997; 2000; KUNDU & GUPTA, 2005):

$$\%S = \left[ 1 + \left( \frac{\delta(1-F)}{D} \right) \right] x 100 \quad , \quad (3.10.9)$$

Onde:

S é o percentual de saturação da coluna (cm);

D é a profundidade do leito (cm);

F é capacidade fracional do adsorbente

### 3.10.3.7 Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela Equação 3.10.10 (GASPAR, 2003):

$$q = \frac{c_o \cdot F}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{c_e}{c_o}\right) dt \quad , \quad (3.10.10)$$

Onde:

q é a capacidade máxima da coluna ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

Co é a concentração inicial do efluente ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );

F é fluxo volumétrico ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Ce é concentração do efluente que sai da coluna ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );

m é a massa de adsorbente empacotado na coluna.

t é o tempo em minutos

### 3.10.3.8 Tempo de contato do leito vazio

Em alguns sistemas de escala real, um comportamento padrão não é observado, a curva de ruptura dependerá da profundidade do leito adsorbente. Essa dependência pode ser determinada realizando-se experimentos em coluna em escala piloto, na mesma vazão, variando-se as profundidades (ou alturas) do leito adsorbente. Em seguida, determinam-se os tempos de ruptura de cada curva, obtidos a partir da concentração de ruptura que deve ser a mesma para todas as curvas de ruptura. O tempo de contato do leito vazio (EBCT) é a medida de quanto tempo uma parcela do fluido permanece na coluna, baseando-se no fato de que a coluna não contém material adsorbente (COONEY, 1999; SRIVASTAVA *et al* , 2008). O EBCT é dado pela equação 3.10.11:

$$EBCT(\text{min}) = \frac{V_L}{H \times A_{sec}} \quad , \quad (3.10.11)$$

Onde

$V_L$  é o volume total da coluna vazia ( $\text{cm}^3$ );

$H$  é a carga hidráulica ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ );

$A_{\text{sec}}$  é a área da seção transversal ( $\text{cm}^2$ ).

### 3.10.3.9 Taxa de uso do adsorbente

É dada pela razão entre a massa do adsorbente na coluna e o volume de solução tratada no ponto de ruptura (COONEY, 1999).

$$\text{Taxa de uso do adsorbente} = \frac{m}{V_b} \quad , \quad (3.10.12)$$

Onde:

$m$  é a massa de material adsorbente dentro da coluna (g);

$V_b$  é o volume de solução tratada no ponto de ruptura (L).

## 3.11 Modelos de adsorção em leito Fixo

### 3.11.1 Modelo de Thomas - previsão da curva de ruptura

Este modelo pressupõe um comportamento do leito em fluxo contínuo e usa a isoterma de Langmuir para o equilíbrio e cinética de reação de segunda ordem reversível. É aplicável para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis. Tradicionalmente este modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorbente em sistemas contínuos. O modelo de Thomas pode ser expresso pelas Equações 3.11.1-3.11.4 (SRIVASTAVA *et al.*, 2008; YAN; VIRARAGHAVAN, 2001; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005; AKSU & GÖNEN, 2004).

(a) Em função do volume do efluente

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\left[ \frac{k_{TH}(q_o m - C_o V_{ef})}{F} \right]}} \quad (3.11.1)$$

que após linearização assume a seguinte forma

$$\ln \left( \frac{C_o}{C_e} - 1 \right) = \frac{k_{TH} q_o m}{F} - \frac{k_{TH} C_o V_{ef}}{F} \quad (3.11.2)$$

(b) Em função do tempo

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\left[ \frac{k_{TH} q_o m}{F} - k_{TH} C_o t \right]}} \quad (3.11.3)$$

que após linearização assume a seguinte forma

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_0m}{F} - k_{TH}C_0t \quad (3.11.4)$$

Onde:

$C_e$  é a concentração do metal na saída da coluna;

$C_0$  a concentração inicial da solução;

$k_{TH}$  a constante de Thomas;

$q_0$  a máxima concentração do soluto na fase sólida, ou seja, a capacidade máxima de adsorção;

$m$  a massa de adsorvente em gramas (g);

$F$  é o fluxo volumétrico em (L.min<sup>-1</sup>);

$V$  é o volume efluente à coluna (mL);

$t$  é tempo em minuto.

### 3.11.2 Modelo de Yoon & Nelson

YOON & NELSON ( IPEK *et al*, 2013 ) desenvolveram um modelo relativamente simples, abordando o processo de adsorção de gases no que diz respeito ao carvão ativado. Este modelo não só é mais simples do que os outros modelos como também não exige dados detalhados relativos às características do soluto, ao tipo de adsorvente e às propriedades físicas do leito.

A equação não linear para este modelo é expressa como:

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp [k(\tau - t)]} \quad (3.11.5)$$

que após linearização assume a seguinte forma, Equação 3.11.6

$$t = \tau + \frac{1}{k} \ln \left( \frac{C_0}{C_0 - C_e} \right) \quad (3.11.6)$$

### 3.10.3 Modelo BDST de Adam-Bohard

O BDST (Bed Depth Service Time) é um modelo empregado para prever a relação entre profundidade do leito,  $Z$  e tempo de serviço (VIJAYARAGHAVAN & PRABU, 2006). Este modelo é utilizado apenas para descrever a parte inicial da curva de ruptura até o ponto de interrupção na faixa de 10 - 50% dos pontos de saturação (SARINA *et al*, 2006).

Este modelo foi desenvolvido para fazer uma estimativa dos parâmetros capacidade de adsorção máxima  $N_0$  ( $\text{mg.cm}^{-3}$ ) e constante cinética  $K$ . O modelo BDST foi originalmente desenvolvido por Bohart e Adams e pode ser expresso pela equação (3.11.7) (SINGH & PANT, 2006).

$$\ln \left( \frac{C_0}{C_b} - 1 \right) = \ln \left( \exp \left( \frac{KN_0Z}{v} \right) - 1 \right) - KC_0t \quad (3.11.7)$$

Onde

$C_b$  é a concentração do metal no volume de ruptura (na saída da coluna) ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_0$  a concentração inicial da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$K$  a constante de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ );

$N_0$  a capacidade máxima de adsorção por volume da coluna em  $\text{mg.cm}^{-3}$ ;

$Z$  é a altura da coluna em cm;

$v$  é a taxa de velocidade linear do efluente atravessando a coluna em ( $\text{cm.h}^{-1}$ );

$t$  é o tempo em horas

HUTCHINS (1973) propôs uma relação linear entre a profundidade do leito e tempo de serviço, reorganizando a equação. (3.11.8).

$$t_b = \frac{ZN_0}{C_0v} - \frac{1}{KC_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (3.11.8)$$

Onde

$C_b$  é a concentração do metal no volume de ruptura (na saída da coluna) ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_0$  a concentração inicial da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$K$  a constante de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ );

$N_0$  a capacidade máxima de adsorção por volume da coluna em  $\text{mg.cm}^{-3}$ ;

$Z$  é a altura da coluna em cm;

$v$  é a taxa de velocidade linear do efluente atravessando a coluna em ( $\text{cm.h}^{-1}$ );

$t_b$  é o tempo no volume de ruptura em horas (h)

Outro parâmetro interessante do ponto de vista operacional é a chamada profundidade crítica do leito ( $Z_0$ ) que é a altura teórica de adsorbente mínima suficiente para assegurar a remoção total do poluente até uma concentração  $C_b$ . A estimativa de  $Z_0$  pode ser calculado como a Equação. (3.11.10) (SARINA *et al*, 2006) que obtido a partir de  $T_b=0$ .

$$Z_0 = \frac{v}{KN_0} \ln \left( \frac{C_0}{C_b} - 1 \right) \quad (3.11.10)$$



Onde

$C_b$  é a concentração do metal no volume de ruptura (na saída da coluna) ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_0$  a concentração inicial da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$K$  a constante de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ );

$N_0$  a capacidade máxima de adsorção por volume da coluna em  $\text{mg.cm}^{-3}$ ;

$Z_0$  é a profundidade crítica do leito (cm);

$v$  é a taxa de velocidade linear do efluente atravessando a coluna em ( $\text{cm.h}^{-1}$ );

## **4 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. Adsorbente (BC)**

A casca de coco (BC) foi fornecido pela EMBRAPA-Agroindustria Tropical, (Fortaleza, Ceará). A casca bagaço foi posto ao sol para secagem por 24h, cortado em pequenos pedaços e triturado em liquidificador de uso doméstico e peneirado para separação da fração 59-150 mesh. As frações foram secas a 60°C por 24h em estufa.

### **4.2 Reagentes químicos**

Os reagentes  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Acetato de Sódio e Ácido Acético usados neste trabalho são todos de grau analítico (Merck,São Paulo). A água empregada na preparação das soluções foi do tipo Millipore, Milli-Q (Biocel, Sistema de Purificação de Água).

### **4.3 Modificações do adsorbente**

#### **4.3.1 Preparação da casca de coco /formaldeído polimerizado ( BCFP )**

A casca de coco não modificado foi tratado com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e HCHO 37% de acordo com uma adaptação do método de modificação proposta por NOELINE & ANIRUDHAN (2005). A mistura foi aquecida a 60°C por 5h sob agitação contínua. O BCFP (casca de coco /formaldeído polimerizado) obtido foi filtrado, lavado repedidas vezes com água destilada até remoção dos reagentes em excesso e seco em estufa a 60°C por uma noite.

#### **4.3.2 Preparação da suspensão BC/LI (líquido iônico)**

A suspensão BC/LI foi mantida em contato com uma solução chamada líquido iônico adaptada do trabalho de ZHANG *et al*, 2005 obtida através de uma mistura de hidróxido de amônio, tiouréia. e água destilada. A suspensão foi aquecida a 70 °C por 7 h, seguido de resfriamento à temperatura ambiente, filtração, lavagem com água destilada e secagem em estufa a 60 °C por 24 h.

### **4.3.3 Modificação química da casca de coco com tratamentos ácidos**

A preparação da amostra BCAC (bagaço de coco modificado com ácido cítrico) seguiu as seguintes etapas: a casca de coco não modificado (BC) foi tratado com uma solução de ácido cítrico de acordo com o método adaptado de MARSHALL *et al* (1999) em quantidades pré-definidas. A mistura foi agitada por 1h a 70°C sob agitação contínua. O BCAC (bagaço de coco modificado com ácido cítrico) obtido foi filtrado, lavado repetidas vezes com água destilada até remoção dos reagentes em excesso e seco em estufa a 60°C por uma noite. O mesmo procedimento adaptado de MARSHALL *et al* (1999) foi empregado para as amostras BCAT (bagaço de coco modificado com ácido tartárico) e BCATânico (casca de coco modificado com ácido tânico).

### **4.3.4 Preparação de BCAC, BCAT e BCATânico com tratamento alcalino**

A casca bagaço de coco não modificado (BC) foi tratado com solução de NaOH em quantidades pré-definidas. A mistura foi aquecida a 70°C por 1h sob agitação contínua. O BC/alcalinizado obtido foi filtrado, lavado repetidas vezes com água destilada até remoção dos reagentes em excesso e seco em estufa a 60°C por uma noite. Após o tratamento alcalino as amostras foram modificadas seguindo o procedimento descrito no item 4.3.3.

## **4.4. Preparo das soluções**

Uma série de banhos experimentais foram conduzidos para estudar o mecanismo, as isotermas e a cinética de adsorção. Os sais de cádmio, cobre e zinco na forma de sulfato (p.a. Merck) foram empregados no estudo de pH e o tampão acetato de sódio/ácido acético pH 5,5 (p.a., Merck) foram empregados sem prévia purificação. A solução estoque de Cd(II), Cu(II) e Zn(II) 1000 mg/L foram preparadas dissolvendo  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  respectivamente em água deionizada e diluindo até as concentrações desejadas com a solução tampão pH 5,5.

## **4.5. Determinação da concentração de íons metálicos**

A concentração dos íons metálicos foram medidas usando um Espectrômetro de Absorção Atômica (E.A.A) com chama modelo GBC 933 plus Varian, Inc. Corporate (Palo Alto, CA/USA). A mistura de gás empregada na chama foi 90% de ar e 10 % de gás acetileno. A Tabela 4.5.1 mostra as condições operacionais empregada na quantificação dos metais.

TABELA 4.5.1 - Condições operacionais empregadas na determinação dos metais: Cu, Zn e Cd

Elementos	$\lambda$ (nm <sup>1</sup> )	Faixa de trabalho	Tipo de chama
Cu (II)	324,7	1-5	Ar/Acetileno
Zn (II)	228,8	0,5-2,5	Ar/Acetileno
Cd (II)	213,5	0,5-2,5	Ar/Acetileno

#### 4.6 Análise Elementar

A análise elementar foi realizada num analisador Perkin Elmer, modelo 2400 série II na Central de Análises Químicas da Universidade de São Paulo.

#### 4.7 FTIR análise

O conhecimento da presença de grupos funcionais tanto na amostra não modificada quanto na amostra modificada é fundamental, pois tais grupos influenciam as características da superfície do adsorbente. Esta técnica foi utilizada para identificar as características dos grupos funcionais presente tanto no adsorbente não modificado e modificado. Empregou-se, na espectroscopia da região do infravermelho um modelo FTLA 2000-102, ABB-BOMEM equipamento da ABB Inc. (Quebec, QC/Canada). A Análise por Infravermelho foi realizada no Laboratório de Polímeros do Departamento de Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

Todas as amostras foram preparadas empregando KBr na proporção de 99mg de KBr para 1mg da amostra.

#### 4.8 Adsorção de gás

A adsorção física de gás é uma técnica extensivamente utilizada na caracterização de materiais porosos. Tal técnica permite determinar a área superficial, volume do poro e distribuição do tamanho de tais poros. A adsorção de gases como N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e Ar são freqüentemente utilizados para esta finalidade. Neste trabalho foi empregado N<sub>2</sub> e a sua

adsorção foi conduzida empregando um porosímetro modelo BET Flowsorb 2300 Micrometric (Particle & Surface Sciences, Gosford, Australian Inc.). Inicialmente, a amostra foi submetida a uma degasagem por 3h a 150°C até uma pressão final de 0,1Pa. Posteriormente foram obtidas as respectivas isotermas de adsorção-dessorção. A partir dos dados dessas isotermas foram calculados os valores da área superficial e volume dos poros pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller) e pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), respectivamente. A análise de BET foi realizada no laboratório de Catálise do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará.

#### 4.9 Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção

O estudo de equilíbrio por adsorção em batelada foi conduzido em agitador orbital com 50 mg do adsorbente em contato com 25 mL da solução do metal em frasco cônico de 100 mL. Para o estudo de adsorção do Cu (II), a concentração das soluções variou de 40 a 1000 mg.L<sup>-1</sup>. Todos os adsorbentes foram submetidos às mesmas condições experimentais: rotação de 150 rpm, pH 5,5 em tampão acético e tempo de equilíbrio 2h a 28°C. Após o período de agitação o sobrenadante foi filtrado e concentração residual do metal foi determinada por espectroscopia de absorção atômica.

O estudo cinético foi realizado mediante a retirada das amostras do banho de equilíbrio em intervalos de tempo pré-determinado. A massa do adsorbente foi de 50 mg. O residual de Cu (II) e a concentração total, em cada estudo cinético, foi quantificado como no estudo de adsorção.

A quantidade de metal adsorvido (mg/g) foi determinado através das concentrações antes e após o tempo de equilíbrio por meio da seguinte equação.

$$q = \frac{(C_{eq} - C_o) \times V}{m} \quad (4.1)$$

Onde C<sub>eq</sub> e C<sub>o</sub> são a concentração inicial e final do metal, respectivamente presente na alíquota de solução empregada. Na mesma equação V (mL) e m (g) correspondem a alíquota da solução do metal e a massa do adsorbente, respectivamente.

Para o estudo da cinética de adsorção, o mesmo procedimento foi adotado, mas as soluções dos metais tomadas para filtração e análise eram feitas em intervalos de tempos previamente determinados. A capacidade de adsorção q<sub>t</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) para um determinado tempo t (min) foi igualmente calculado empregando a equação (4.2)

$$q_t = \frac{(C_{eq} - C_t) \times V}{m} \quad , \quad (4.2)$$

Onde C<sub>t</sub> (mg.l<sup>-1</sup>) é a concentração do metal no sobrenadante num determinado tempo t (min).

#### 4.10 Estudo em coluna de leito fixo

O efluente industrial empregado, neste trabalho, para o estudo de coluna foi diluído até 270 mg.L Cu(II), 296 mg.L de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e 23,4 mg.L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup> que foram obtido a partir de uma efluente empregado como solução deplacante no processo galvanoplático cuja composição química original é de 30000 mg.L<sup>-1</sup> de Cu(II), 29600 mg.L<sup>-1</sup> de SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e 234 mg.L<sup>-1</sup> de Cl<sup>-</sup>

A coluna empregada no estudo de adsorção em leito fixo apresntou os parâmetros mostrados na Tabela 4.10.1

TABELA – 4.10.1 Parâmetros físicos dos adsorbentes empregados no estudo de adsorção em leito fixo.

Dados para coluna	Adsorbentes				
	BC	BCAlc	BCACAlc	BCATAlc	BCActânico
Altura da coluna h (cm)	8,5	9,0	9,0	9,0	11
Diâmetro da coluna (cm)	1	1	1	1	1
V(cm <sup>3</sup> ) (da coluna vazia	6,67	7,06	7,06	7,06	8,63
Massa do adsorbente na coluna (g)	1	1	1	1	1
F(cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> )	4	4	4	4	4

#### 4.11 Aplicação de funções erro nos modelos não lineares

Empregou-se nesse trabalho duas funções erro. A função Average Relative Error Deviation (**ARED**) aplicada ao estudo de equilíbrio e cinético e a função Hybrid Fractional Error Function (**HYBRID**) aplicada aos estudo de coluna em leito fixo. As Equações 4.11.1 e 4.11.2 das funções **ARED** e **HYBRID** são representadas abaixo:

$$ARED = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{xp}} \right|_i \quad (4.11.1)$$

$$HYBRID = \frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{xp}} \right|_i \quad (4.11.2)$$

Onde

n= número de pontos experimentais; p= número de parâmetros da equação.

Os cálculos foram realizados utilizando a ferramenta Solver do Excel, pelo método de Newton, fazendo-se variar os parâmetros (células variáveis) de cada isoterma de

forma a obter o valor mínimo para cada função erro (célula de destino). A minimização de cada função erro gera valores que se aproximam de zero.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do material adsorbente

#### 5.1.1 Análise química elementar das amostras BC e BCFP

As características físicas e químicas dos adsorbentes (BC e BCFP) estão apresentadas na Tabela 5.1. A análise química elementar só foi realizada para as amostras BC e BCFP e mostrou que no adsorbente não modificado (BC) o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foram , respectivamente 39,17%, 5,73%, 1,5% e 53,3%. A amostra modificada contém 43,65% de carbono, 4,92% de hidrogênio, 1,40% de nitrogênio e 50,03% de oxigênio. Os resultados indicam uma ligeira mudança na proporção dos elementos em função da modificação química obtida.

TABELA 5.1 - Características física e química dos adsorbentes

<b>Bagaço de coco (BC)</b>	
<b>Análise Elementar (%)</b>	
Carbono	39,17
Hidrogênio	5,73
Nitrogênio	1,50
Oxigênio	53,3
<b>Características da superfície</b>	
<b>PZC</b>	
pH	4,50
<b>Adsorção física de N<sub>2</sub></b>	
Área superficial específica BET(m <sup>2</sup> /g)	218
Diâmetro médio dos poros BJH (Å)	34,0
<b>Bagaço de coco modificado(BCFP)</b>	
<b>Análise Elementar (%)</b>	
Carbono	43,6
Hidrogênio	4,92
Nitrogênio	1,40
Oxigênio	50,0



### 5.1.2 Efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorbentes

Como discutido no item 3.4.5 o pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorbente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorbente e o adsorbato (TOLEDO *et al*, 2005).

O pH do ponto de carga zero,  $pH_{(PZC)}$ , é o pH abaixo do qual a superfície do adsorbente é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa (AYRANCI *et al*, 2005). A importância desta variável na adsorção de um adsorbente é que as cargas do adsorbato e do adsorbente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos. Como bem sabido se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO *et al*, 2005). Todos os experimentos foram realizados em tampão acetato pH 5,5, como mencionado no item 4.4. A escolha se justifica porque o pH acima de 5,5 promove a precipitação do íon Cu (II) na forma de hidróxido ou óxido, de modo que o pH escolhido está acima da PZC e abaixo do  $k_{ps}$  dos compostos do íon metálico Cu (II).

Na Tabela 5.2 é mostrado o efeito da modificação química no pH do potencial de carga zero (PZC) da casca de coco. A Tabela 5.2 mostra que as modificações trouxeram grandes mudanças no valor do  $pH_{(PZC)}$ . Na amostra não modificada BC o  $pH_{(PZC)}$  é de 4,5, e esse valor foi reduzido a 2,5 e 2,7 para as amostras BCATAlc e BCFP, respectivamente e a 2,0 para as amostras BCACAlc, BCTânico e BC/LI. A Figura 6 mostra graficamente o efeito das modificações no deslocamento do  $pH_{(PZC)}$  quando comparado a casca de coco não modificada.

TABELA 5.2 - Potencial de carga Zero dos adsorbentes

<b>Amostra</b>	<b>PZC</b>
BC	4,5
BC/LI	2,0
BCFP	2,7
BCATAlc	2,5
BCACAlc	2,0
BCATânico	2,0

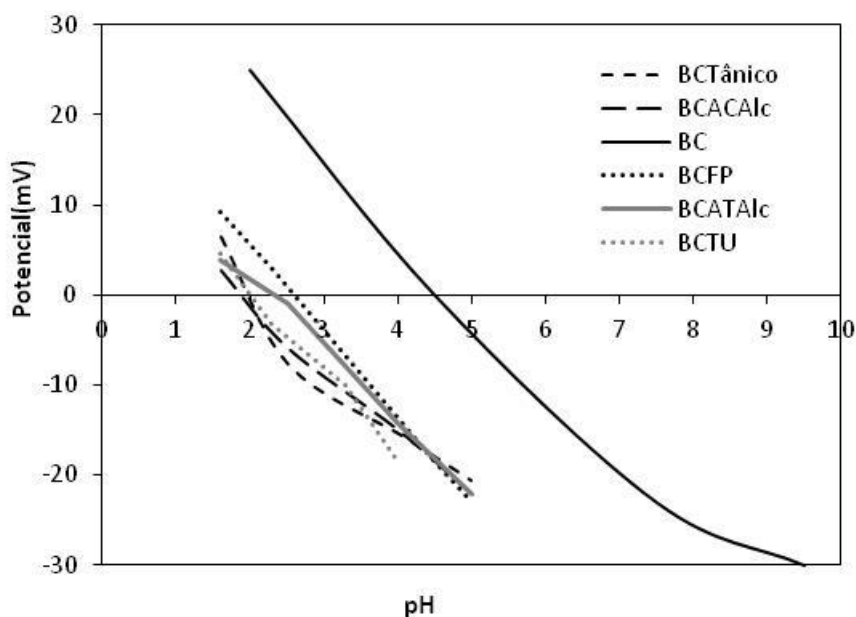


FIGURA 6 - Potencial de carga na superfície dos adsorventes em função do pH

## 5.2 Análise por FTIR

O fenômeno de bioadsorção ocorre devido à presença de diversos grupos funcionais que constituem a biomassa (celulose, polioses, proteínas e lignina). Para confirmar a reação da biomassa com o ácido cítrico, tartárico e tânico comparou-se os espectros de infravermelho das amostras modificadas com a amostra não modificada. A obtenção dos espectros foi feita nas mesmas condições e procedimentos como descrito no item 4.7. As amostras foram submetidas à análise de espectroscopia na região do infravermelho para comprovar a presença destes grupos no material modificado.

O espectro de FT-IR da casca de coco (BC) e da casca de coco modificada (BCFP), conforme visto na Figura 7, mostra diversos picos de absorção que indicam a presença de diferentes tipos de grupos funcionais nos adsorventes. Os picos 3409, 2925, 1623, 1380, 1054 e 896  $\text{cm}^{-1}$  estão associados com a celulose. As bandas (larga e forte) cobrindo a faixa de 3000 - 3700 indicam a presença de grupos  $-\text{OH}$  e  $-\text{NH}$  enquanto com os picos 1054 e 1164 são atribuídos a vibração do grupo C-O e do grupo C-N.

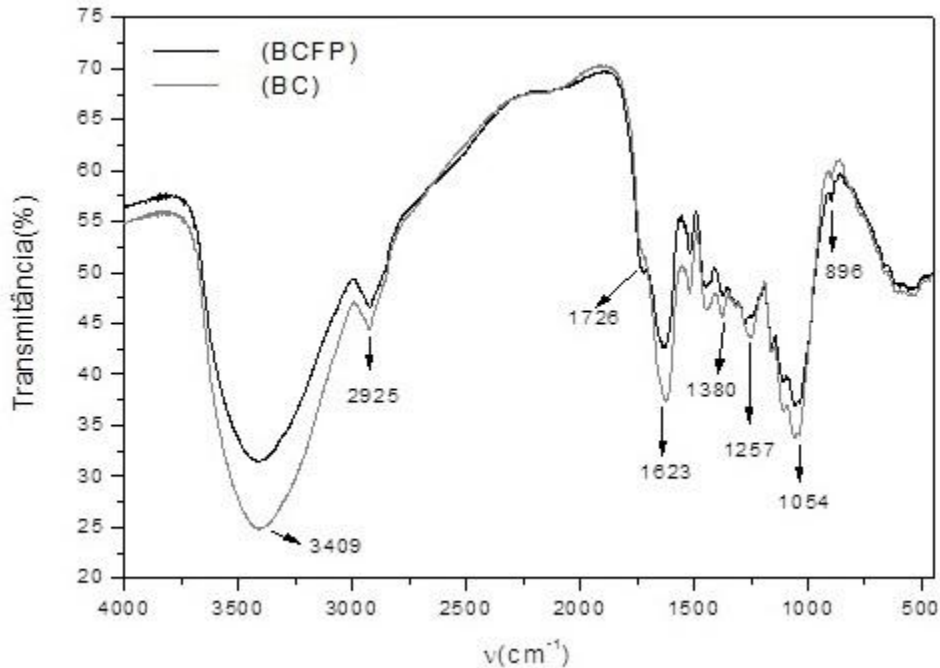


FIGURA 7 – Espectros Infravermelho dos adsorbentes: bagaço de coco (BC) e bagaço de coco modificado BCFP. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

O tratamento alcalino do material lignocelulósico é um processo irreversível e leva a uma mudança na estrutura supramolecular e sua morfologia, facilitando sua “solubilização”. Duas diferentes estruturas da cadeia de celulose (tipo I e tipo II) podem ser formadas (KROON-BATENBURG & KROON, 1997). O tratamento alcalino também remove componentes como lignina e hemicelulose. A solução aquosa  $\text{NH}_4\text{OH}$  / Tiouréia celulose confere à celulose uma maior solubilidade (ZHANG *et al*, 2002;.. JIN *et al*, 2007). Isto se deve ao fato de manter a formação de ligações intramoleculares. Assim, é sabido que a conversão da celulose do tipo I para tipo II é mais eficiente na presença da solução iônica de  $\text{NaOH}$  / tiouréia. Portanto, o aumento da capacidade de adsorção em bagaço de coco submetidos a tratamento alcalino (LI – Líquido Iônico) pode ser atribuído à formação de celulose do tipo II, que tem grupos hidroxilas mais disponíveis para reagir com o metal.

Os espectros na região do infravermelho do adsorbente (BCAlc e BC) são mostrados na Figura 8. Os valores de transmitância em 3390, 2922, 1514, 1435, 1377, 1247, 1049, e 898  $\text{cm}^{-1}$  visto na casca não modificado (BC) estão em concordância com os resultados da literatura para materiais lignocelulósicos (SUN *et al.*, 2001). A banda forte em 3427  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (álcool / fenol). A absorção em 2934  $\text{cm}^{-1}$  decorre de estiramento C-H. As absorvâncias em 1607, 1511, 1427, e 1323  $\text{cm}^{-1}$

correspondem às vibrações do esqueleto aromático, e o estiramento da ligação C-O no anel presente na lignina (SUN *et al.*, 2003).

As bandas em 1377 e 1247  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à absorção por C-H e C-O devido ao estiramento do grupo acetil nas hemiceluloses, respectivamente. A banda forte em 1049  $\text{cm}^{-1}$  centímetros<sup>-1</sup> é atribuído ao estiramento C-O em celulose, hemicelulose e lignina ou estiramento C-O-C em celulose e hemicelulose. O pequeno ombro em 898  $\text{cm}^{-1}$  é originado a partir das ligações  $\beta$ -glicosídicas entre as unidades de açúcar na hemicelulose e celulose.

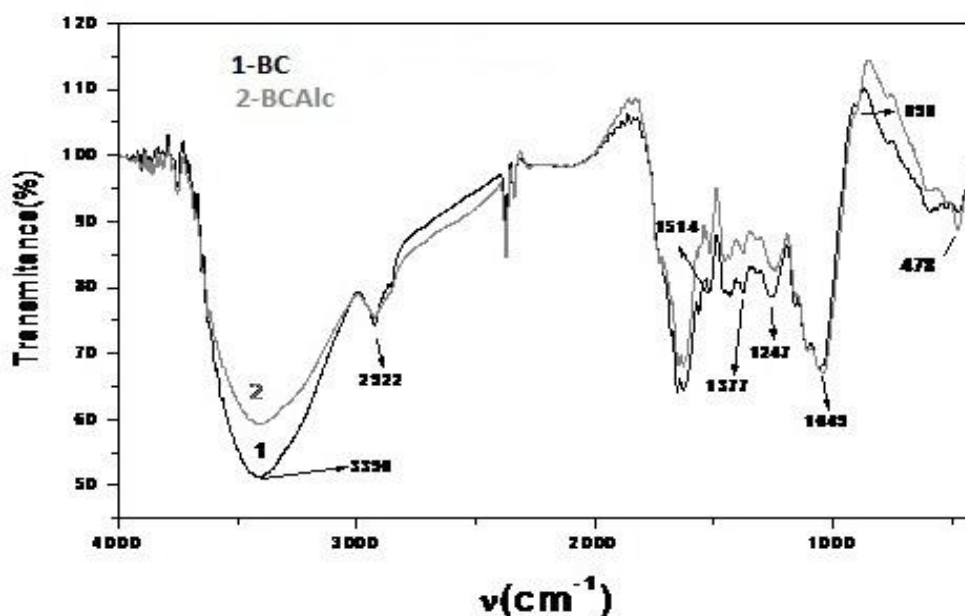


FIGURA 8 - Espectros Infravermelho de bagaço de coco bruto (1) e bagaço de coco tratado com solução iônica (2). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

A Figura 9 mostra os espectros infravermelho das amostras modificadas. Dos espectros percebe-se que a intensidade das bandas sofreram reduções acentuadas. Isso pode ser atribuído aos diferentes níveis de remoção de materiais presentes na casca do coco tais como materiais lignocelulósicos e pigmentos solúveis (no meio ácido) decorrente dos diferentes tratamentos químicos. É possível perceber que a modificação que causou maior diminuição na intensidade das bandas foram o ácido cítrico, seguido do ácido tartárico e ácido tânico, respectivamente.

Na mesma figura são indicadas os principais número de onda que caracterizam os materiais lignocelulósicos já discutidos nos itens 5.1 e 5.2.

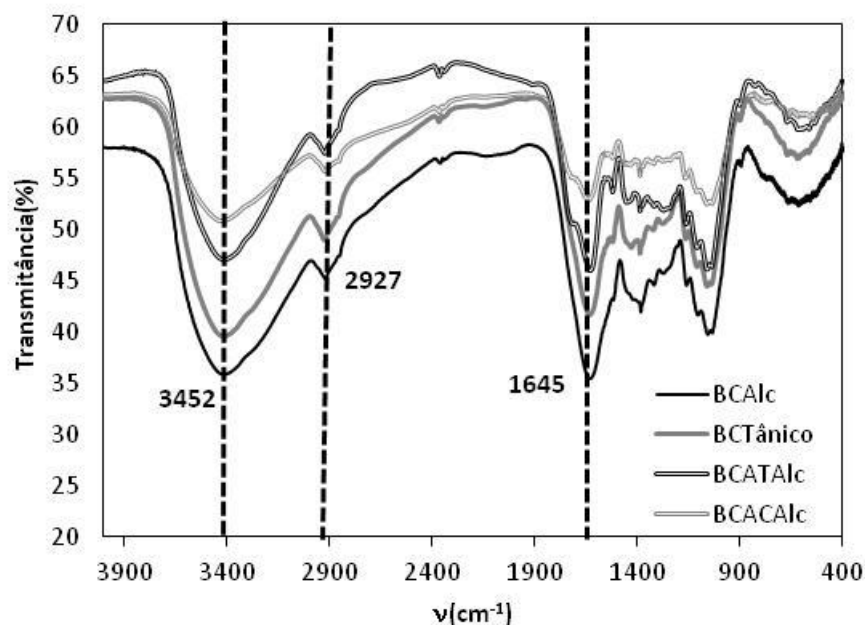


FIGURA 9 - Espectros Infravermelho das amostra modificadas comparadas (intensidade das bandas) com a amostra BCalc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

Nas Figuras 10 e 11 são mostradas o surgimento de uma banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$  e  $1733\text{ cm}^{-1}$  nas modificações com ácido tartárico e ácido cítrico, respectivamente.

Os ácidos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) possuem o grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ) que apresenta banda de absorção característica na região entre  $1100$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Mais especificamente, a carbonila pertencente a um grupo  $\text{COOH}$ , não ionizado, apresenta banda de absorção na região de  $1700$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , de acordo com os estudos de KAPPOR & VIRARAGHAVAN (1997) e DRAKE *et al* (1996).

Como mostram as Figuras 10 e 11, grupos carbonila não são observados na celulose sem tratamento ( $1733\text{ cm}^{-1}$ ). De fato, após a reação com o ácido tartárico e o ácido cítrico, essa banda aparece nos espectro da casca de coco modificada, indicando a incorporação dos ácidos tartárico e cítrico, ou de seus ésteres. MARSHAL *et al* (1999) citam que o tratamento com ácido cítrico seguido do aquecimento do sistema leva à formação de produtos de condensação tal como o anidrido de ácido cítrico.

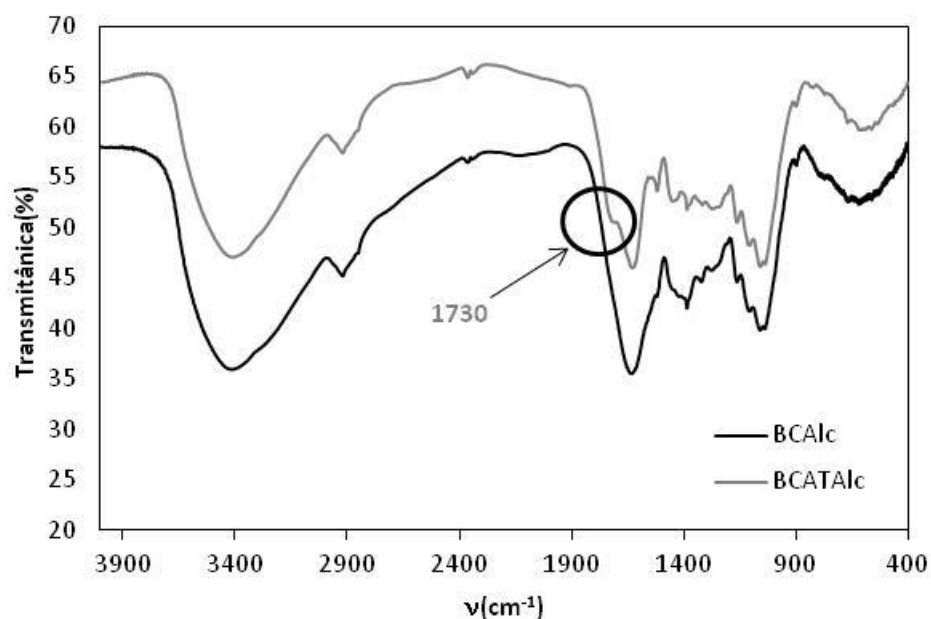


FIGURA 10 - Espectros Infravermelho das amostra modificadas BCATAlc comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCAlc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

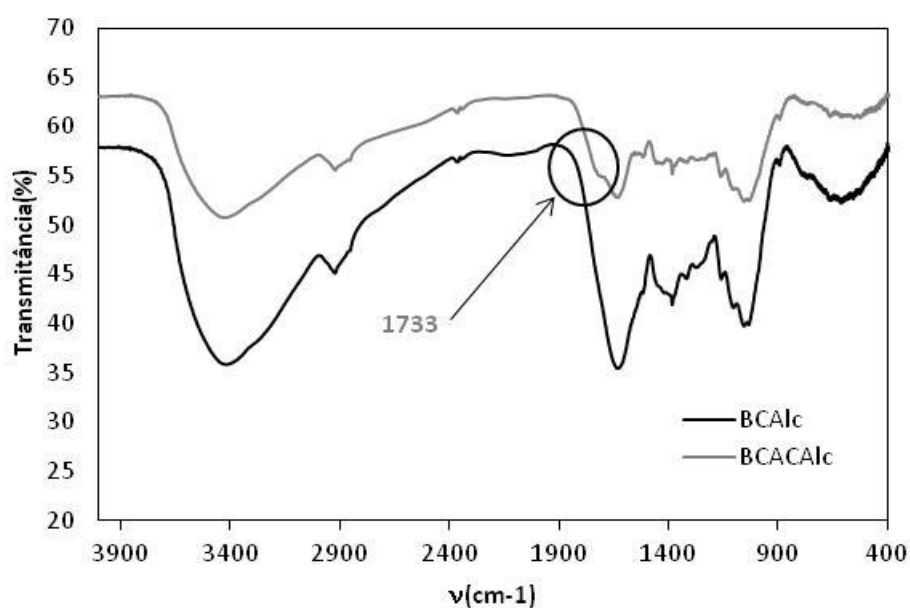


FIGURA 11 - Espectros Infravermelho das amostras modificadas BCACAlc comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCAlc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

O anidrido uma vez formado, reage com os grupos hidroxila da matriz celulósica e introduz grupos carboxilato no material, o que permite a adsorção de cátions. Uma representação esquemática dessa reação é mostrada nas Figura 12 e 13.

O grupo carboxílico, quando ionizado, é capaz de estabelecer interações eletrostáticas com cátions metálicos, como os íons  $\text{Cu}^{+2}$ . Esta propriedade confere à casca de

coco modificada características semelhantes a resinas catiônicas fracas e justifica a baixa adsorção, observada em pH menor que 2 devido a forte competição do metal com íons  $H^+$  presente no meio. (SOUSA *et al*, 2007, SOUSA NETO *et al*, 2012).

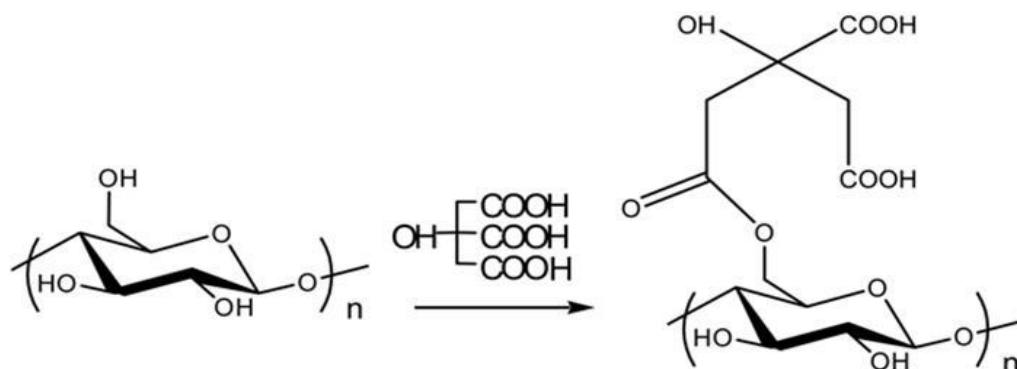


FIGURA 12 - Representação esquemática do(s) grupo(s) carboxilato introduzido(s) na superfície da celulose presente na casca do coco através do tratamento com ácido cítrico

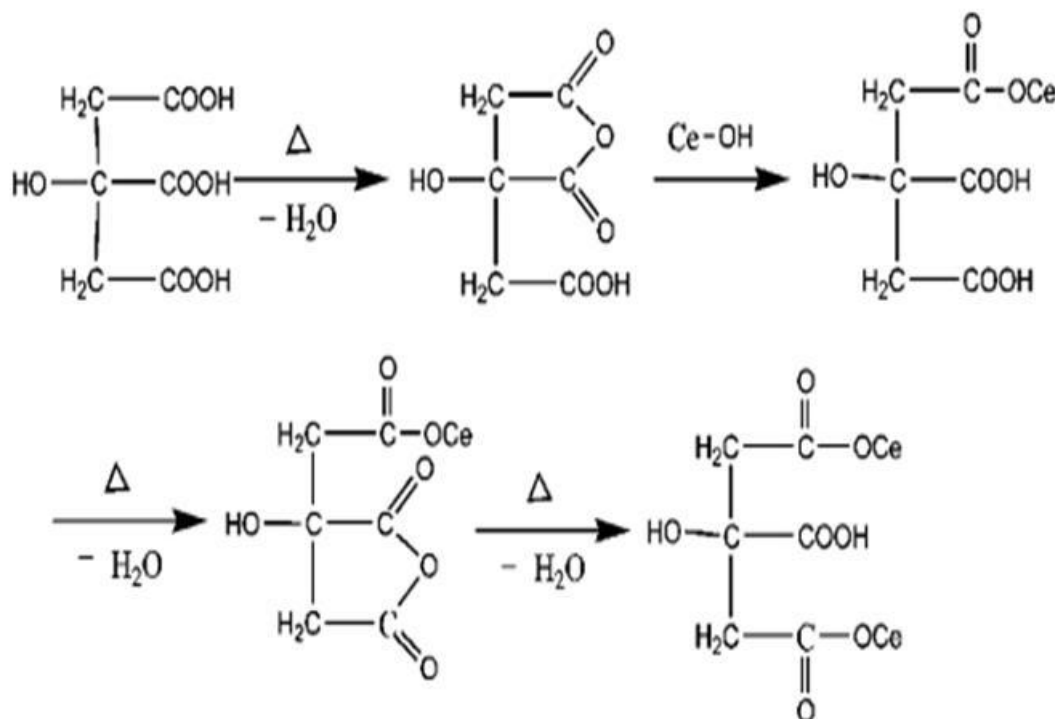


FIGURA 13 - Representação esquemática da desidratação térmica do ácido cítrico e posterior esterificação da celulose

Na Figura 14 é mostrado o espectro infravermelho da amostra tratada com ácido tânico e a amostra submetida ao tratamento alcalino. É possível perceber uma menor intensidade dos picos, embora numa escala bem menor, mencionada no item 5.3. Esse decréscimo pode ser atribuído à própria estrutura do ácido tânico que deriva do ácido gálico, que é um ácido polifenólico. Disto é possível que a remoção de materiais lignocelulósicos tenha sido compensada pela introdução de uma cadeia polifenólica como a do ácido tânico.

Um outro aspecto que é possível verificar no infravermelho é a completa ausência do pico em torno de 1700 característico de ácido carboxílico. O ácido tânico é derivado do ácido gálico que é monocarboxílico e o resultado sugere que houve uma esterificação da carbonila. Este resultado está de acordo com os trabalho de HIGAZY *et al* (2010) que sugere a formação da estrutura mostrada na Figura 15 no processo de obtenção de embalagens antimicrobianas a base de juta tratada com ácido tânico.

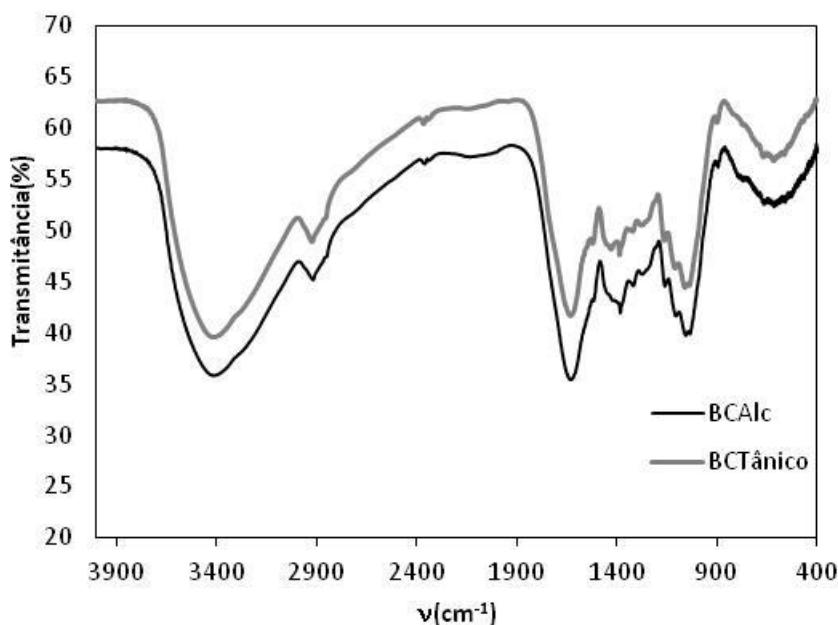


FIGURA 14 - Infravermelho das amostra modificadas BCTânico comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

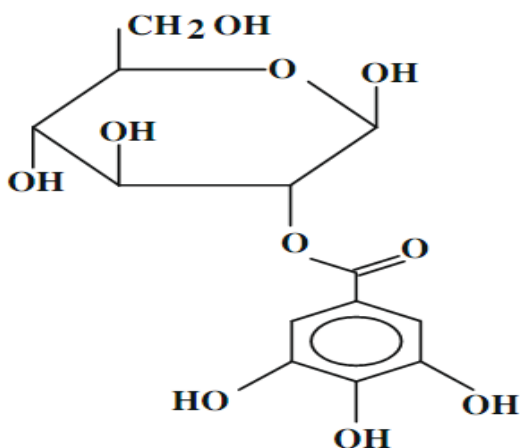


FIGURA 15 - Estrutura provável para reação ácido tânico com material celulósico. Composto de uma molécula de glicose e um grupo galloil (HIGAZY *et al* 2010)



### **5.2.1 Espectro infravermelho das amostras BCATAlc , BCACAlc e BCTânico após adsorção do íon Cu (II).**

Nas Figuras 16, 17 e 18 são mostrados os espectros infravermelho das amostras BCATAlc , BCACAlc e BCTânico, após adsorção do íon Cu (II), respectivamente. Em cada gráfico também é mostrado o espectro da amostra BCAlc após adsorção do Cu (II) para efeito de comparação de suas intensidades. Os gráficos mostram que a intensidade das bandas reduziram consideravelmente sua intensidade o que pode ser atribuído à formação complexo Metal-Adsorbente que ocorre através dos grupos funcionais disponíveis. É possível perceber que após a adsorção do íon Cu (II) a amostra que apresentou maior diminuição em relação à amostra BCAlc foi BCATAlc, seguida de BCACAlc e BCTânico, respectivamente.

Outro aspecto da interação metal-adsorbente diz respeito ao desaparecimento das bandas em 1730 e 1733 presente nas amostras BCATAlc e BCACAlc, respectivamente, e que são atribuídas aos grupos carboxílicos protonados. Este resultado sugere que a coordenação do metal na superfície do adsorbente também envolve o grupo carboxílico como esperado. Não menos intrigante é o surgimento da banda nessa região na amostra BCTânico. Considerando que o ácido tânico é essencialmente polifenólico e que está esterificado a superfície da casca como sugerido na Figura 18, é muito provável que esse pico seja atribuído ao ácido acético oriundo do sistema tampão que eventualmente não foi completamente removido durante a lavagem após a realização do experimento. Na Figura 19 é mostrado um esquema proposto por HIGAZY *et al* (2010) para o complexo Metal-Ácido Tânico-celulose.

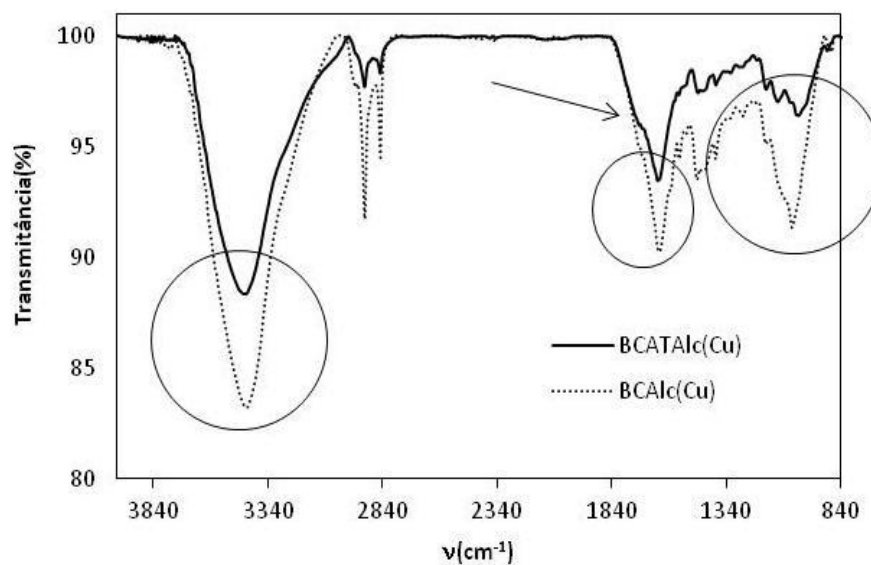


FIGURA 16 - Espectro Infravermelho da amostra modificadas BCATAlc (Cu) após adsorção de Cu (II) - comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc (Cu). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

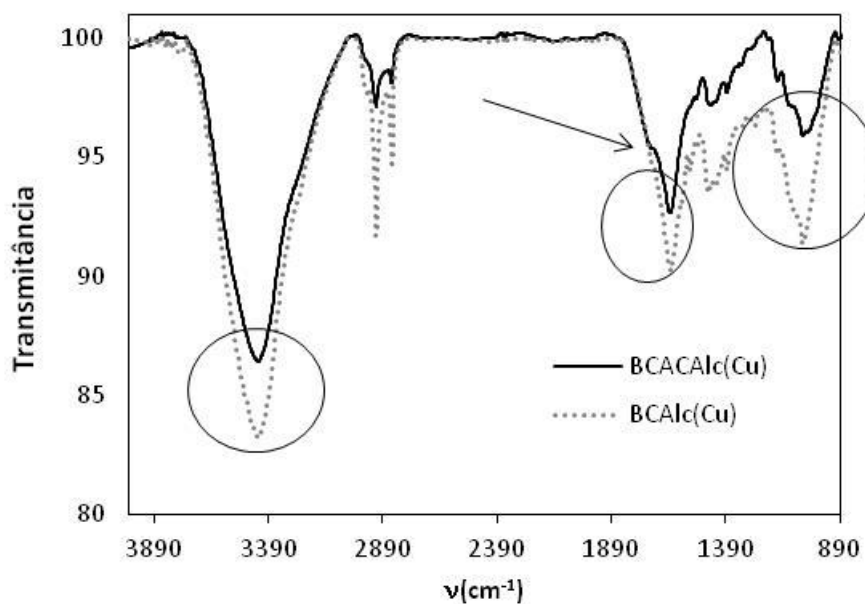


FIGURA 17 - Infravermelho da amostra modificadas BCAC (Cu) - após adsorção de Cu (II) - comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc (Cu). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

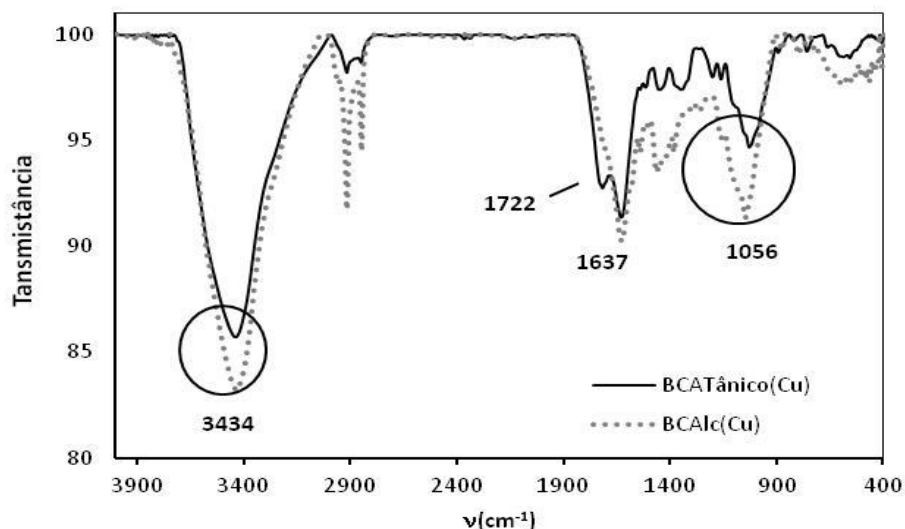


FIGURA 18 - Espectro Infravermelho da amostra modificadas BCTânico (Cu) - após adsorção de Cu (II) - comparada (intensidade das bandas) com a amostra BCalc(Cu).). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

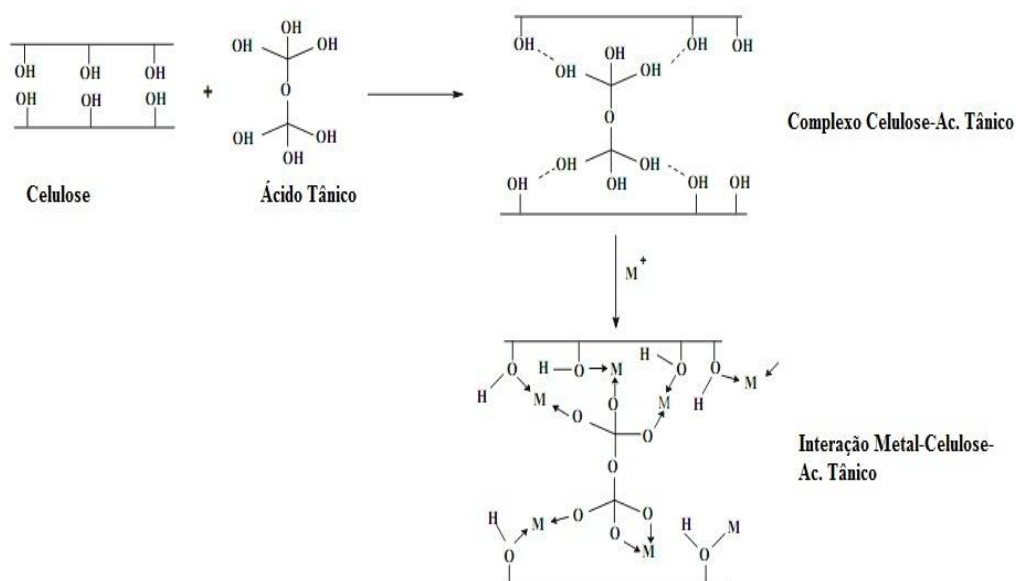


FIGURA 19 - Esquema apresentando a formação do complexo Metal-Ácido Tânico Celulose. Adaptado da referência (HIGAZY *et al* 2010).

### 5.3 Efeito da funcionalização

A Figura 20 mostra a estrutura dos ácidos empregados, neste trabalho, como agentes funcionalizantes. Na Figura 21 é mostrado o efeito na capacidade de adsorção dos íons metálicos com a introdução de compostos com mais de um grupo carboxílico (2 e 3) ou rico em grupos hidroxilas (3). A funcionalização das amostras cujos testes de adsorção são

mostrados na Figura 21 ocorreu sem tratamento alcalino prévio da amostra. Verifica-se que o efeito da funcionalização, sem tratamento alcalino, não trouxe um ganho efetivo na capacidade de adsorção dos íons metálicos (quando comparada ao da amostra BC). Para o Cd (II) os dados da Figura 21, mostram que a modificação 2 diminuiu acentuadamente a remoção desse íon metálico enquanto as modificações 3 e 4 causaram também diminuição na remoção do mesmo porém numa extensão pouco significativa. Para o Cu (II) a modificação 2 causou uma diminuição na sua remoção, entretanto as modificações 3 e 4 causaram um ligeiro aumento na capacidade de remoção do mesmo metal. Para o Zn (II) as modificações 2 e 3 causaram um aumento pouco significativo na capacidade de remoção desse íon metálico entretanto a modificação 3 aumentou significativamente a capacidade de remoção do Zn (II) metal.

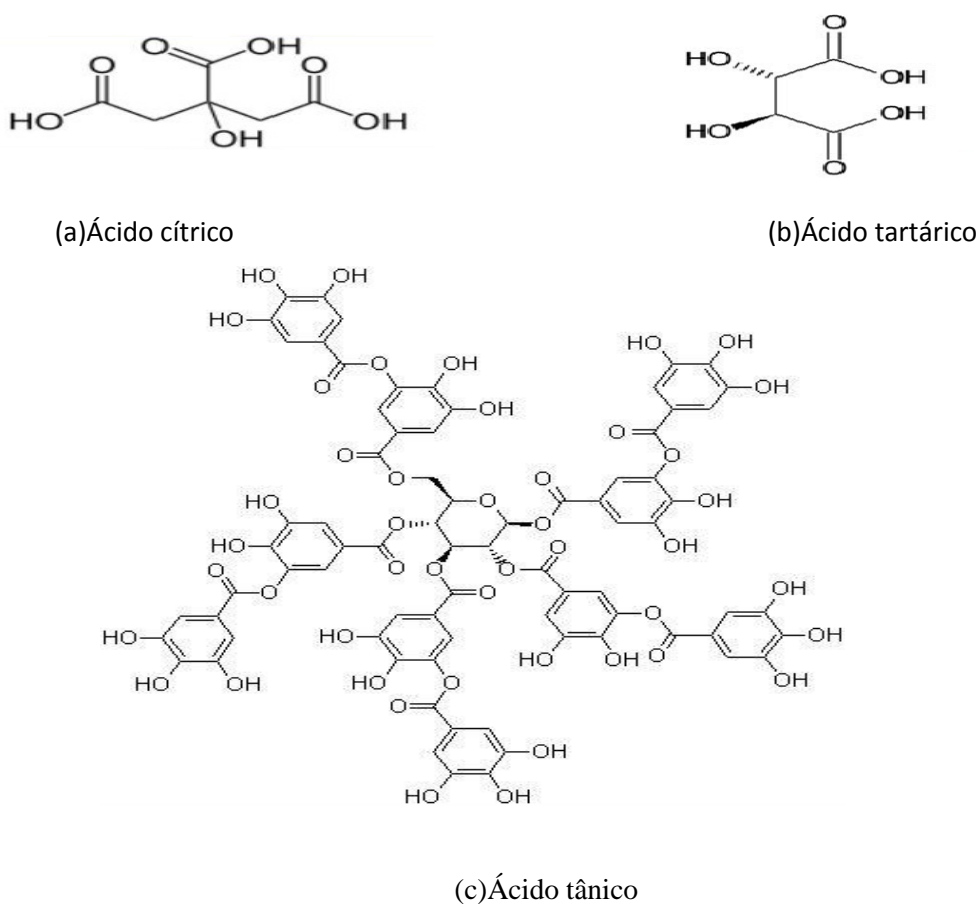


FIGURA 20 - Estruturas dos agentes funcionalizantes empregados nas modificações ácidas

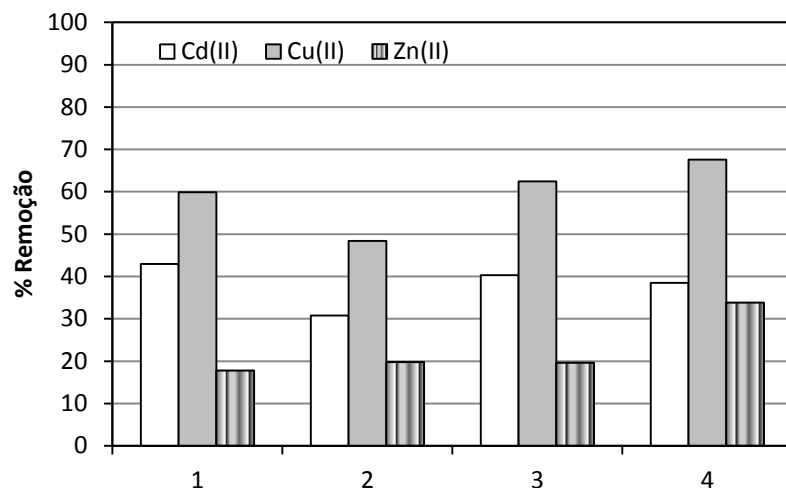


FIGURA 21 - Efeito da modificação (sem tratamento alcalino) na capacidade de remoção em pH 5,5 (tampão acetato); 1-BC; 2-BCAC; 3-BCAT; 4-BCTânico (todas sem prévio tratamento alcalino) BC – Bagaço de coco bruto; BCAC – BC modificado com ácido cítrico; BCAT – BC modificado com ácido tartárico e BCTânico – BC modificado com ácido tânico

### 5.3.1 Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de íons metálicos

Na Figura 5.3.3 é mostrado o efeito do tratamento alcalino na modificação e remoção do íon Cu (II). Observa-se que o tratamento alcalino da amostra antes de sua funcionalização mostra-se essencial para melhor desempenho na remoção dos íons metálicos.

Com base nos dados das Figuras 21 a 24 observa-se que o tratamento alcalino promoveu um aumento de 22,54% , de 4,22% e 34,52% na remoção de Cd (II) , Cu (II) e Zn (II) , respectivamente , quando se compara a casca de coco bruto com a casca de coco bruto submetido ao tratamento alcalino. O tratamento alcalino promoveu um aumento de 31,6%, de 30,24% e 29,7% na remoção de Cd(II) , Cu (II) e Zn (II), respectivamente, quando se compara a modificação com ácido cítrico sem tratamento alcalino prévio com a modificação com tratamento alcalino prévio. Quando se compara a modificação com ácido tartárico sem tratamento alcalino prévio com a modificação com tratamento alcalino prévio o aumento na remoção foi de 17,72%, 10,36% e 28,48% para o Cd(II) , Cu (II) e Zn (II), respectivamente. Na modificação com ácido tânico o tratamento alcalino prévio também promoveu um aumento significativo na capacidade de remoção dos metais aumentando de 14,26; 16,26 e 18,54% para Cd (II) , Cu (II) e Zn (II).

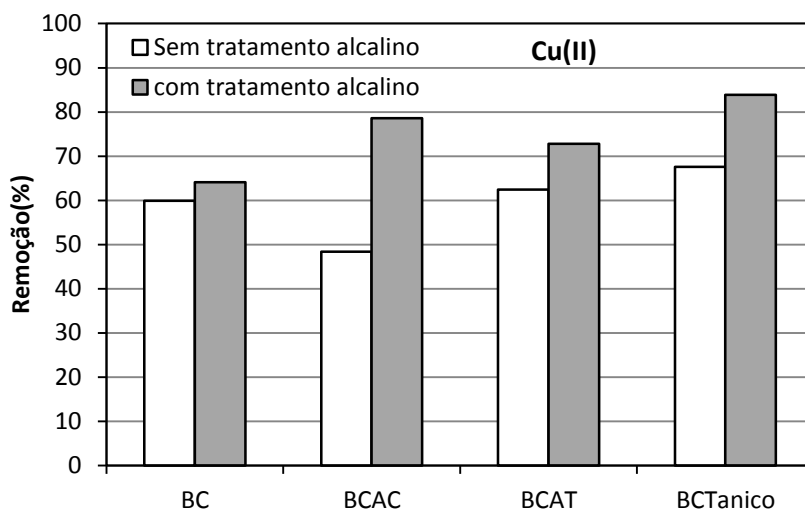


FIGURA 22 - Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de Cu (II). Condições experimentais: Cu (II) 100 mg.L<sup>-1</sup> pH=5,5 tampão acetato – fração do adsorbente 60-150 mesh

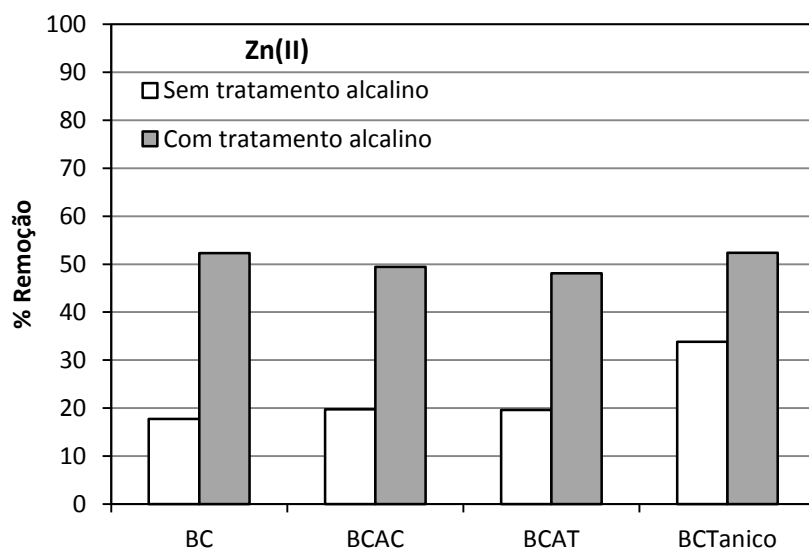


FIGURA 23 - Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de Zn (II). Condições experimentais: Zn (II) 100 mg.L<sup>-1</sup> pH=5,5 tampão acetato – fração do adsorbente 60-150 mesh.

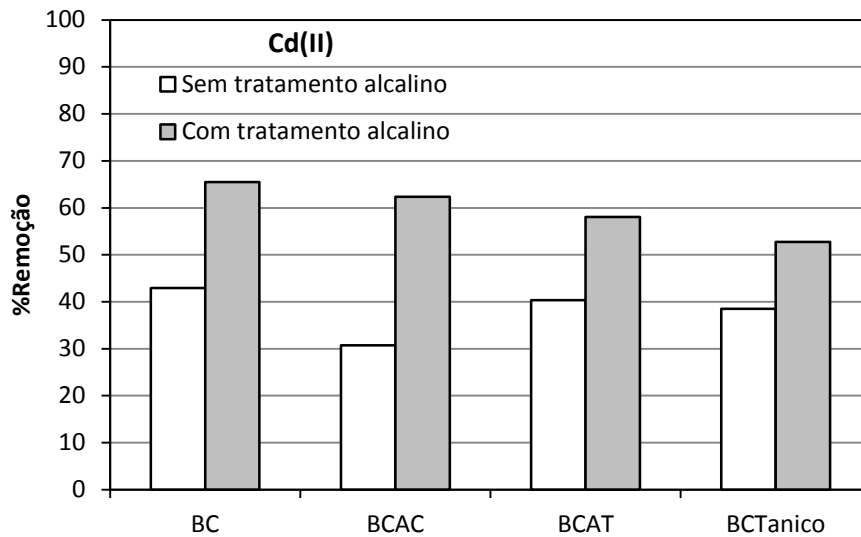
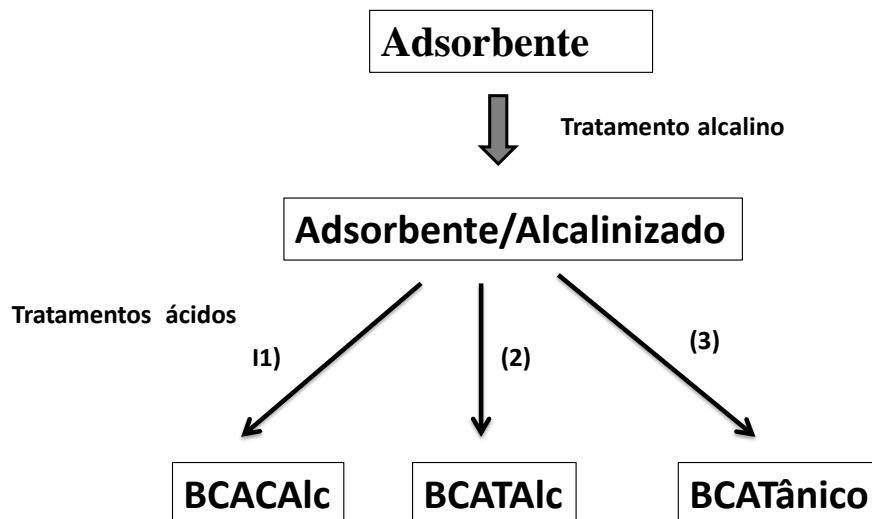


FIGURA 24 - Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de Cd (II). Condições experimentais: Cd (II) 100 mg.L<sup>-1</sup> pH=5,5 tampão acetato – fração do adsorbente 60-150 mesh.

Os dados sugerem que a modificação química do adsorbente seja feita após um tratamento alcalino inicial do adsorbente. O fluxograma (Figura 25) resume as etapas para a modificação dos adsorbentes.



**BC** – Bagaço de coco bruto; **BCAC** – BC modificado com ácido cítrico; **BCAT** – BC modificado com ácido tartárico e **BCTânico** – BC modificado com ácido tânico

FIGURA 25 – Fluxograma das etapas de modificação do adsorbente com grupos carboxílicos e hidroxílicos incluindo o tratamento alcalino

### 5.3.2 Efeito do pH na distribuição dos metais e na superfície do adsorbente

A Figura 26 mostra a distribuição das espécies químicas dos metais Cu (II), Zn (II) e Cd (II) nas condições do experimento bem como suas variações em função do pH do meio. Observa-se que para o íon Cu(II) em pH= 5,5 predominam as espécies 57%  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , 38,85%  $[\text{CuR}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  e 4,15%  $[\text{CuR}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ . É possível verificar na mesma Figura 26 que os complexos de carga +2 também predominaram para os íons Cd (II) e Zn (II). A distribuição das espécies para Cd (II) e Zn (II) foram 77,10% de  $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , 21,70%  $[\text{CdR}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ , 92,63%  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  e 7,16%  $[\text{ZnR}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ . As espécies  $[\text{CdR}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  e  $[\text{ZnR}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  foram desprezíveis e não estão mostradas no gráfico.

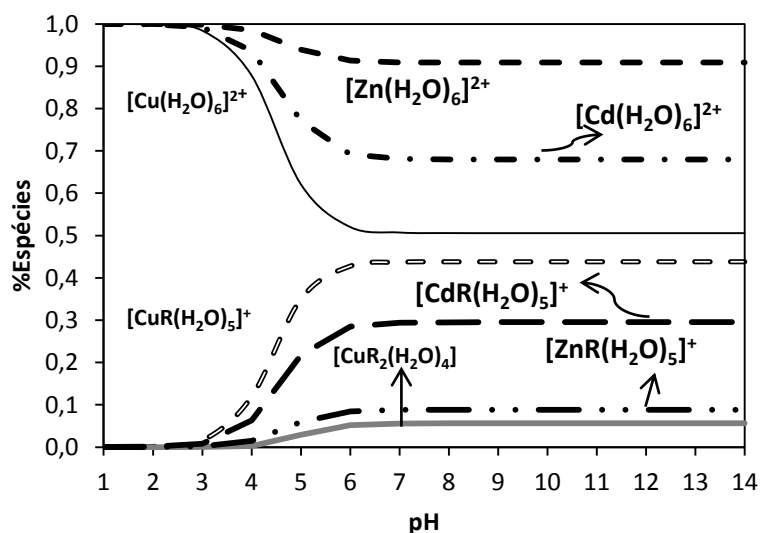


FIGURA 26 - Distribuição das espécies em solução em função do pH onde R=grupo acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Concentração do ácido acético ( $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ). As constantes de complexos foram obtidas de Harris, D. C. Análise Química Quantitativa, LTC 6ª Edição (2005)

Isso indica que em média 95,85% do cobre, 98,80% do Cd (II) e 99,79% do Zn (II) estão carregado positivamente favorecendo o acesso dos complexos metálicos na superfície negativa ( $\text{pH do meio} > \text{pH}_{(\text{PZC})}$ ) do adsorbente.

Na Figura 27 é mostrado um gráfico com a concentração das espécies químicas para o Cu (II). É possível observar que em pH 5,5 a concentração das espécies carregadas positivamente são até 100 vezes maiores que a espécie neutra.



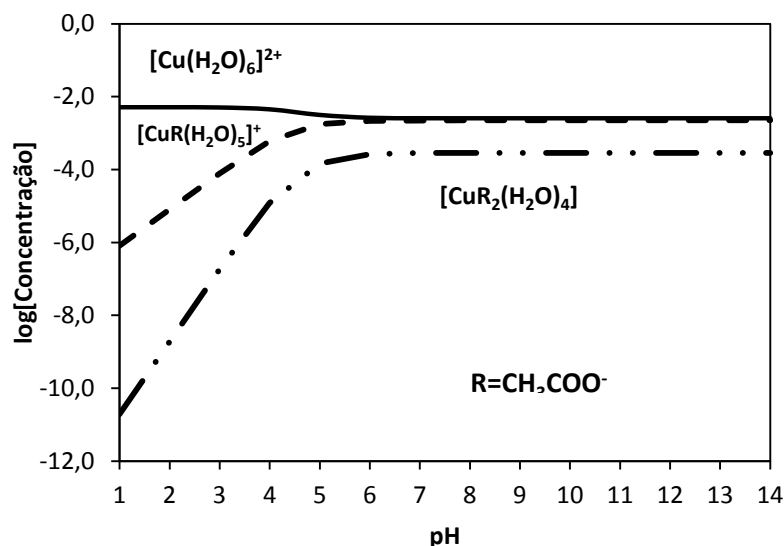


FIGURA 27 -Variação da concentração das espécies em solução em função do pH onde R=grupo acetato  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Concentração do ácido acético ( $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ). As constantes dos complexos foram obtidas de Harris, D. C. Análise Química Quantitativa, LTC 6ª Edição (2005).

## 5.4 Estudo de equilíbrio-isoterma de adsorção

### 5.4.1 Adsorção de Cu (II) em BCAlc empregando efluente sintético

Nas Figuras 28 e 29, encontram-se as isotermas experimentais de adsorção do cobre na casca de coco submetida ao tratamento alcalino (BCAlc) empregando regressão linear e não linear, respectivamente. O mesmo procedimento foi empregado na adsorção de cobre na amostra submetida à polimerização controlada (BCFP). As Figuras 30 e 31 mostram a aplicação dos modelos empregando métodos lineares e não lineares, respectivamente.

Os parâmetros de adsorção para os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin, e Dubinin–Radschevich (D–R) empregando regressão linear e não linear estão resumidos na Tabela 5.3. A partir desses dados é possível verificar que a superfície do adsorbente BCAlc se caracteriza por uma adsorção parcialmente homogênea e heterogênea tendo em vista que os dados experimentais se ajustaram bem aos modelos de um modo geral. Verificou-se também que houve uma boa correlação linear quando se observam os coeficientes de correlação ( $R^2$ ). Os dados experimentais usando soluções em baixas concentrações não se ajustaram bem ao modelo de Langmuir quando se empregou a regressão linear (ver Figura 28). Empregando a regressão linear, a capacidade máxima de adsorção e a constante de Langmuir ( $K_L$ ) do adsorbente BCAlc foram  $62,5 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $1,08 \times 10^{-2} \text{ L.mg}^{-1}$ , respectivamente. Utilizando a regressão não linear a capacidade máxima de adsorção e a constante de Langmuir ( $K_L$ ) do adsorbente BCAlc foram de  $52,7 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $2,10 \times 10^{-2} \text{ L.mg}^{-1}$ , respectivamente. Os parâmetros de adsorção, obtidos por análise linear e não linear, para adsorção do íon Cu (II) no

adsorbente BCAlc são mostrados na Tabela 5.3. O modelo de Freundlich sugere que há uma boa afinidade entre o adsorbente e o adsorbato, pois de acordo com FEBRIANTO (2008), isso ocorre para valores de  $0 < n < 10$ . O valor determinado de  $n$  foi de 3,14 e 3,01 para o método linear e não linear, respectivamente. O modelo de Dubini-Raduschevich (D-R) sugere que o processo de remoção do metal envolveu uma quimissorção tendo em vista valores de  $E < 8$  kJ são atribuídos a fisissorção e valores compreendidos entre 8-16kJ sugere uma quimissorção (KINET *et al.*, 2006).

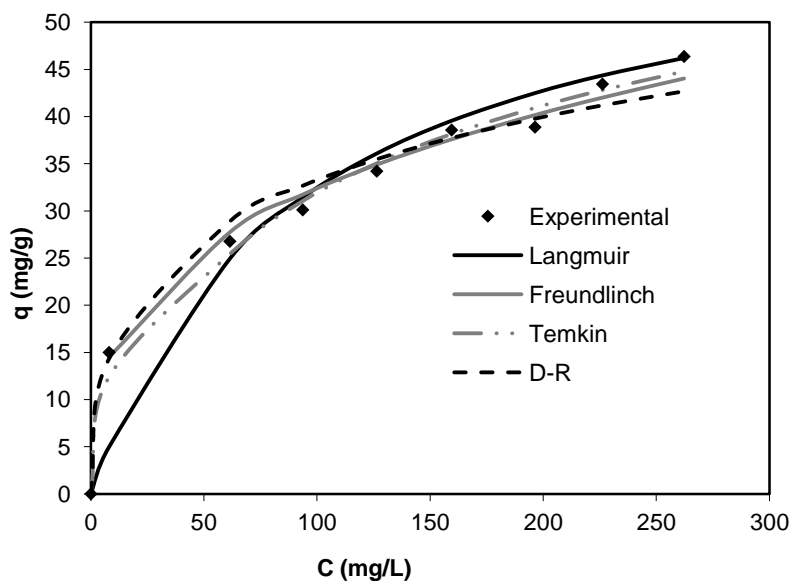


FIGURA 28 - Isoterma de adsorção do Cu (II) sobre a casca do coco (BCAlc), empregando regressão linear. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C.

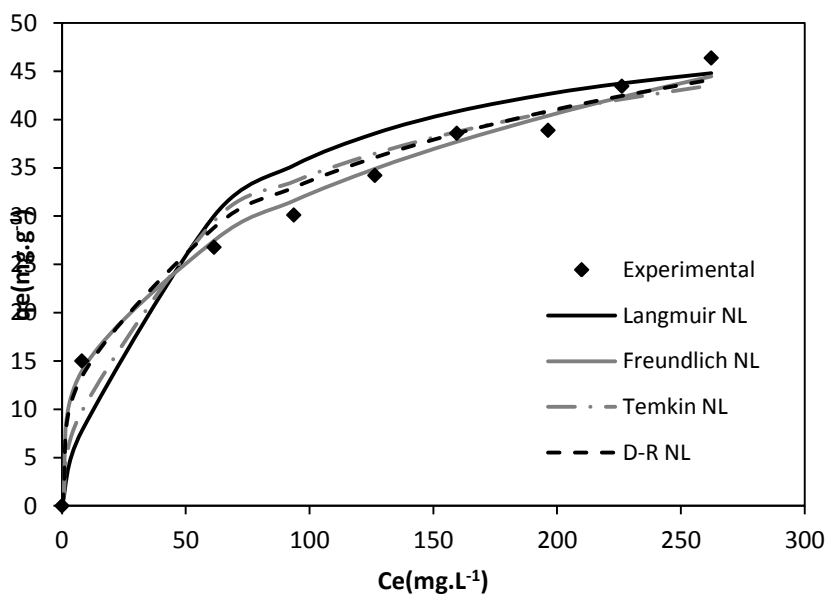


FIGURA 29 - Isoterma de adsorção do Cu(II) sobre a casca do coco (BCAlc). Empregando regressão não linear (NL). Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C.

TABELA 5.3 - Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu (II) na amostra de BCAlc. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C

	<u>Modelo Linear</u>			<u>Método não Linear</u>			
	BCAl			BCAlc			
<b>Langmuir</b>	$q_m$	$K_L$	$R^2$	$q_m$	$K_L$	$R^2$	<b>ARED</b>
	(mg.g <sup>-1</sup> )	(L.mg <sup>-1</sup> )		(mg.g <sup>-1</sup> )	(L.mg <sup>-1</sup> )		
	62,5	1,08x10 <sup>-2</sup>	0,978	52,7	2,1x10 <sup>-2</sup>	0,888	1,82
<b>Freunlich</b>	$n$	$K_F$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$	<b>ARED</b>
		(mg <sup>1-(1/n)</sup> .L <sup>-1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )			(mg <sup>1-(1/n)</sup> .L <sup>-1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )		
	3,14	7,48	0,988	3,01	7,00	0,997	0,855
<b>Temkin</b>	$B$	$K_T$	$R^2$	$B$	$K_T$	$R^2$	<b>ARED</b>
		(L.mg <sup>-1</sup> )			(L.mg <sup>-1</sup> )		
	13,34	0,109	0,963	9,67	0,343	0,932	4,33
<b>D-R</b>	$Q$	$E$	$R^2$	$Q$	$E$	$R^2$	<b>ARED</b>
	(mg.g <sup>-1</sup> )	(kJ.Mol <sup>-1</sup> )		(mg.g <sup>-1</sup> )	(kJ.Mol <sup>-1</sup> )		
	82,1	12,0	0,970	90,0	11,5	0,719	1,35
	$\beta$ (Mol/J) <sup>2</sup>			$\beta$ (Mol/J) <sup>2</sup>			
	3,46x10 <sup>-9</sup>			3,80x10 <sup>-9</sup>			

#### 5.4.2 Adsorção de Cu (II) em BCFP empregando efluente sintético

A capacidade máxima de adsorção  $q_m$  (mg/g) do adsorbente BCFP obtida a partir da equação linearizada de Langmuir foi de 125 mg/g para o Cu (II) ao passo que usando o modelo não linear obteve-se um valor de 111 mg.g<sup>-1</sup>. O modelo de Freunlich indicou, através do parâmetro  $n$ , uma satisfatória afinidade do adsorbato pela superfície do adsorbente. O parâmetro  $n$  assumiu valores de 2,7 e 2,8 no método linear e não linear, respectivamente. O valor da constante de Freundlich foi 10,2 e 10 (mg<sup>1-(1/n)</sup>.L<sup>-1/n</sup>.g<sup>-1</sup>) empregando o método linear e não linear, respectivamente. O modelo de Dubine – Radushevich sugere que o processo ocorreu através de uma quimissorção sendo o valor da energia média de ligação igual 10,86 e 11,5 (kJ.mol<sup>-1</sup>) para o método linear e não linear, respectivamente. Os parâmetros obtidos no estudo de equilíbrio do adsorbente BCFP estão listados na Tabela 5.4. Nas Figuras 30 e 31 é possível observar que os dados teóricos se ajustaram bem aos dados experimentais.

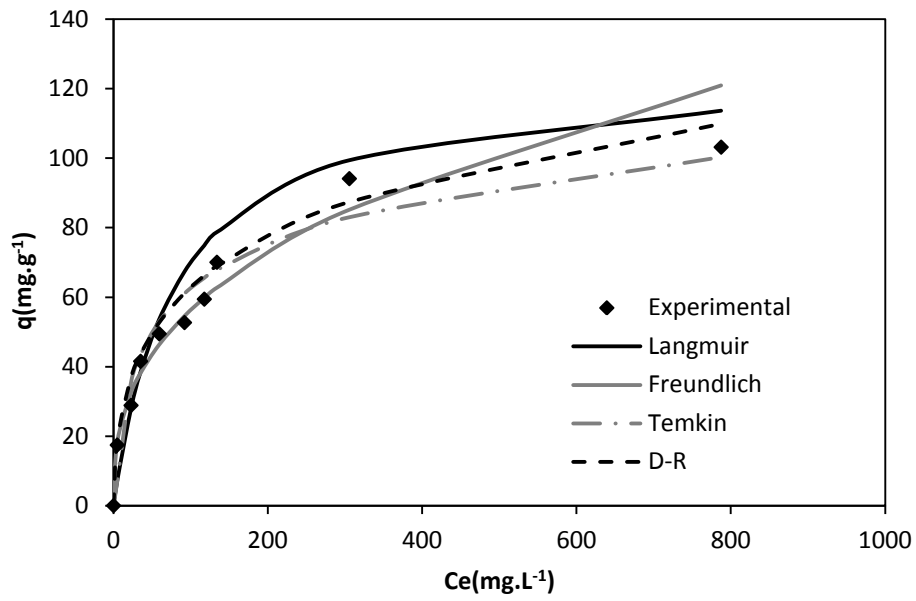


FIGURA 30 - Isotherma de adsorção experimental e teórica do íon Cu (II) sobre a casca do coco modificado (BCFP) empregando regressão linear. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C

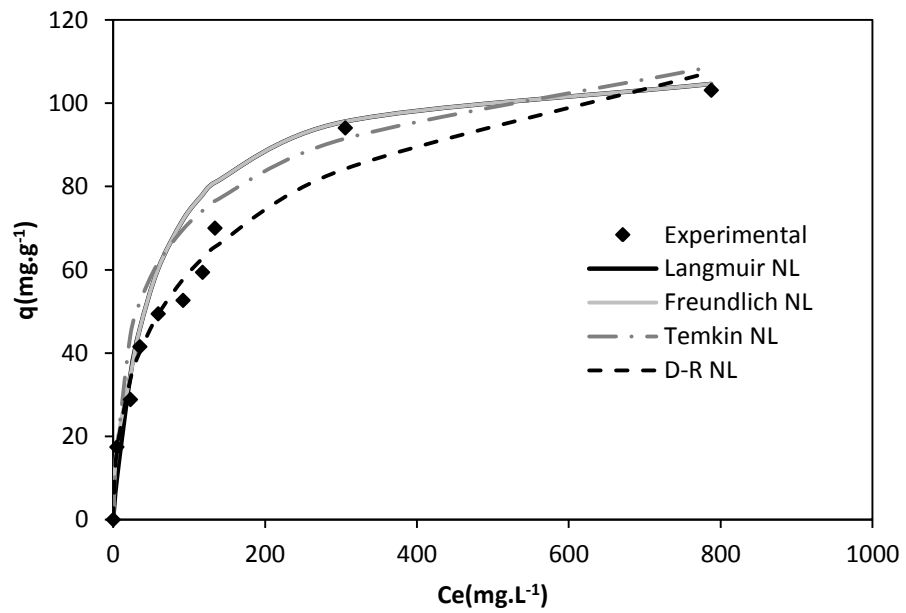


FIGURA 31 - Isotherma de adsorção experimental e teórica do íon Cu (II) sobre a casca do coco modificada (BCFP) empregando regressão não linear (NL). Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C.

TABELA 5.4 - Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCFP. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C

		<u>Modelo Linear</u>			<u>Método não Linear</u>			
		BCFP			BCFP			
<b>Langmuir</b>	<b>q<sub>m</sub></b>	<b>K<sub>L</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>m</sub></b>	<b>K<sub>L</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>	
	<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(L.mg<sup>-1</sup>)</b>		<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(L.mg<sup>-1</sup>)</b>			
	125	1,11x10 <sup>-2</sup>	0,959	111	2,00x10 <sup>-2</sup>	0,973	4,98	
<b>Freunlinch</b>	<b>n</b>	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>n</b>	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>	
		<b>(mg<sup>1-(1/n)</sup>.L<sup>-1/n</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>			<b>(mg<sup>1-(1/n)</sup>.L<sup>-1/n</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>			
	2,70	10,2	0,969	2,80	10,0	0,997	1,80x10 <sup>-8</sup>	
<b>Temkin</b>	<b>B</b>	<b>K<sub>T</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>B</b>	<b>K<sub>T</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>	
		<b>(L.mg<sup>-1</sup>)</b>			<b>(L.mg<sup>-1</sup>)</b>			
	18,3	0,307	0,934	18,2	0,503	0,999	1,02	
<b>D-R</b>	<b>Q</b>	<b>E</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Q</b>	<b>E</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>	
	<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(kJ.Mol<sup>-1</sup>)</b>		<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(kJ.Mol<sup>-1</sup>)</b>			
	179	10,9	0,976	180	11,5	0,999	0,730	
	<b>β(Mol/J)<sup>2</sup></b>			<b>β(Mol/J)<sup>2</sup></b>				
	4,24x10 <sup>-9</sup>			4,25x10 <sup>-9</sup>				

#### 5.4.3 Adsorção de Cu (II) em BC/LI empregando efluente sintético

Os dados da Tabela 5.5 mostram parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushevich para a adsorção de Cu(II) na amostra BC/LI. Tais parâmetros foram determinados a partir das isotermas de adsorção (Figuras 32 e 33) empregando os métodos de regressão linear e não linear. Os valores de R<sup>2</sup> indicam que os dados teóricos estão bem adequados aos dados experimentais para todos os modelos. Observa-se que a casca de coco tratado com a solução iônica apresentou uma capacidade de adsorção de Cu (II) igual a 64,5 mg.g<sup>-1</sup> e constante de Langmuir igual a 0,053 L.mg<sup>-1</sup> tanto para o método linear quanto para o método não linear.

O parâmetro **n** de Freundlich assumiu valor de 3,0 e 3,1 no método linear e não linear, respectivamente. O valor da constante de Freundlich foi 11,7 (mg<sup>1-(1/n)</sup>.L<sup>-1/n</sup>.g<sup>-1</sup>) empregando tanto o método linear, como o método não linear. O modelo de Dubini – Radushevich sugere que o processo ocorreu através de uma quimissorção sendo o valor da energia média de ligação igual 18,3 e 17,4 (kJ.Mol<sup>-1</sup>) para o método linear e não linear, ,

respectivamente . Os parâmetros obtidos no estudo de equilíbrio do adsorbente BC/LI estão listados na Tabela 5.5. Nas Figuras 32 e 33 é possível observar que os dados teóricos se ajustaram bem aos dados experimentais.

O valores da função erro ARED próximo de zero sugerem que os erros associados ao método são mínimos. Os dados da função erro ARED mostrados na Tabela 5.4 sugeram que o método não linear possui menor erro que o método linear.

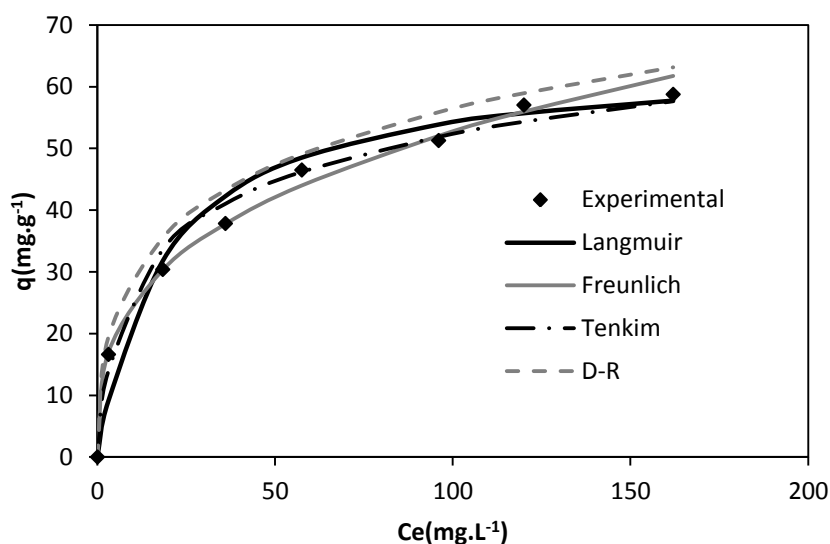


FIGURA 32 - Isotherma de adsorção experimental e teórica do íon Cu(II) usando a casca do coco submetida ao tratamento com líquido iônico (BC/LI) empregando regressão linear. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C

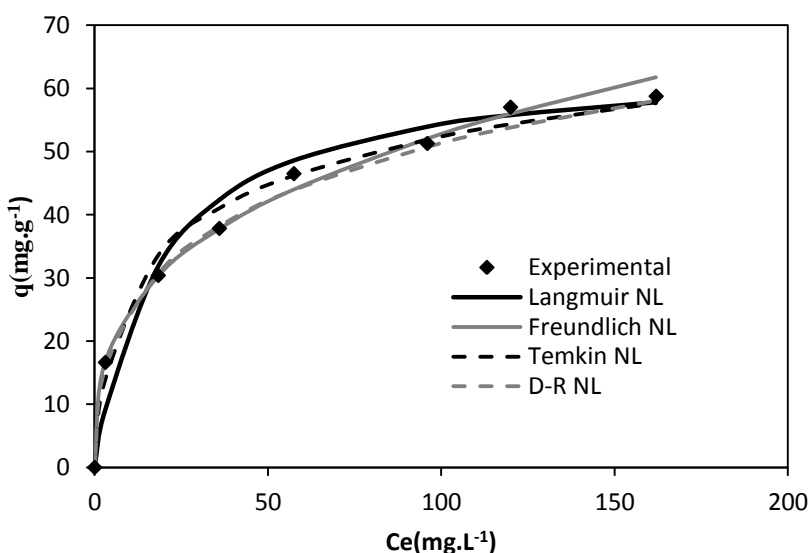


FIGURA 33 - Isotherma de adsorção experimental e teórica do íon Cu (II) usando a casca do coco submetida ao tratamento com líquido iônico (BC/LI) empregando regressão não linear (NL). Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C

TABELA 5.5 - Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BC/LI. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C

<u>Modelo Linear</u>				<u>Método não Linear</u>			
BC/LI				BC/LI			
<b>Langmuir</b>	<b>q<sub>m</sub></b>	<b>K<sub>L</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>m</sub></b>	<b>K<sub>L</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>
	(mg.g <sup>-1</sup> )	(L.mg <sup>-1</sup> )		(mg.g <sup>-1</sup> )	(L.mg <sup>-1</sup> )		
	64,5	0,053	0,989	64,5	0,053	0,9678	6,5
<b>Freunlich</b>	<b>n</b>	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>n</b>	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>
		(mg <sup>1-(1/n)</sup> .L <sup>-1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )			(mg <sup>1-(1/n)</sup> .L <sup>-1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )		
	3,00	11,7	0,995	3,10	11,7	0,999	0,770
<b>Temkin</b>	<b>B</b>	<b>K<sub>T</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>B</b>	<b>K<sub>T</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>
		(L.mg <sup>-1</sup> )			(L.mg <sup>-1</sup> )		
	11,1	1,13	0,974	11,2	1,15	0,989	0,010
<b>D-R</b>	<b>Q</b>	<b>E</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Q</b>	<b>E(kJ.Mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>
	(mg.g <sup>-1</sup> )	(kJ.Mol <sup>-1</sup> )		(mg.g <sup>-1</sup> )			
	123	18,3	0,995	122	17,4	0,993	0,160
	<b>β(Mol/J)<sup>2</sup></b>			<b>β(Mol/J)<sup>2</sup></b>			
	3,00x10 <sup>-9</sup>			3,32x10 <sup>-9</sup>			

#### 5.4.4 Adsorção de Cu(II) em BCTânico empregando efluente sintético

A capacidade máxima de adsorção q<sub>m</sub> (mg/g) do adsorbente BCTânico obtida a partir da equação de Langmuir foi de 99,0 mg.g<sup>-1</sup> e 92,0 mg.g<sup>-1</sup> para o íon Cu(II) empregando o modelo linear e não linear, respectivamente (Tabela 5.6). O modelo de Freunlich indicou, através do parâmetro **n**, uma boa afinidade do adsorbato pela superfície do adsorbente. O parâmetro **n** assumiu valor de 2,9 e 3,5 no método linear e não linear, respectivamente. O valor da constante de Freundlich foi 16 e 21 (mg<sup>1-(1/n)</sup>.L<sup>-1/n</sup>.g<sup>-1</sup>) empregando o método linear e não linear, respectivamente . O modelo de Dubine – Radushevich sugere que o processo ocorreu através de uma quimissorsão sendo o valor da energia média de ligação igual a 15,8 e 16,7 (kJ.Mol<sup>-1</sup>) para o método linear e não linear , respectivamente . Os parâmetros obtidos no

estudo de equilíbrio do adsorbente BCTânico estão listados na Tabela 5.6. Nas Figuras 34 e 35 é possível observar que os dados teóricos se ajustaram bem aos dados experimentais.

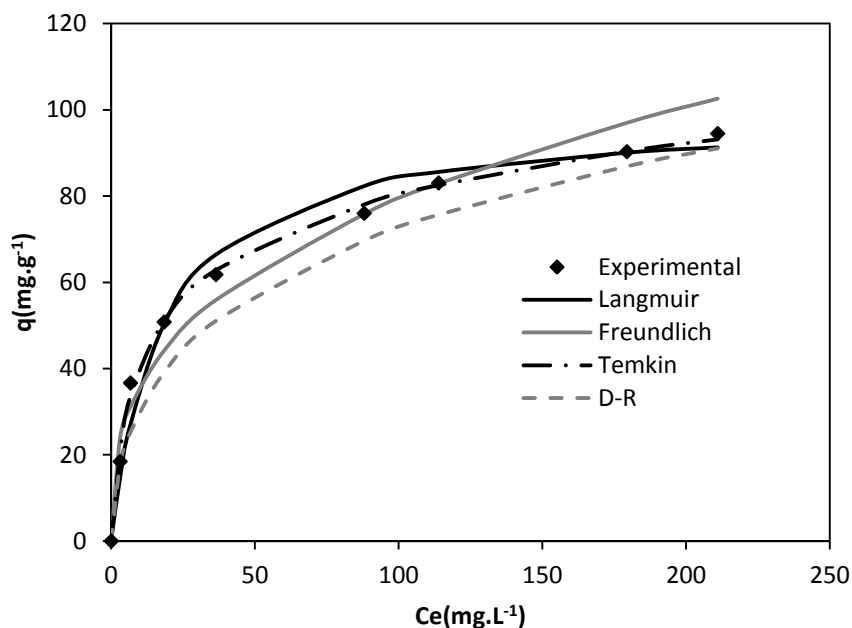


FIGURA 34 - Isoterma de adsorção experimental e teórica do íon Cu (II) sobre a casca do coco modificado (BCTânico) empregando regressão linear. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C

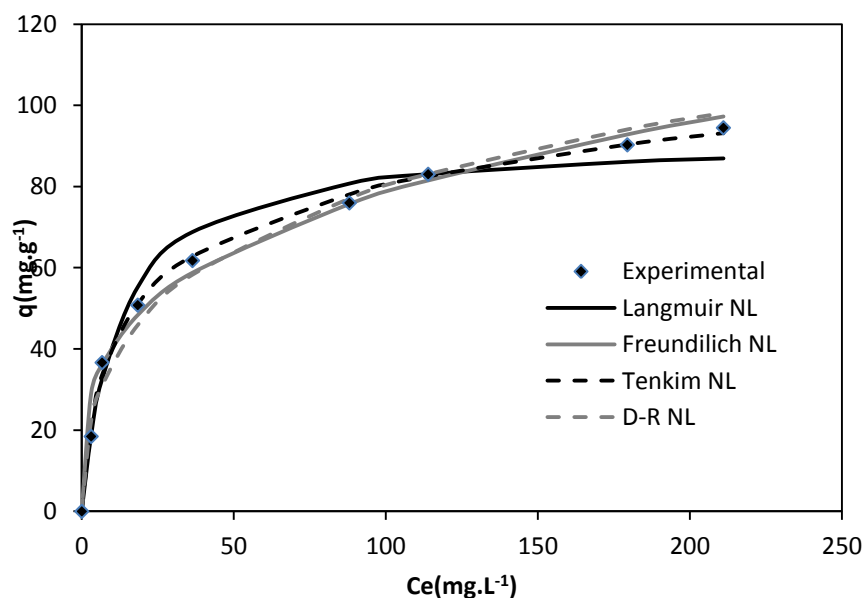


FIGURA 35 - Isoterma de adsorção experimental e teórica do íon Cu (II) sobre a casca do coco modificado (BCTânico) empregando regressão não linear (NL). Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C



TABELA 5.6 Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCTânico. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C

	<u>Modelo Linear</u> BCTânico			<u>Método não Linear</u> BCTânico			
	$q_m$	$K_L$	$R^2$	$q_m$	$K_L$	$R^2$	ARED
<b>Langmuir</b>	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$		$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$		
	99,0	0,056	0,995	92,0	0,081	1,00	6,30
<b>Freunlich</b>	$n$	$K_F$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$	ARED
		$(\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{L}^{-1/n}\cdot\text{g}^{-1})$			$(\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{L}^{-1/n}\cdot\text{g}^{-1})$		
	2,90	16,0	0,939	3,50	21,0	0,999	9,50
<b>Temkin</b>	$B$	$K_T$	$R^2$	$B$	$K_T$	$R^2$	ARED
		$(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$			$(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$		
	17,3	1,04	0,996	17,0	1,04	0,987	3,10
<b>D-R</b>	$Q$	$E$	$R^2$	$Q$	$E$	$R^2$	ARED
	$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$(\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1})$		$(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$(\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1})$		
	206	15,8	0,964	204	16,7	0,991	0,170
	$\beta$			$\beta$			
	$(\text{Mol/J})^2$			$(\text{Mol/J})^2$			
	$4,00\times 10^{-9}$			$3,20\times 10^{-9}$			

#### 5.4.5 Efeito da modificação nos parâmetros de Langmuir na adsorção do íon Cu(II) presente em efluente sintético.

As amostras BCFP e BCTânico aumentaram consideravelmente a capacidade de adsorção do adsorbente. Quando comparado à amostra BCAlc o aumento foi de  $62,5\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para  $125\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $99\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  o que corresponde a um aumento de 100 e de 58,4% na capacidade de adsorção para as amostras BCFP e BCTânico, respectivamente, e considerando a análise linear. A análise não linear mostrou que a capacidade de adsorção para o material BCAlc foi de 52,7 e que após sua modificação aumentou para 111 e  $92\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para BCFP e BCTânico, que equivale a um aumento de 110,6 e 74,5% , respectivamente .

O valor da constante de Langmuir também sofreu modificação considerável. O material BCAlc apresentou  $k_L$  de  $1,08\times 10^{-2}$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ). Após modificação esse valor foi de

$1,11 \times 10^{-2}$  e  $5,60 \times 10^{-2}$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) referentes aos materiais BCFP e BCTânico, respectivamente, por análise linear. Esses resultados mostram que o adsorbente BCTânico trouxe, além de um ganho na capacidade de adsorção, a sua modificação promoveu adicionalmente um ganho termodinâmico como resultado do aumento do valor da constante de Langmuir. Este efeito pode ser mostrado através da energia livre ( $\Delta G$ ) de adsorção que para a temperatura de 301K ( $28^\circ\text{C}$ ), aplicando-se a Equação 3.8.1 é de  $-16,4 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1}$  tanto para BCAlc quanto para a BCFP cujo valores de  $K_L$  são praticamente iguais. Entretanto, a energia livre ( $\Delta G$ ) de adsorção para o adsorbente BCTânico foi de  $-20,5 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1}$ , confirmando o ganho termodinâmico dada a natureza de  $\Delta G$ .

A amostra BC/LI apresentou um aumento muito pequeno na capacidade de adsorção. O aumento foi de  $62,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  no BCAlc e  $64,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  para BC/LI. Um aumento pouco expressivo de 3,2% considerando tanto o método linear como o método não linear.

A amostra BC/LI apresentou  $k_L$  igual a  $5,3 \times 10^{-2}$  ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ). Esse valor também sugere que o tratamento da amostra com a solução iônica trouxe um ganho termodinâmico adicional similar ao da amostra BCTânico considerando que ambos possuem praticamente o mesmo valor para a constante de Langmuir. A Tabela 5.7 mostra o efeito da modificação nos parâmetros de Langmuir considerando o modelo linear.

TABELA 5.7 – Efeito da modificação nos parâmetros de Langmuir com os dados da análise linear ( $T=28^\circ\text{C}$ )

Amostra	$q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$K_L(\text{L} \cdot \text{Mol}^{-1})$	$\Delta G(\text{kJ} \cdot \text{Mol}^{-1})$
BCAlc	62,5	$1,08 \times 10^{-2}$	$6,86 \times 10^2$	-16,3
BC/LI	64,5	$5,3 \times 10^{-2}$	$3,37 \times 10^3$	-20,3
BCFP	125	$1,11 \times 10^{-2}$	$7,05 \times 10^2$	-16,4
BCATânico	99	$5,60 \times 10^{-2}$	$3,56 \times 10^3$	-20,5

#### 5.4.6 Efeito da modificação nos parâmetros de Freundlich na adsorção do íon Cu (II) presente em efluente sintético.

O parâmetro  $n$  de Freundlich para todas as amostras ficou em torno de 3, indicando que o íon Cu(II) tem afinidade pelos adsorbentes como já discutido no item 4.4.4. Entretanto, o valor da constante de  $k_F$  de Freundlich sofreu um aumento considerável como mostra a Tabela 5.8. O valor da constante de Freundlich para o adsorbente BCAlc foi de 7,5 e após tratamento com Líquido Iônico aumentou para 11,7 ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ) que corresponde a um aumento de 56%. Nas amostras BCFP e BCTânico os valores são 10,2 e 16 ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ),

respectivamente correspondendo a um aumento de 36 e 113,3%. Analisando a equação de Freundlich verifica-se que tanto o aumento de  $K_F$  quanto o aumento de  $n$  indicam um aumento da capacidade de adsorção do adsorbente.

TABELA 5.8 – Efeito da modificação nos parâmetros de Freundlich com os dados da análise linear

Amostra	$n$	$K_F$ ( $\text{mg}^{-1-1/n} \cdot \text{L}^{-1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )
BCAlc	3,1	7,5
BC/LI	3,0	11,7
BCFP	2,7	10,2
BCATânico	2,9	16,0

#### 5.4.7 Efeito da modificação nos parâmetros de Temkin na adsorção do íon Cu(II) presente em efluente sintético.

O parâmetro B de Temkin aumentou para todos os adsorbentes modificados, exceto para a amostra BC/LI que sofreu uma redução em seu valor comparado ao BCAlc.

A análise linear do modelo de Temkin mostrou que o valor da constante de Temkin para BCAlc foi de  $0,109 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$  e após tratamento com líquido iônico passou a ser  $1,13 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ . A Tabela 5.9 mostra os dados da análise linear do modelo de Temkin. Verifica-se que esse parâmetro também aumentou para BCFP e BCTânico. Os valores da constante  $K_T$  para BCP e BCTânico foram  $0,307$  e  $1,04 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ , respectivamente. A Tabela 5.9 mostra o efeito na energia livre de adsorção a  $28^\circ\text{C}$ . O valor de  $\Delta G$  foi de  $-22 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$  para BCAlc e de  $-28 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$  para BC/LI. O valor de  $\Delta G$  empregando-se BCFP e BCTânico foram de  $24,7$  e  $27,8 \text{ kJ} \cdot \text{Mol}^{-1}$ , respectivamente. Os dados sugerem o ganho termodinâmico em função da redução do valor de  $\Delta G$ .

TABELA 5.9 – Efeito da modificação nos parâmetros de Temkin com os dados da análise linear (T=28°C)

Amostra	B	$K_T(\text{L.mg}^{-1})$	$K_T(\text{L.Mol}^{-1})$	$\Delta G(\text{kJ.Mol}^{-1})$
BCAlc	13,3	0,109	$6,92 \times 10^3$	-22,4
BC/LI	11,1	1,13	$7,18 \times 10^4$	-28,0
BCFP	18,2	0,307	$1,95 \times 10^4$	-24,7
BCATânico	17,3	1,04	$6,60 \times 10^4$	-27,8

#### 5.4.8 Efeito da modificação nos parâmetros de Dubinin Radushevich na adsorção do íon Cu(II) presente em efluente sintético.

A energia média de ligação para os adsorbentes estudados indicou que o processo é típico de troca iônica, considerando que a magnitude da energia média de adsorção variou de 12,02 – 18,5 ( $\text{kJ.Mol}^{-1}$ ) como mostrado na Tabela 5.10. Valores da energia média de adsorção  $< 8 \text{kJ.Mol}^{-1}$  caracterizam uma fisorção e valores compreendido entre  $8 < E < 16$  sugerem um processo químico típico de troca iônica ( KIRAN *et al* ,2006).

TABELA 5.10 – Efeito da modificação na energia média de ligação do modelo D-R com os dados da análise linear (T=28°C)

Amostra	$\Delta E(\text{kJ.Mol}^{-1})$
BCAlc	12,0
BC/LI	18,3
BCFP	10,8
BCATânico	15,8

#### 5.4.9 Efeito da natureza do efluente no estudo de equilíbrio da adsorção de Cu(II) sobre o adsorbente BCTânico.

As Figuras 36 a 39 mostram uma comparação entre o estudo de equilíbrio de adsorção de Cu(II) sobre o adsorbente BCTânico levando em consideração o efluente industrial e o efluente sintético. Os dados (Tabela 5.11) mostram um aumento significativo nos parâmetros de todos os modelos aplicados. Os valores de capacidade máxima de adsorção e a constante  $K_L$  de Langmuir variaram de  $99 \text{mg.g}^{-1}$  e  $5,6 \times 10^{-2} \text{L.mg}^{-1}$  (efluente sintético) para  $113,6 \text{mg.g}^{-1}$  e  $7,0 \times 10^{-2} \text{L.mg}^{-1}$  (efluente industrial), respectivamente. Os parâmetros dos demais modelos são mostrados na Tabela 5.11. Esse efeito observado pode ser atribuído à

natureza do efluente. O efluente industrial contém ânions nitrato enquanto o efluente sintético contém íons sulfato.

O aumento na capacidade de adsorção de Cu (II) oriundo de um efluente industrial pode está associado à presença do ânion cloreto. DOULA & IOANNOU (2003) estudando a influência dos ânions na adsorção de cobre sobre clinoptolita verificou que a adsorção do íon metálico  $\text{Cu}^{+2}$  é maior na presença de  $\text{NO}_3^-$  quando comparado a  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{-2}$ .

TABELA 5.11 – Efeito da modificação no estudo de equilíbrio da adsorção de Cu(II) sobre o adsorbente BCTânico

	<b>Modelo Linear Efluente sintético</b>			<b>Método Linear Efluente industrial</b>		
<b>Langmuir</b>	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$
	99,0	0,056	0,995	113,6	0,070	0,993
<b>Freundlich</b>	n	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{L}^{-1/n}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$	n	$K_F$ ( $\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{L}^{-1/n}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
	2,90	16	0,939	3,40	25,0	0,939
<b>Temkin</b>	B	$K_T$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	B	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$
	17,3	1,04	0,996	22,9	0,705	0,932
<b>D-R</b>	$q$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	E ( $\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ )	$R^2$	$q$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	E ( $\text{kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$ )	$R^2$
	206	15,8	0,964	221	18,3	0,955
	$\beta$ ( $\text{Mol}/\text{J}$ ) <sup>2</sup>			$\beta$ ( $\text{Mol}/\text{J}$ ) <sup>2</sup>		
	$4,00\times 10^{-9}$			$3,00\times 10^{-9}$		

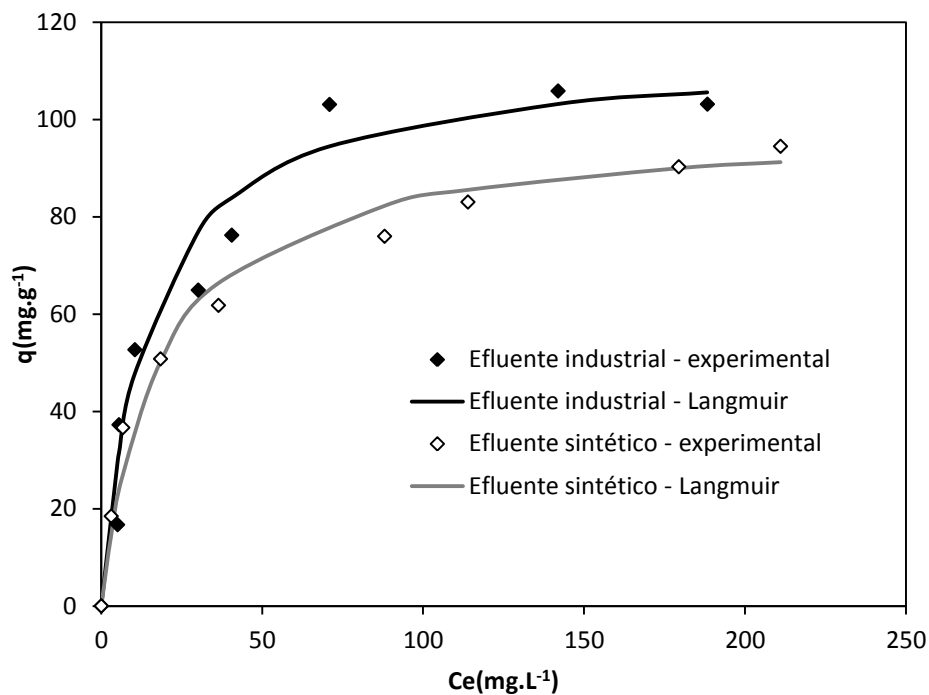


FIGURA 36 - Efeito da natureza do efluente no estudo de equilíbrio. Modelo linear de Langmuir

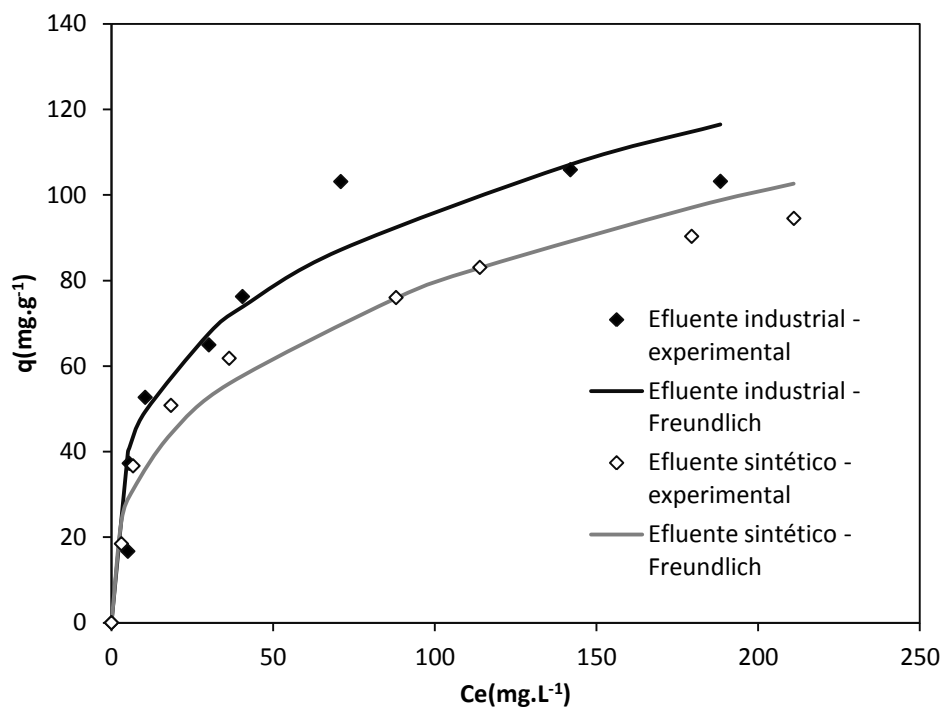


FIGURA 37 - Efeito da natureza do efluente no estudo de equilíbrio. Modelo linear de Freundlich

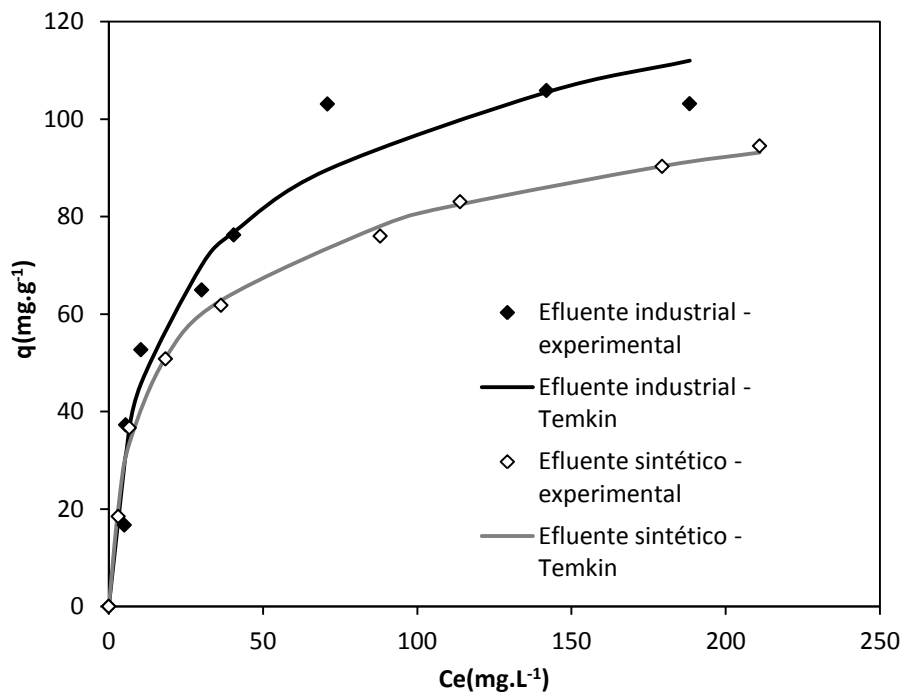


FIGURA 38 - Efeito da natureza do efluente no estudo de equilíbrio. Modelo linear de Temkin

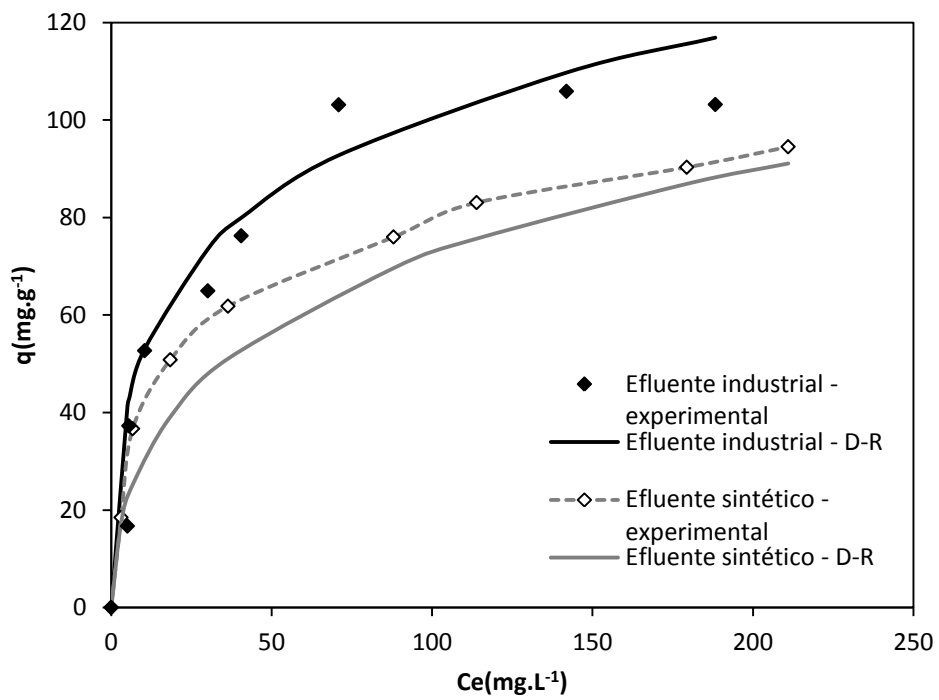


FIGURA 39 Efeito da natureza do efluente no estudo de equilíbrio. Modelo linear de D-R

A força iônica, que está relacionada à concentração total de eletrólitos, influencia a atividade dos íons em solução (LINDSAY, 1979; MCBRIDE, 1994); é de se esperar que a adsorção de íons seja menor, em valores maiores de força iônica, devido à competição entre íons pelos sítios de troca e também pela diminuição de suas atividades. Entretanto, observou-se que a capacidade de adsorção do Cu (II) oriundo do efluente industrial foi maior. Isso pode ser atribuído a presença de sulfato e cloreto no efluente industrial.

## 5.5 O fator de separação - $R_L$

### 5.5.1 Perfil da curva do fator de separação

A Figura 40 mostra a variação de  $R_L$  em função da concentração inicial. Todos os adsorventes apresentaram o fator de separação dentro da faixa em que o processo de adsorção é favorável.

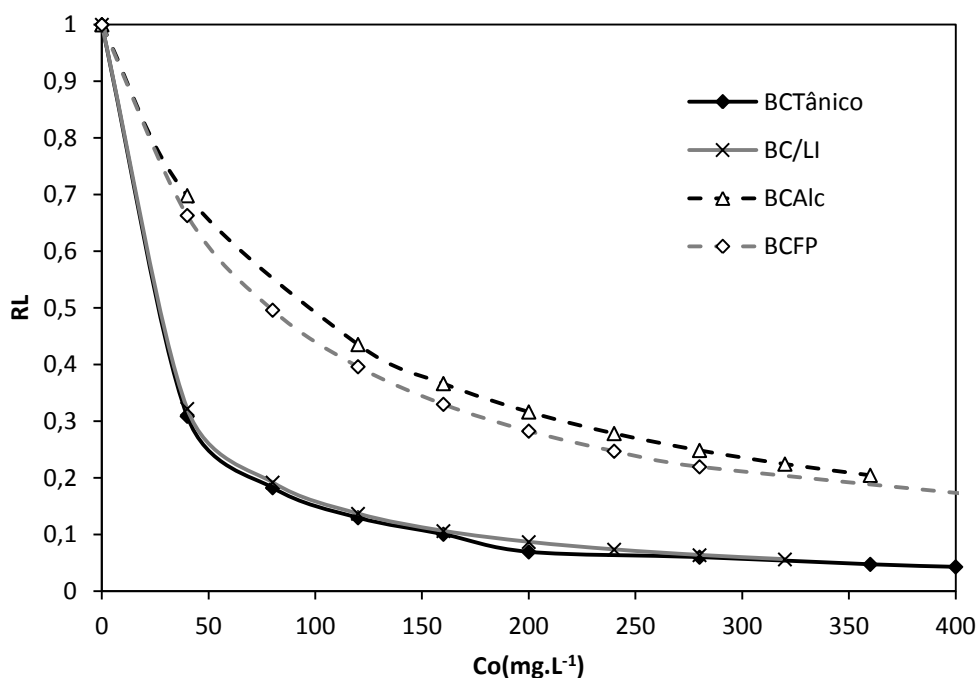


FIGURA 40 - Fator de separação para adsorção do Cu(II) nos adsorventes estudados em efluente sintético.

### 5.5.2 Efeito da temperatura sobre o fator de separação do adsorvente BCAlc

A Figura 41 mostra o comportamento do fator de separação quando o estudo de adsorção é feito a 28, 35, 40 e 45°C. Observa-se o pleno deslocamento da curva para baixo e uma diminuição na variação de  $R_L$ . Na temperatura de 28°C  $R_L$  variou de 0,862 até 0,160, na temperatura de 35°C  $R_L$  está na faixa de 0,812-0,142, em 40°C e em 45°C a faixa de  $R_L$  cai para 0,274-0,04 e 0,247-0,05, respectivamente.



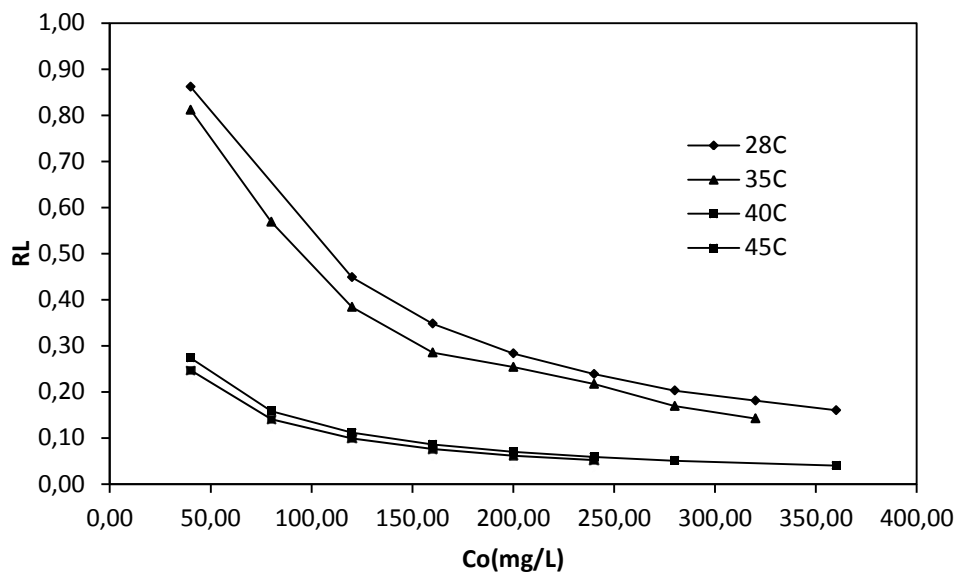


FIGURA 41 - Fator de separação para adsorção do Cu(II) no adsorbente BCAlc

### 5.5.3 Efeito da modificação do adsorbente no perfil da curva de $R_L$

As Figuras 42-45 mostram o perfil da curva de  $R_L$  obtida para todos os adsorbentes a partir da variação de  $R_L$  com o aumento da concentração ao longo adsorção. Quando  $R_L = 1$  observa-se uma reta que representa uma adsorção linear. À medida que  $R_L$  diminui observa-se que ocorre o surgimento de curvas que se distanciam da reta central. Esse comportamento sugere uma maior afinidade do adsorbato pelo adsorbente a medida que a concentração do adsorbato aumenta no sistema de batelada de equilíbrio.

Nos gráficos (Figuras 42 a 45) são mostrados os perfis das curvas para o valor mínimo e o valor máximo de  $R_L$  para cada adsorbente estudado. Considerando as curvas obtidas para o limite inferior dos  $R_L$ 's observa-se que as amostras BCTânico e BC/LI (Figuras 5.5.6 e 5.5.4, respectivamente) estão mais distantes da reta central ( $R_L = 1$ ). Isso sugere que os adsorbentes BCTânico e BC/LI são mais favoráveis à adsorção na concentração inicial de adsorção. As amostras BCAlc e BCFP (Figuras 42 e 44, respectivamente) estão mais próximas da reta central indicando que a adsorção em baixas concentrações são menos favoráveis. O adsorbente BCFP tem uma ligeira vantagem sobre o adsorbente BCAlc. Um efeito similar se observou para as curvas obtidas com o valor máximo de  $R_L$ . As curvas mais favoráveis foram obtidas para as amostras BCTânico e BC/LI seguidas de BCFP e BCAlc, respectivamente.

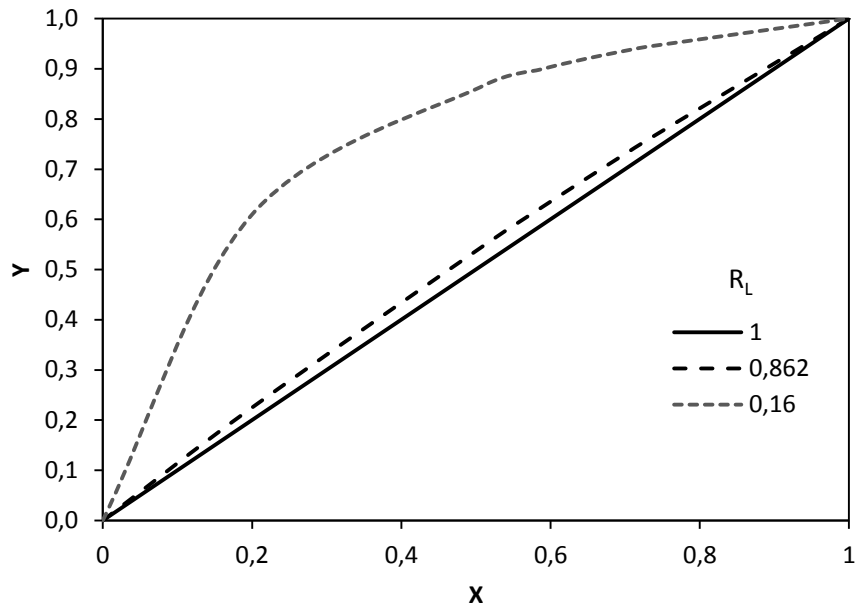


FIGURA 42 - Perfil da curva de adsorção a 28°C em função do fator de separação para adsorção do Cu(II) no adsorbente BCAlc onde têm-se  $Y(R_L)$  e  $X=Ce/Co$ .

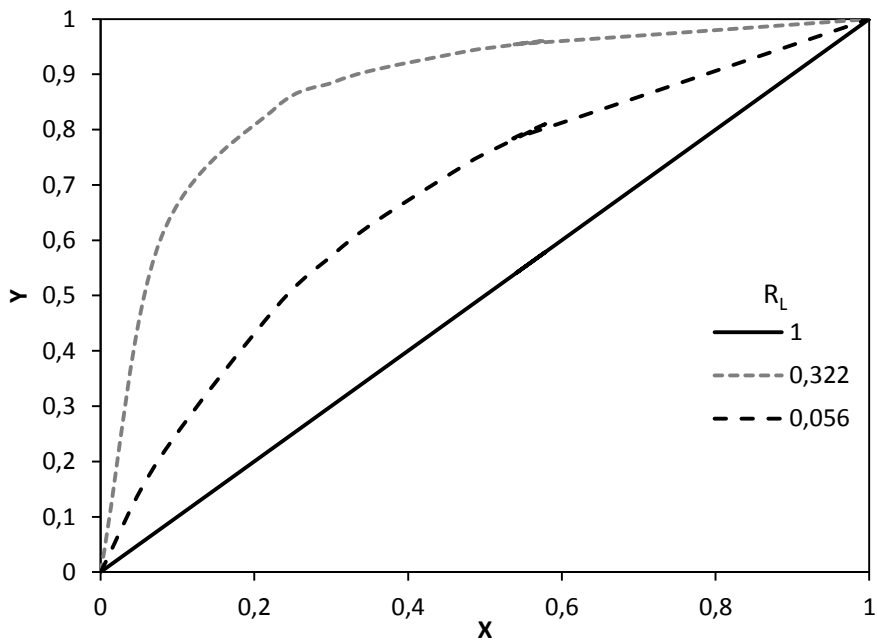


FIGURA 43 - Perfil da curva de adsorção a 28°C em função do fator de separação para adsorção do Cu(II) no adsorbente BC/LI onde têm-se  $Y(R_L)$  e  $X=Ce/Co$ .

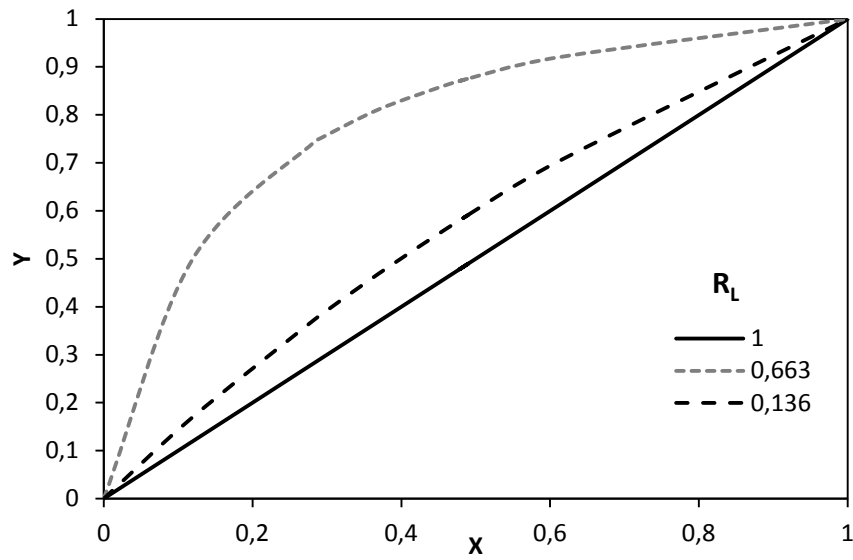


FIGURA 44 - Perfil da curva de adsorção a 28°C em função do fator de separação para adsorção do Cu(II) no adsorbente BCFP onde têm-se  $Y(R_L)$  e  $X=Ce/Co$ .

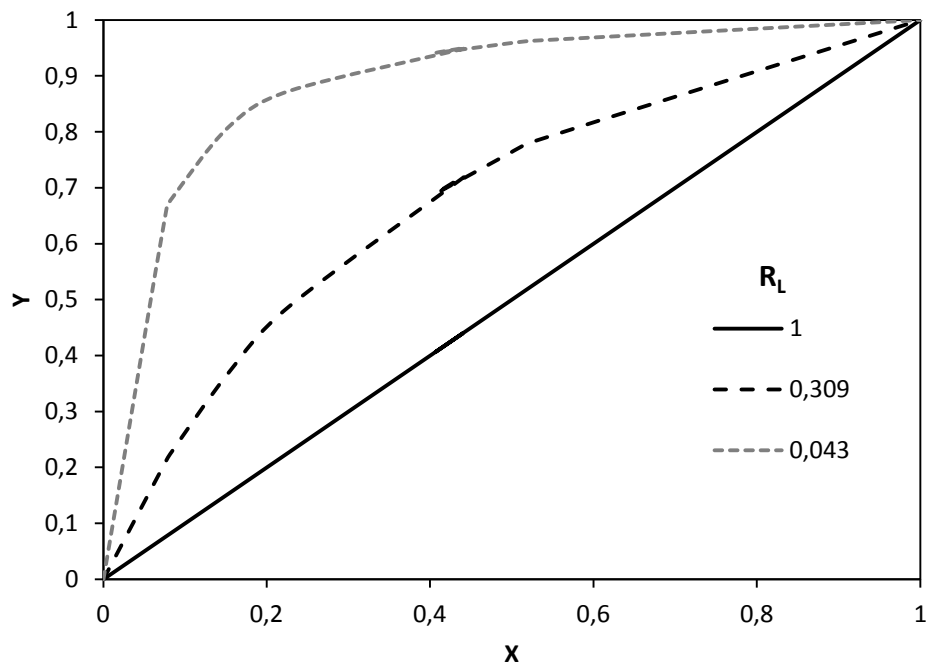


FIGURA 45 - Perfil da curva de adsorção a 28°C em função do fator de separação para adsorção do Cu(II) no adsorbente BCTânico onde têm-se  $Y(R_L)$  e  $X=Ce/Co$ .

## 5.5.4 Método de Scatchard: estudo da distribuição dos sítios de adsorção

### 5.5.4.1 Solução sintética de Cu (II)

As Figuras 46 a 49 mostram as análises gráficas da heterogeneidade, dos sítios de adsorção, empregando o método de Scatchard para o íon Cu (II).

Verifica-se que para as amostras BC, BC/LI e BCFP o processo de adsorção envolveu mais de um sítio de adsorção, pois as curvaturas acentuadas sugerem condições de heterogeneidade promovendo, segundo o método de Scatchard, segmentos de diferentes inclinações.

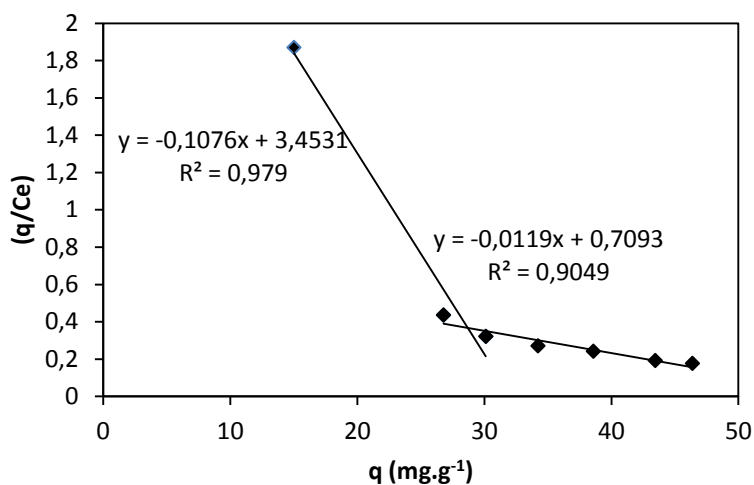


FIGURA 46 - Métodos Scatchard aplicado a adsorção de Cu (II) à casca de coco bruto (BC); Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2 g.L<sup>-1</sup>, faixa granulométrica = 60-150 mesh, faixa de concentração do metal estudada = 40-360 mg.L<sup>-1</sup>.

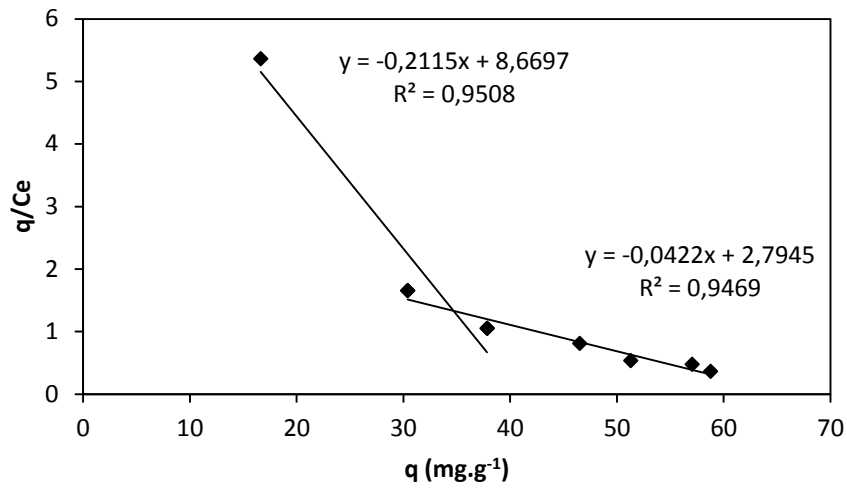


FIGURA 47 - Métodos Scatchard aplicado a adsorção de Cu (II) à casca de coco modificada (BC/LI); Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2 g.L<sup>-1</sup>, faixa granulométrica = 60-150 mesh , faixa de concentração do metal estudada = 40-320 mg.L<sup>-1</sup>.

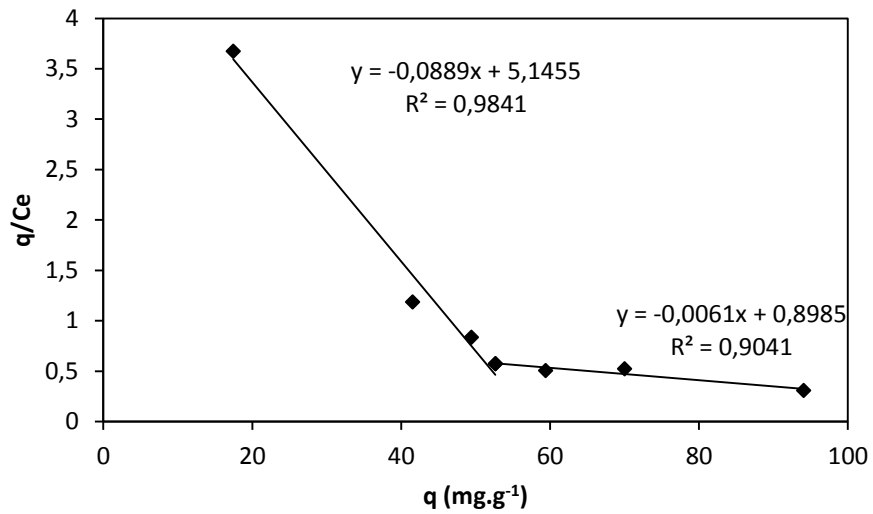


Figura 48 - Métodos Scatchard aplicado a adsorção de Cu (II) à casca de coco modificada (BCFP); Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2 g.L<sup>-1</sup>, faixa granulométrica = 60-150 mesh , faixa de concentração do metal estudada = 40-305 mg.L<sup>-1</sup>.

### 5.5.4.2 Solução de Cu (II) de um efluente industrial

Após o estudo de desempenho dos adsorventes, em coluna empregando um efluente industrial contendo apenas Cu (II), escolheu-se o adsorbente com melhor desempenho na remoção do metal e aplicou-se o teste de Scatchard. A Figura 49 mostra o gráfico de Scatchard aplicado a adsorção de íons Cu (II) a casca de coco modificada com ácido tânico. O gráfico mostra que o processo de adsorção é inespecífico, pois não se obteve um segmento linear (sítios homogêneos) ou multissegmentos lineares típicos de sítios heterogêneos.

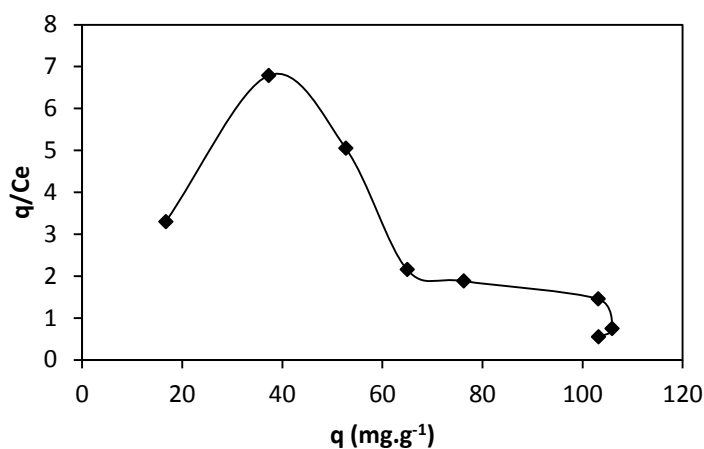


FIGURA 49 - Método Scatchard aplicado a adsorção de Cu (II) à casca de coco modificada (BCATânico); Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2g.L<sup>-1</sup>, faixa granulométrica = 60-150 mesh, faixa de concentração do metal estudada = 40-400 mg.L<sup>-1</sup>.

### 5.6 Estudo da cinética e do mecanismo de adsorção

No estudo cinético foram aplicados os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e de equação de Elovich. No estudo de mecanismo aplicaram-se os modelos de Weber e o modelo de Boyd.

### 5.6.1 Cinética de adsorção de Cu(II) no adsorbente BCFP: efluente sintético

O tempo de contato é um parâmetro importante porque este fator indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorbente numa determinada concentração inicial do adsorbato. A Figura 50 mostra o efeito do tempo de contato para a adsorção dos íons Cu (II) no adsorbente BCFP em solução sintética a pH=5,5 e concentração inicial de Cu (II) igual a  $100\text{mg.L}^{-1}$ . É possível verificar que a remoção aumenta rapidamente durante os estágios iniciais de adsorção do Cu (II) e à taxas de remoção menores alcança o equilíbrio após 40 minutos. Nos primeiros 2 minutos a remoção chegou a 50%, aproximadamente. Em 10 minutos a remoção passa a ser em torno de 63 % correspondendo a um aumento de 26% em relação aos dois minutos iniciais. Em 20 minutos a remoção chega a aproximadamente 65,5% correspondendo um aumento menor de apenas 4% em relação ao tempo de 10 minutos. A cinética chega ao equilíbrio em 40 minutos com 69% de remoção e um aumento de 6% em relação ao tempo de 20 minutos.

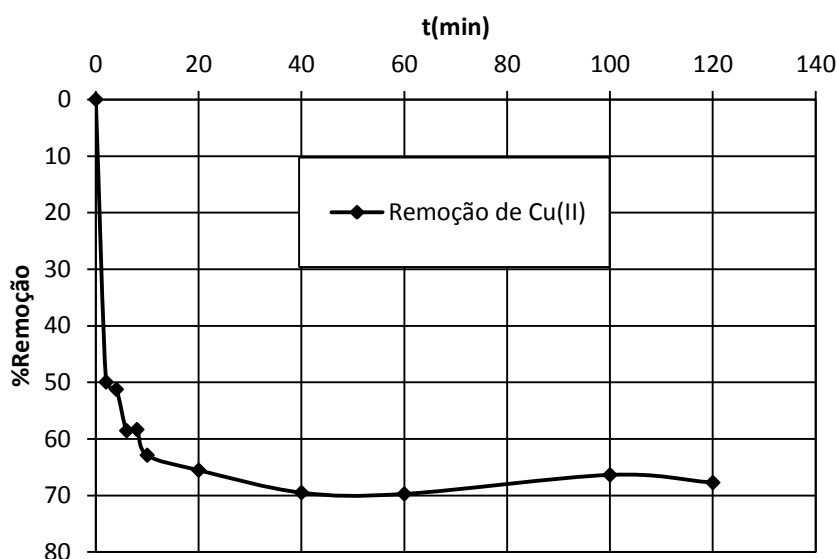


FIGURA 50 - Remoção de Cu (II) em função do tempo. Adsorbente BCFP. Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2\text{g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh, faixa de concentração do metal estudada =  $40\text{-}400\text{ mg.L}^{-1}$ .

### 5.6.2 Aplicação dos modelos cinéticos na adsorção de Cu(II) sobre o adsorbente BCFP: efluente sintético

No estudo de modelos cinéticos aplicou-se o modelo linear e não linear para os modelos de Lagergren, Modelo de Ho e equação de Elovich.

O método linear de Lagergren não respondeu bem aos resultados. A Tabela 5.12 mostra os parâmetros cinéticos de cada modelo empregando o método linear e não linear. Analisando o método linear, observa-se na Tabela 5.12 que o modelo de pseudo segunda

ordem (modelo de Ho) apresentou menor erro comparado aos modelos de Lagergren e Elovich. O modelo de Lagergren apresentou um valor teórico muito abaixo do valor experimental apesar da boa correlação linear. A comparação dos dados teóricos com os dados experimentais são mostrados na Figura 51. Entretanto, quando se aplica o método não linear com a função erro ARED observa-se que todos os modelos descreveram bem a cinética de adsorção.

De acordo com os dados presentes na Tabela 5.12 é possível verificar que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais com menor erro foi o modelo de Ho (pseudo segunda ordem).

A equação de Elovich tem sido empregada para verificar se a cinética de adsorção envolve uma quimissorção. A boa concordância dos dados teóricos do modelo de Elovich com os dados experimentais sugerem que o processo envolve uma quimissorção e está em consonância com o que sugere a equação de Dubini – Raduskevichi (DUBINI & RADUSKEVICH, 1947) feito no estudo de equilíbrio do adsorbente BCFP para a adsorção de Cu(II) em efluente sintético. Os dados do modelo de Elovich e a comparação dos dados experimentais com os dados teóricos são mostrados na Tabela 5.12 e Figuras 51.

As Figuras 51 e 52 mostram os dados teóricos das análises lineares e não lineares comparadas aos dados experimentais.

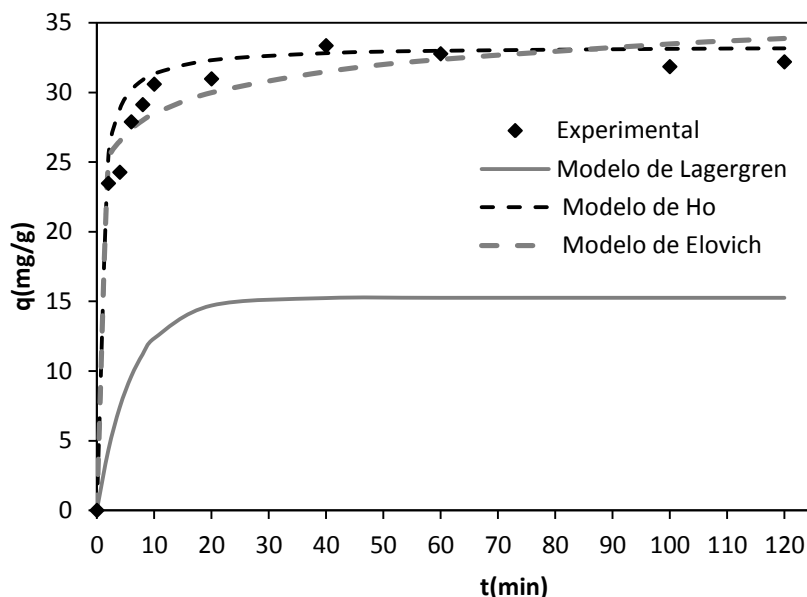


FIGURA 51 - Cinética de adsorção do Cu(II) em soluções sintéticas ( $100\text{mg.L}^{-1}$ ) sobre a casca de coco modificada BCFP. Modelos lineares de Ho e de Elovich; Condições experimentais: pH=5,5 tampão acético



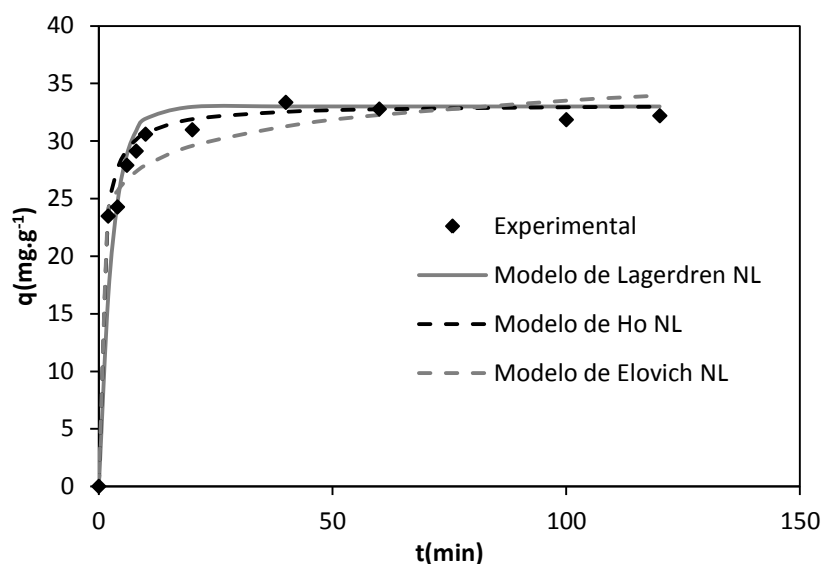


FIGURA 52 – Cinética de adsorção do Cu(II) em soluções sintéticas ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre a casca modificada BCFP. Modelos não lineares (NL) de Lagergren, Ho e de Elovich; Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh ,

TABELA 5.12 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCFP. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ .

<u>Modelo Linear</u>				<u>Método não Linear</u>			
	BCFP			BCFP			
<b>Modelo de Ho</b>	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	<b>ARED</b>
	33,3	$4,74 \times 10^{-2}$	0,999	33,2	$3,68 \times 10^{-2}$	0,999	0,040
	$q_{\text{exp}}$	<b>h</b>					
	33,1						
<b>Modelo de Elovich</b>	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	<b>ARED</b>
	33,8	$2,27 \times 10^4$	0,783	33,9	$2,27 \times 10^4$	0,988	0,220
	$q_{\text{exp}}(\text{mg.g}^{-1})$	$\beta(\text{g.mg}^{-1})$		$q_{\text{exp}}(\text{mg.g}^{-1})$	$\beta(\text{g.mg}^{-1})$		
	33,1	0,464		33,1	0,410		
<b>Modelo de Lagergren</b>	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$K_2$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	<b>ARED</b>
	15,2	0,166	0,967	33,0	0,344	0,995	0,170
	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )			$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )			
	33,15			33,15			

### 5.6.3 Aplicação dos modelos de difusão na adsorção de Cu (II) sobre o adsorbente BCFP: efluente sintético

A fim de se obter informações sobre os mecanismos que afetam a cinética de adsorção, os resultados cinéticos experimentais foram aplicados aos modelos de difusão intra partícula proposto por Webber-Morrison (WEBBER & MORRISON, 1963) e o modelo de difusão de Boyd (BOYD *et al*, 1947).

A Figura 53 mostra o modelo de difusão proposta por WEBBER-MORRIS (1963). O gráfico mostra que há uma boa concordância entre os dados teóricos e experimentais indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção. Segundo esse modelo se a difusão intraporo for a etapa que controla o processo de adsorção então o gráfico  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  resultará numa reta cujo coeficiente angular corresponderá a constante de difusão  $k_{di}$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ). Na prática, o processo não é simples, pois envolve vários segmentos de retas em que cada equação da reta corresponde a uma etapa de adsorção. O equilíbrio é alcançado quando a capacidade de adsorção,  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) não sofre mudanças com o passar do tempo e se observa uma linha horizontal. O modelo de WEBBER-MORRIS (1963) sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero (ou seja o segmento de reta cortar a origem) então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Entretanto, se o coeficiente linear for diferente de zero, então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear em  $\text{mg.g}^{-1}$ .

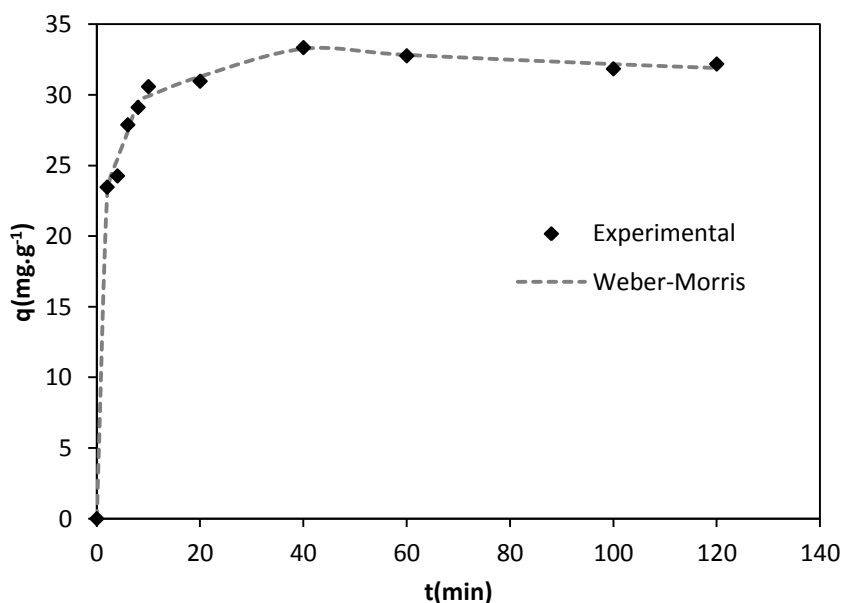


FIGURA 53 - Modelo de difusão intra partícula de WEBBER-MORRIS (1963) aplicado a adsorção do Cu (II) em soluções sintética ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre a casca modificada BCFP. Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh ,

A Figura 54 mostra as etapas envolvidas na adsorção de Cu (II) sobre a superfície do adsorbente BCFP. Verifica-se que para o intervalo de tempo de 2 - 40 minutos predominou a difusão intrafilme, pois, na etapa I observa-se que o coeficiente linear é diferente de zero, o que sugere que a etapa que controla a adsorção é uma difusão intrafilme com uma espessura de filme igual a aproximadamente  $16,7 \text{ mg.g}^{-1}$ . O coeficiente de difusão para essa etapa é de  $k_{\text{dif(I)}} = 4,36 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{t}^{-1/2}$ . Na etapa II observa-se que há uma redução na constante de difusão cujo valor encontrado foi de  $k_{\text{dif(II)}} = 1,05 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{t}^{-1/2}$  e que a difusão intrafilme possui uma espessura de  $26,5 \text{ mg.g}^{-1}$ . Este efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio (etapa III). A Tabela 5.13 mostra o valor dos parâmetros para as etapas I e II. Na Figura 54 é mostrado os tempos em que ocorre a mudança de uma fase para a outra, ao longo do processo de adsorção.

O modelo de WEBBER-MORRIS (1963) não permite, com facilidade, que se saiba o que ocorre nas proximidades de  $t=0$  pois a equação envolve  $t^{1/2}$ . Desta forma não é possível estimar se nos estágios iniciais (anterior à etapa I no gráfico) predomina ou não a difusão intraporo.

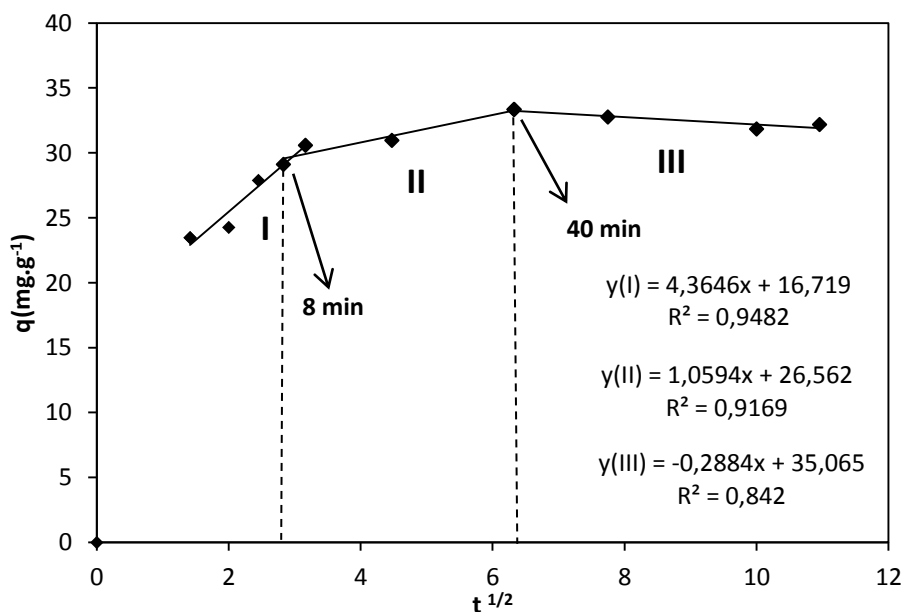


FIGURA 54 – Modelo de difusão intra partícula de Weber-Morris aplicado a adsorção do Cu (II) em solução sintética ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre a casca de coco modificada BCFP. Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh ,.

A Figura 55 mostra o gráfico de difusão do modelo de Boyd. Aplicando a Equação 3.7.5 combinada à Equação 3.7.6 obtém-se  $Bt$ . De acordo com o modelo de Boyd, se o gráfico de  $Bt$  vs  $t$  resultar numa reta linear cortando a origem isso sugere que predomina uma difusão intraporo para essa faixa de tempo que contém a reta similar ao preconizado pelo

modelo de WEBBER-MORRIS (1963). O coeficiente angular da reta corresponderá à constante B de Boyd que está relacionado ao coeficiente de difusão através da Equação 3.7.7.

O modelo sugere que a difusão intrafilme é que determina o processo de adsorção ao longo do tempo pois a reta não passa pela origem. Aplicando-se a Equação 3.7.7 foi possível estimar o valor do coeficiente de difusão D (cm<sup>2</sup>.min) . A Tabela 5.13 mostra os parâmetros de Boyd.

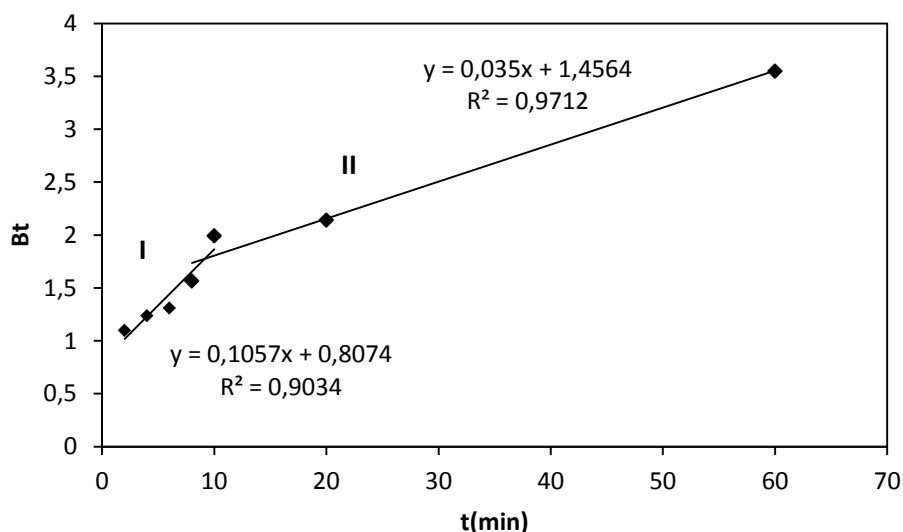


FIGURA 55 - Modelo de difusão intra poro de Boyd aplicado a adsorção do Cu (II) em solução sintética (100 mg.L<sup>-1</sup>) sobre a casca de coco modificada BCFP. Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2g.L<sup>-1</sup>, faixa granulométrica = 60-150 mesh .,

TABELA 5.13 - Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris e Boyd para o estudo de mecanismo de adsorção de Cu (II) no adsorbente BCFP

Modelo de difusão intrapartícula de Webber-Morris							
Adsorbente BCFP							
I				II			
K <sub>i</sub>	C <sub>1</sub>	D	R <sup>2</sup>	K <sub>i</sub>	C <sub>2</sub>	D	R <sup>2</sup>
(mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	(mg.g <sup>-1</sup> )	cm <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup>		(mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	(mg.g <sup>-1</sup> )	(cm <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup> )	
4,36	16,7	1,00x10 <sup>-6</sup>	0,948	1,05	26,5	6,40x10 <sup>-8</sup>	0,916

Modelo de difusão intra poros de Boyd					
Adsorbente BCFP					
I			II		
B	D <sub>(0)</sub> (cm <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	B	D <sub>(0)</sub> (cm <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0,105	3,36x10 <sup>-6</sup>	0,903	0,035	1,10x10 <sup>-6</sup>	0,971

#### 5.6.4 Aplicação dos modelos cinéticos na adsorção de Cu(II) sobre o adsorbente BCTânico: efluente industrial

A Figura 56 mostra o efeito do tempo de contato para a adsorção dos íons Cu(II) no adsorbente BCTânico em solução industrial a pH=5,5 (tampão acético) e concentração inicial de Cu (II) igual a 100 mg.L<sup>-1</sup>. É possível verificar que a remoção aumenta moderadamente durante os estágios iniciais de adsorção e que a taxa de adsorção diminui progressivamente até alcançar o equilíbrio em 60 minutos. Nos primeiros 2 minutos a remoção chegou a 24,70%. Em 10 minutos a remoção passa a ser em torno de 68 % , correspondendo a um aumento de aproximadamente 175% em relação aos dois minutos iniciais. Em 30 minutos a remoção chega a aproximadamente 74,8%, correspondendo a um aumento menor de apenas 10% em relação ao tempo de 10 minutos. A cinética chega ao equilíbrio em 60 minutos com 87,6% de remoção e um aumento de 17% em relação ao tempo de 30 minutos.

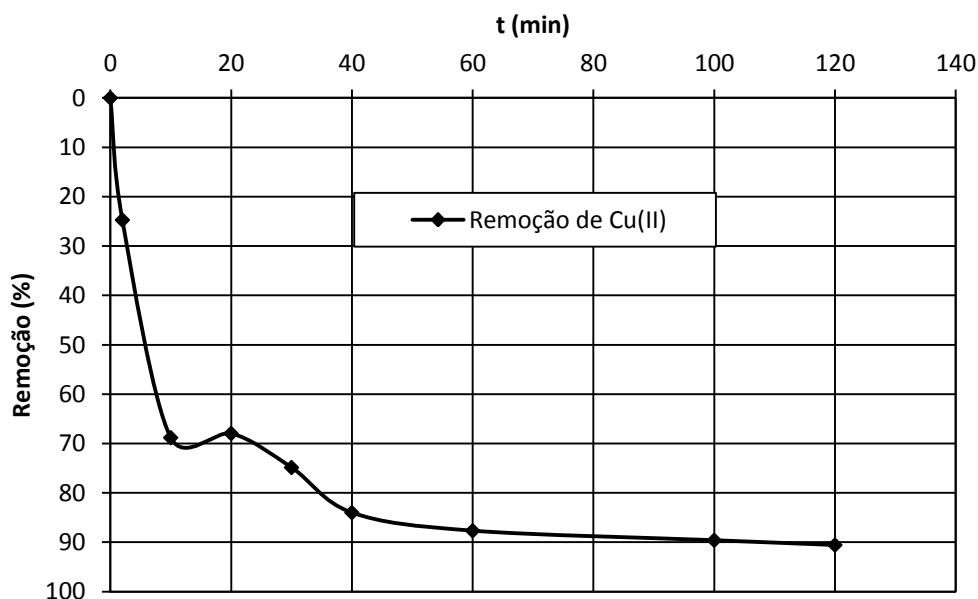


FIGURA 56 - Remoção de Cu (II) a 100 mg.L<sup>-1</sup> em função do tempo. Adsorbente BCTânico. Condições experimentais: pH=5,5 (tampão acetato), dosagem do adsorbente = 2g.L<sup>-1</sup>, faixa granulométrica = 60-150 mesh. Efluente industrial

A Tabela 5.12 mostra os parâmetros cinéticos de cada modelo empregando o método linear e não linear. A Figura 57 mostra os resultados teóricos obtidos com os modelos de Lagergren, Modelo de Ho e equação de Elovich empregando o método linear. Analisando o método linear observa-se na Tabela 5.12 que o modelo de pseudo segunda ordem (modelo de Ho) apresentou menor erro comparado aos demais modelos. O modelo de Elovich também

descreveu bem a cinética de adsorção, diferentemente do modelo de Lagergren que não descreveu o processo como pode ser visto na Figura 57. O modelo de Lagergren apresentou um valor teórico muito abaixo do valor experimental apesar da boa correlação linear. A comparação dos dados teóricos (modelo linear) com os dados experimentais é mostrada na Figura 57.

Aplicando-se o método não linear com a função erros ARED observa-se que todos os modelos descreveram bem a cinética de adsorção (Figura 58).

De acordo com os dados presentes na Tabela 5.14 é possível verificar que o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais com menor erro foi o modelo de Ho (pseudo segunda ordem).

É possível observar na Figura 58 a boa concordância dos resultados teóricos do modelo de Elovich com os dados experimentais. Isso sugere que o processo envolve uma quimissorção e está de acordo com o que se observou no estudo de equilíbrio empregando a equação de DUBINI RADUSKEVICH para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCTânico empregando tanto o efluente sintético como o industrial. Os dados do modelo de Elovich são mostrados na Tabela 5.14. As Figuras 57 e 58 mostram os dados teóricos das análises lineares e não lineares comparadas aos dados experimentais.

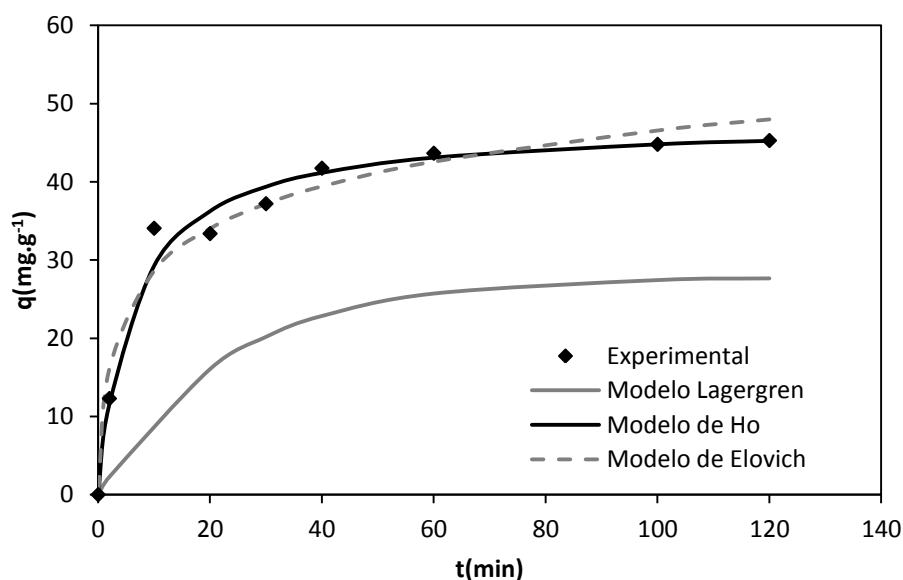


FIGURA 57 - Cinética de adsorção do Cu (II) em efluente industrial ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre o casca de coco modificada BCTânico. Modelos lineares de Lagergren, Ho e de Elovich. Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh ,

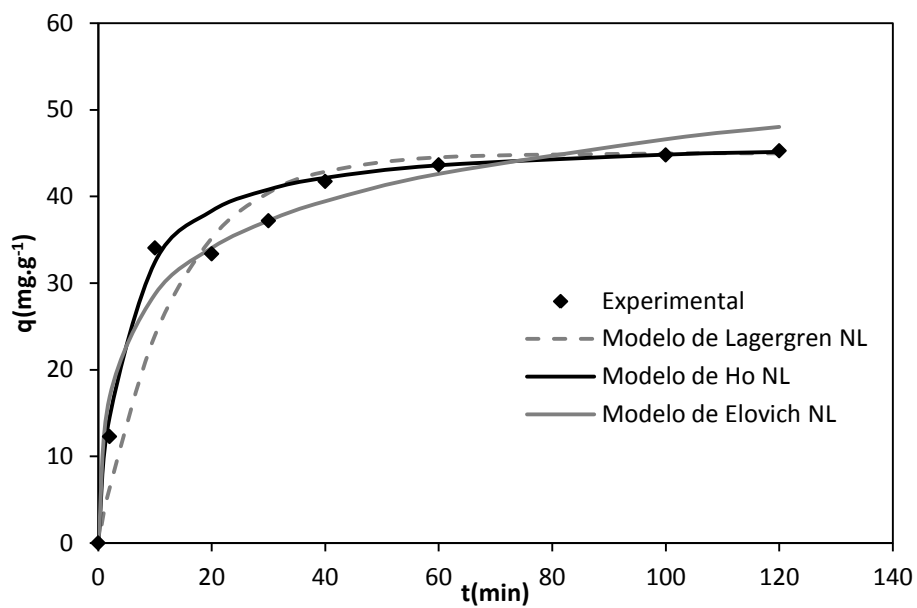


FIGURA 58 - Cinética de adsorção do Cu (II) em efluente industrial ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre a casca de coco modificado BCTânico. Modelos lineares de Lagergren, Ho e de Elovich; Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2 \text{ g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh ,

TABELA 5.14 - Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu (II) na amostra de BCTânico. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L<sup>-1</sup>

<b>Modelo Linear</b>				<b>Método não Linear</b>			
<b>BCTânico</b>				<b>BCTânico</b>			
<b>Modelo</b>	<b>q<sub>m</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>m</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>
<b>de Ho</b>	<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>		<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>		
	47,6	3,35x10 <sup>-3</sup>	0,999	46,8	4,84x10 <sup>-3</sup>	0,999	0,040
	<b>q<sub>exp</sub></b>			<b>q<sub>exp</sub></b>			
	<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>			<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>			
	45,3			45,3			
<b>Modelo de Elovich</b>	<b>q<sub>m</sub></b>	<b>α</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>m</sub></b>	<b>α</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>
	<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>		<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(mg.g<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)</b>		
	47,9	30,5		48,0	29,8	0,905	0,720
	<b>q<sub>exp</sub>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>β</b>		<b>q<sub>exp</sub>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>β</b>		
	45,3	0,128		45,3	0,127		
<b>Modelo de Lagergren</b>	<b>q<sub>m</sub></b>	<b>K<sub>1</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>q<sub>m</sub></b>	<b>K<sub>2</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>ARED</b>
	<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>			<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>(min<sup>-1</sup>)</b>		
	27,64	4,31x10 <sup>-2</sup>	0,972	45,0	7,63x10 <sup>-2</sup>	0,999	0,080
	<b>q<sub>exp</sub></b>			<b>q<sub>m</sub></b>			
	<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>			<b>(mg.g<sup>-1</sup>)</b>			
	45,3			45,3			

### 5.6.5 Aplicação dos modelos de difusão na adsorção de Cu(II) sobre o adsorbente BCTânico: efluente industrial

A Figura 59 mostra os dados teóricos e experimentais após aplicação do modelo de Webber-Morris na adsorção de Cu (II) sobre a superfície do adsorbente BCTânico. O gráfico mostra que há uma boa concordância entres os dados teóricos e experimentais indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção.

Na Figura 60 verifica-se que para o intervalo de tempo de 2- 40 minutos predominou a difusão intrafilme, pois na etapa I observa-se que o coeficiente linear é diferente de zero, o que sugere que a etapa que controla a adsorção é uma difusão intrafilme com uma espessura de filme igual a aproximadamente 4,44 mg.g<sup>-1</sup>. O coeficiente de difusão para essa etapa é de  $k_{dif(I)} = 6,05 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{t}^{-1/2}$ . Na etapa II observa-se que há uma redução na constante de difusão cujo valor encontrado foi de  $k_{dif(II)} = 0,72 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{t}^{-1/2}$  e que a difusão intrafilme possui uma espessura de 37,5 mg.g<sup>-1</sup> Este efeito indica a diminuição da difusão até



alcançar o equilíbrio (etapa II). A Tabela 5.6.4 mostra o valor dos parâmetros para as etapas I e II. Na Figura 60 é mostrado o tempo em que ocorre a mudança de uma fase para a outra ao longo do processo de adsorção. O modelo de Webber-Morris não permite que se tire alguma conclusão quanto ao intervalo de tempo entre 0-2 minutos. Não é possível saber se há alguma etapa nesse intervalo de tempo que possa atravessar a origem e indicar uma etapa de difusão intraporos nos estágios iniciais da adsorção.

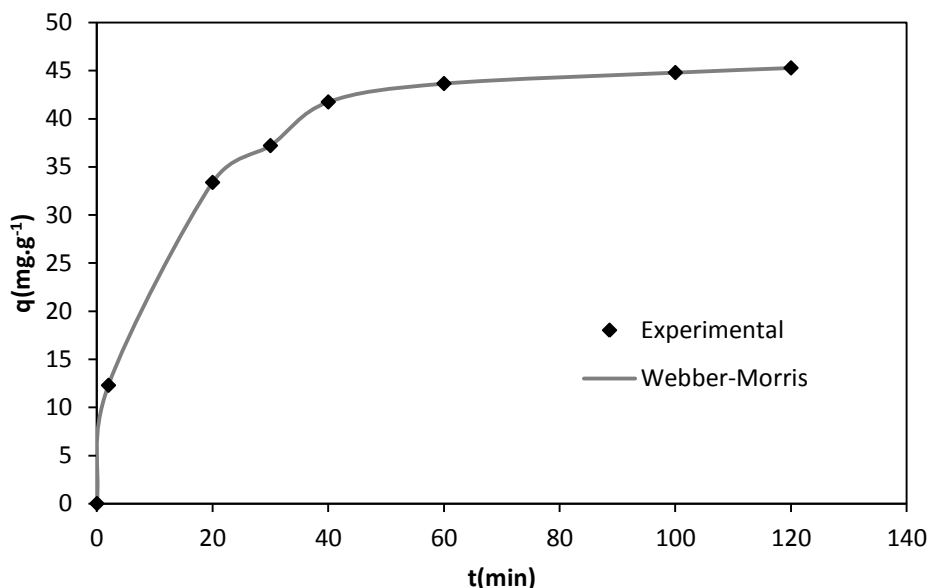


FIGURA 59 - Modelo de difusão intra partícula de Weber-Morrison aplicado a adsorção do Cu(II) em efluente industrial ( $100\text{mg.L}^{-1}$ ) sobre o adsorbente modificado BCTânico. Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2\text{g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh ,

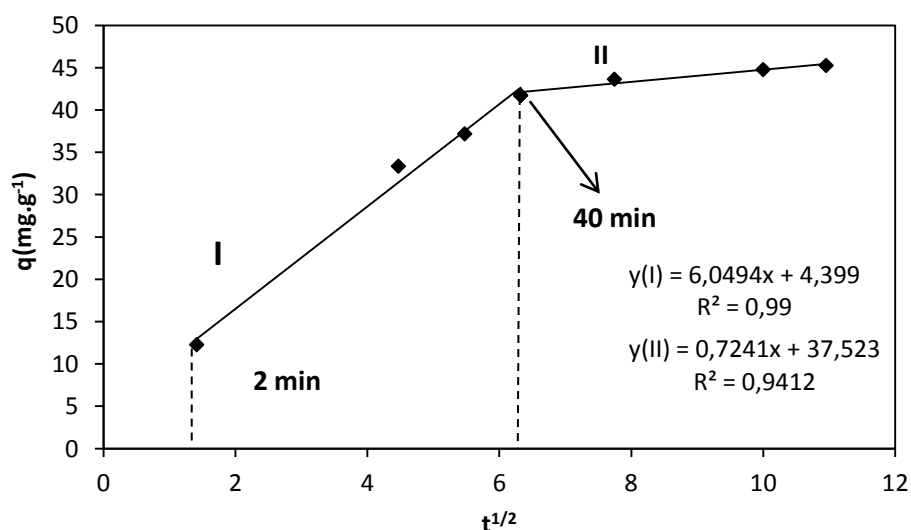


FIGURA 60 - Modelo de difusão intra partícula de Weber-Morrison aplicado a adsorção do Cu(II) em efluente industrial ( $100\text{mg.L}^{-1}$ ) sobre o adsorbente modificado BCTânico. Condições experimentais:  $\text{pH}=5,5$  (tampão acetato), dosagem do adsorbente =  $2\text{g.L}^{-1}$ , faixa granulométrica = 60-150 mesh.

Aplicando-se a Equação 3.7.7 foi possível estimar o valor do coeficiente de difusão  $D$  ( $\text{cm}^2.\text{min}$ ) empregando o modelo de Boyd. A Tabela 5.15 mostra os parâmetros de Boyd. É possível verificar que no gráfico de  $Bt$  vs  $t$  na etapa I (Figura 61) a reta corta as proximidades da origem em  $-0,05$  sugerindo que nessa etapa ocorre a difusão intraporo cujo coeficiente de difusão  $D$  é  $3,02 \times 10^{-6}$  ( $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ ) como é mostrado na Tabela 5.15. Na etapa II o coeficiente de difusão  $D$  encontrado foi de  $1,21 \times 10^{-6}$  ( $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ ) e o coeficiente linear foi de  $0,3$  que é ligeiramente diferente de zero, sugerindo uma difusão intrafilme.

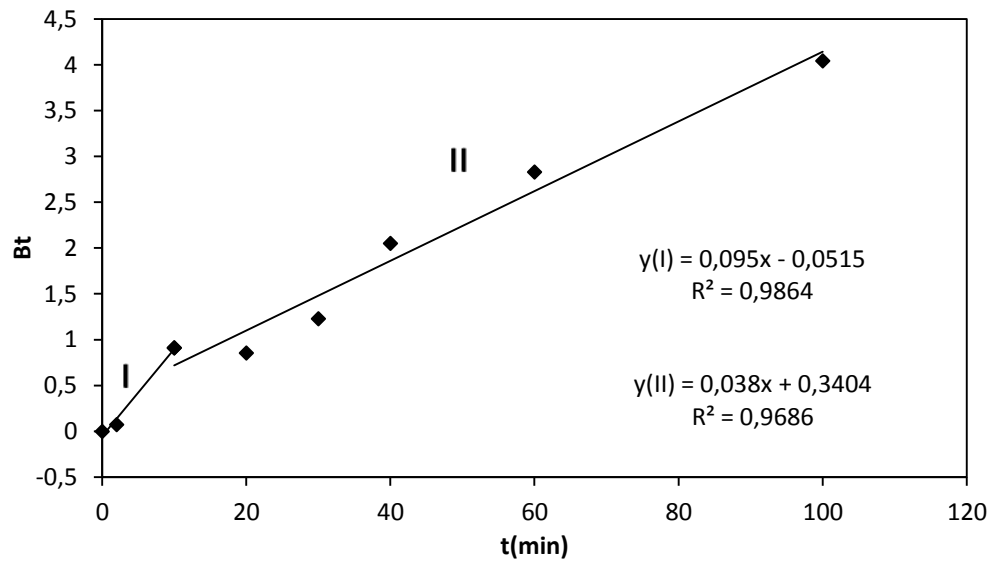


FIGURA 61 - Modelo de difusão intra poro de Boyd aplicado a adsorção do Cu (II) em efluente industrial sintética ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre o adsorbente modificado BCTânico. Condições experimentais: Efluente industrial a  $\text{pH}=5,5$  mantido com tampão acético.

TABELA 5.15 - Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris e Boyd para o estudo de mecanismo de adsorção de Cu (II) no adsorbente BCTânico.

Modelo de difusão intrapartícula de Webber-Morris							
Adsorbente BCTânico							
I				II			
$K_1$	$C_1$	$D$	$R^2$	$K_1$	$C_2$	$D$	$R^2$
( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$		( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	( $\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ )	
6,05	4,40	$1,95\times 10^{-6}$	0,990	0,720	37,5	$2,80\times 10^{-8}$	0,941

Modelo de difusão intra poros de Boyd					
Adsorbente BCTânico					
I			II		
$B$	$D_{(t)}$	$R^2$	$B$	$D_{(t)}$	$R^2$
	( $\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ )			( $\text{cm}^2\cdot\text{min}^{-1}$ )	
0,095	$3,02\times 10^{-6}$	0,968	0,038	$1,21\times 10^{-6}$	0,986

### 5.6.6 Comparação dos resultados com a literatura

A Tabela 5.16 mostra uma comparação dos parâmetros cinéticos de pseudo-segunda-ordem das amostras modificadas neste trabalho com outros adsorbentes citados na literatura.

TABELA 5.16 - Parâmetros de Pseudo-Segunda- Ordem. Adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em diversos adsorbente

Adsorbente	Pseudo - segunda-ordem				
	$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	pH	$k_2$ (mg/g.min)	Reference
Sour orange residue (SOR)	150	13,7	-	0,252	KHORMAEI <i>et al</i> , (2007)
Non-living green algae <i>Cladophora fascicularis</i>	127	67,4	-	$2,20\times 10^{-3}$	DENG <i>et al</i> , (2006)
Spent-grain	100	7,4	-	$7,30\times 10^{-3}$	LU & GIBB (2008)
Tea waste	100	14	-	$1,70\times 10^{-2}$	AMARASINGHE & WILLIAMS (2007)
BCFP	100	33,2	5,5	$4,74\times 10^{-2}$	Este estudo
BCTânico (Eflunte Industrial)	100	45,3	5,5	$3,35\times 10^{-3}$	Este estudo

A Tabela 5.17 mostra uma comparação dos parâmetros de Langmuir das amostras modificadas neste trabalho com outros adsorbentes citados na literatura.

TABELA 5.17 - Parâmetros de Langmuir. Adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em diversos adsorbente

Adsorbente	Parâmetros de Langmuir				
	pH	Temperatura (°C)	$q_e$ (mg/g)	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	Referência
Sour orange residue (SOR)	4,5	28	52,1	$6,60 \times 10^{-2}$	KHORMAEI et al, (2007)
Non-living green algae <i>Cladophora fascicularis</i>	5,0	25	102	$6,52 \times 10^{-2}$	DENG et al, (2006)
Spent-grain	4,2		10,0	$8,00 \times 10^{-2}$	LU & GIBB (2008)
Tea waste	5-6	28	48,0	$7,6 \times 10^{-3}$	AMARASINGHE & WILLIAMS (2007)
BCFP	5,5	28	125	$1,11 \times 10^{-2}$	Este estudo
BC/LI	5,5	28	64,5	$5,30 \times 10^{-2}$	Este estudo
BCTânico (Eflunte sintético)	5,5	28	99,0	$5,60 \times 10^{-2}$	Este estudo
BCTânico (Eflunte industrial)	5,5	28	113	$7,00 \times 10^{-2}$	Este estudo

## 5.7 Estudo de coluna

O estudo de Coluna foi realizado empregado uma diluição a  $270 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cu (II),  $296 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{SO}_4^{-2}$  e  $23,4 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  que foram obtido à partir de uma efluente empregado como solução deplacante no processo galvanoplático cuja composição química original é de  $30000 \text{ mg.L}^{-1}$  de Cu (II),  $29600$  de  $\text{SO}_4^{-2}$  e  $234 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ .

### 5.7.1 Caracterização do leito fixo de adsorção

Para estudo em leito fixo das amostras **BC**, **BCAAlc**, **BCATAlc** e **BCATânico** foi feito uma caracterização física do leito. Os resultados são mostrados na Tabela 5.18.

### 5.7.2 Densidade de empacotamento

Todas as colunas foram submetidas a uma vazão de  $4 \text{ mL.min}^{-1}$ . A massa de adsorbente na coluna foi de 1 grama. Verifica-se que em função da densidade de empacotamento houve uma ligeira modificação das alturas da coluna como mostrado na Tabela 5.18. A densidades de empacotamento ( $\rho_e$ ) das amostras BC, BCAlc, BCACAlc, BCATAlc e BCATânico foram , respectivamente foi de 0,1499; 0,1415; 0,1415; 0,1415 e  $0,1158 \text{ g.cm}^{-3}$ . Os dados sugerem que as modificações causaram um abaixamento na densidade de empacotamento resultando numa ligeira diferença nas alturas da coluna. As alturas encontradas foram 8,5 cm (BC), 9 cm (BCAlc, BCACAlc e BCATAlc) e 11cm (BCATânico).

TABELA 5.18 - Parâmetros físicos dos adsorbentes empregados no estudo de adsorção em leito fixo.

Dados para coluna	Adsorbentes				
	BC	BCAlc	BCACAlc	BCATAlc	BCAcTânico
Altura da coluna h (cm)	8,5	9	9	9	11
Diâmetro da coluna (cm)	1	1	1	1	1
V( $\text{cm}^3$ )(da coluna vazia	6,67	7,06	7,06	7,06	8,63
Porosidade ( $\epsilon$ )	0,422	0,722	0,603	0,605	0,774
Massa do adsorbente na coluna (g)	1	1	1	1	1
Densidade de empacotamento ( $\rho_e$ )	0,149	0,141	0,141	0,141	0,115
Densidade de aparente ( $\rho_a$ )	0,259	0,509	0,357	0,358	0,513
F ( $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ )	4	4	4	4	4

### 5.7.3 Efeito da modificação nos parâmetros operacionais da coluna

#### 5.7.3.1 Deslocamento do volume de ruptura a 5%

Na Tabela 5.19 estão listados os volumes de ruptura e exaustão para cada adsorbente numa vazão de  $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pode-se perceber através dos dados da Tabela que todas as modificações promoveram um aumento significativo no volume de ruptura que atravessa a coluna. Este efeito sugere que houve um aumento de sítios de adsorção na coluna, pois a massa de material na coluna é a mesma variando-se apenas a densidade de empacotamento que conferiu ligeiras distorções na altura como mencionado no item 5.8.2. Quando se compara a amostra BC e BCAlc o volume de ruptura a 5% (Ce/Co) varia de 159 mL para 170 mL. O volume de ruptura a 5% (Ce/Co) para as amostras BCATAlc, BCACAlc e BCATânico foram , respectivamente 125 , 160 e 345 mL, respectivamente. Excetuando a modificação com ácido tartárico todas as modificações empregadas, incluindo a amostra BCAlc (submetida apenas ao tratamento alcalino) promoveram um deslocamento da curva de ruptura a 5% (Ce/Co) para a direita indicando que uma melhoria na capacidade de adsorção nos estágios iniciais comparado a amostra não modificada(Figura 5.7.2). O Ácido tartárico promoveu um deslocamento da curva de ruptura a 5% (Ce/Co) para a esquerda indicando um menor desempenho nos estágios iniciais da adsorção quando comparado com a amostra não modificada. É importante ressaltar o grande deslocamento do volume de ruptura após modificação com ácido tânico que mostra o efeito da funcionalização no desempenho da coluna. Esse efeito pode ser atribuído à própria estrutura do ácido tânico que possui vários grupos hidroxilas disponíveis para formação de ligação química com o metal presente no efluente.

TABELA 5.19 - Deslocamento dos volumes de ruptura a 5%, 50% (Ce/Co) e volume de exaustão a 90% (Ce/Co)

Dados para coluna	Adsorbentes				
	BC	BCAlc	BCATAlc	BCACAlc	BCATânico
F( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	4	4	4	4	4
$V_x(\text{mL})(\text{exaustão})$ onde Ce/Co - 0,90	278	338	340	350	673
$V_b(\text{ruptura})$ onde Ce/Co - 0,50	203	266,5	272	238	537
$V_b(\text{ruptura})$ onde Ce/Co - 0,05	159	170	125	160	345

### **5.7.3.2 Deslocamento do volume de ruptura a 50%(Ce/Co)**

Quando se compara a amostra BC e BCAlc o volume de ruptura a 50% (Ce/Co) varia de 203 para 266 mL. O volume de ruptura a 50% (Ce/Co) para as amostras BCATAlc, BCACAlc e BCATânico foram 272 , 238 e 537 mL, respectivamente ( Tabela 5.19 ). Todas as modificações empregadas, incluindo a amostra BCAlc (submetida apenas ao tratamento alcalino) promoveram um deslocamento da curva de ruptura a 50% (Ce/Co) para a direita indicando que todas as modificações mantiveram um melhor desempenho na remoção do metal quando comparados ao adsorbente não modificado. É possível notar que para a região da curva compreendida entre os volumes de ruptura a 5% e 50% a modificação com ácido tartárico melhorou sua capacidade de remoção a partir de aproximadamente 200 mL de efluente a 40% de (Ce/Co) (como mostrado na Figura. 62) comparado a seu desempenho inicial no volume de ruptura até 5%. Outro aspecto importante é o grande deslocamento do volume de ruptura a 50% (Ce/Co) após modificação com ácido tânico. Esse efeito foi comentado no item 5.8.3.1

### **5.7.3.3 Deslocamento do volume de exaustão a 90%(Ce/Co)**

Quando se compara a amostra BC e BCAlc o volume de ruptura a 90% (Ce/Co) varia de 278,5 para 338,5 mL. O volume de ruptura a 50% (Ce/Co) para as amostras BCATAlc, BCACAlc e BCATânico foram 340, 350 e 673,5 mL respectivamente (Tabela 5.7.2). Todas as modificações empregadas, incluindo a amostra BCAlc (submetida apenas ao tratamento alcalino) promoveram um deslocamento do volume de ruptura a 90% (Ce/Co) para a direita indicando que todas as modificações mantiveram um melhor desempenho na remoção do metal quando comparados ao adsorbente não modificado. É possível notar que para região da ZAP (Zona primária de Adsorção) compreendida entre os volumes de ruptura a 50% e 100% (Ce/Co) a modificação com ácido cítrico melhorou sua capacidade de remoção, pois verifica-se que a variação do volume é de 238 até 510 mL (272 mL) indicando maior desempenho operacional em relação às amostras BCAlc (144 mL) e BCATAlc (128 mL) (Figura 62) Novamente observou-se a grande variação no deslocamento do volume de exaustão a 90% (Ce/Co) após modificação com ácido tânico. Esse efeito foi comentado no item 5.7.3.1.

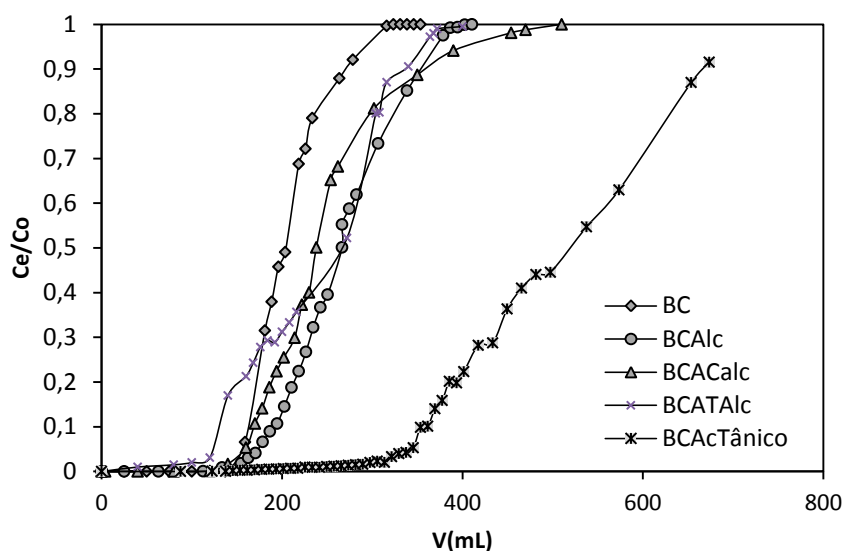


FIGURA 62 - Estudo de adsorção em coluna em função dos volumes do efluente. Efeito da modificação química sobre os volumes de ruptura e de exaustão. Condições do experimento: Efluente industrial  $\text{Cu}^{+2} = 270 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5,5$  tampão acetato,  $\text{vazão} = 4 \text{ mL.min}^{-1}$ , massa de adsorbente,  $m = 1 \text{ g}$ .

#### 5.7.3.4 Efeito da modificação nos parâmetros relacionados ao tempo

De acordo com os dados da Tabela 5.20 houve um aumento significativo no  $t_{\text{zap}}$  para todas as modificações. Quando comparado à amostra não modificada BC o  $t_{\text{zap}}$  variou de 69,5 para 84,6, 85, 87,5 e 168 min nas amostras BCalc, BCATALc, BCACAlc e BCATânico, respectivamente indicando uma expansão na zona primária de adsorção em relação à amostra BC.

O parâmetro  $t_{\delta}$  sofreu modificação aumentando de 29,8 min da amostra não modificada BC para 42,0; 53,7; 47,5; e 82,0 min referentes às amostras BCAlc, BCATALc, BCACAlc e BCTânico, respectivamente.

O parâmetro  $t_f$  também sofreu modificação aumentando de 17,0 min da amostra não modificada BC para 18,5, 23,1, 30,0 e

50,8 min referentes às amostras BCAlc, BCATALc, BCACAlc e BCTânico, respectivamente.

COONEY (1999) relata que quanto maior o EBCT, menor é a quantidade de material adsorvente requerida para tratar a mesma quantidade de solução contaminada. Partindo da constatação de Cooney observa-se na Tabela 5.20 que as modificações por tratamento alcalino (BCAlc), modificação com ácido tartárico (BCATALc) e ácido cítrico (BCACAlc) promoveram um ligeiro aumento de 6% (de 1,67 a 1,77 min) no EBCT (min) quando comparadas à amostra não modificada. A modificação química com ácido tânico



promoveu um aumento considerável de 30% em relação à amostra não modificada (BC) e de 21,5% nas demais amostras modificadas. Os resultados indicam que a quantidade de material adsorvente requerida para tratar a mesma quantidade de solução contaminada diminuiu com a modificação e conseqüentemente causando um aumento da EBCT.

Os dados referentes aos tempos de ruptura a 5, 50 e 90% (Ce/Co) também estão listados na Tabela 5.20. Verifica-se que houve um aumento em todos os tempos de rupturas após as modificação com única exceção feita ao tempo de ruptura a 5% da modificação com ácido tartárico (BCATAlc) que se manteve em 30 minutos. Gráficamente, este efeito é mostrado na Fig. 63 onde se observa o deslocamento das curvas para a direita em relação a amostra não modificada BC.

O tempo de ruptura a 5% (Ce/Co) quando comparado à amostra não modificada aumentou de 30 minutos (BC) para 44 (BCAlc), 40 (BCACAlc) e 92 minutos (BCATânico) correspondendo a um aumento aproximado de 47; 33 e 207% , respectivamente .

Analisando o tempo de ruptura a 50% (Ce/Co) quando comparado à amostra não modificada, verifica-se que aumentou de 44 minutos (BC) para 58 (BCAlc), 73 (BCATAlc) , 59 (BCACAlc) e 130 minutos (BCATânico) correspondendo a um aumento aproximado de 32; 66, 34 e 195% , respectivamente .

O tempo de ruptura a 90% (Ce/Co) também sofreu deslocamento considerável e quando comparado à amostra não modificada, verifica-se que aumentou de 64 minutos (BC) para 93 (BCAlc e BCATAlc) , 92 (BCACAlc) e 166 minutos (BCATânico), correspondendo a um aumento de 45 (BCAlc, BCAT), 44% (BCACAlc) e 159%, respectivamente.

TABELA 5.20 - Dados operacionais relacionados ao tempo (min)

Dados para coluna	Adsorbentes				
	BC	BCAlc	BCATAlc	BCACAlc	BCATânico
Tempo para o estabelecimento da ZAP ( $t_{ZAP}$ )	69,5	84,6	85,0	87,5	168
Tempo necessário para mover a ZAP na coluna ( $t_{\delta}$ )	29,8	42,0	53,7	47,5	82,0
Tempo necessário para formação inicial da ZAP ( $t_f$ )	17,0	18,5	23,1	30,0	50,8
Tempo de contato do leito vazio EBCT	1,67	1,77	1,77	1,77	2,15
Tempo de detenção hidráulica (TDH)	0,60	0,57	0,57	0,57	0,46
Tempo de ruptura a 5%(Ce/Co)	30	44	30	40	92
Tempo de ruptura a 50%(Ce/Co)	44	58	73	59	130
Tempo de ruptura a 90%(Ce/Co)	64	93	93	92	166

### 5.7.3.5 Efeito da modificação na taxa de uso do adsorbente

Os dados da Tabela 5.21 são obtidos para volumes de ruptura equivalentes a concentrações em torno de 5 % da concentração inicial. Verifica-se na Tabela 5.21 que a modificação química causou uma ligeira redução na taxa de uso do adsorbente na amostra BCAlc quando comparado à amostra não modificada(BC). A redução foi de 6,29 (g.L<sup>-1</sup>) (BC) para 5,87 (g.L<sup>-1</sup>) para a amostra BCAlc que corresponde a uma redução aproximada de 7%. A modificação química com ácido cítrico praticamente não interferiu na taxa de uso do adsorbente ficando em 6,25 (g.L<sup>-1</sup>). A modificação com ácido tânico reduziu enormemente a taxa de uso do adsorbente em aproximadamente 118% onde a redução foi de 6,29 g.L<sup>-1</sup>(BC) para 2,89 g.L<sup>-1</sup> (BCTânico). A modificação com ácido tartárico promoveu um aumento na taxa de uso do adsorbente em torno de 27%. O aumento observado foi de 6,29 g.L<sup>-1</sup>(BC) para 8,00 g.L<sup>-1</sup> (BCATAlc). A redução na taxa de uso do adsorbente sugere que a modificação química promoveu uma maior afinidade do metal pelos sítios de adsorção na etapa inicial da adsorção, ou seja no volume de ruptura a 5% (Ce/Co) o que não ocorreu com o ácido tartárico no estágio inicial de adsorção cuja taxa de uso do adsorbente aumentou para 8 g.L<sup>-1</sup>. Esse efeito é mostrado graficamente na Figura 5.7.2.

TABELA 5.21 - EBCT e taxa de uso do adsorbente para o volume de ruptura  $V_b$  a 5% (Ce/Co).

Dados para coluna	Adsorbentes				
	BC	BCAlc	BCATAlc	BCACAlc	BCATânico
M assa do adsorbente (g)	1	1	1	1	1
Taxa do uso do adsorbente (g/L)	6,29	5,87	8,00	6,25	2,89
$V_b$ (ruptura) a 5% de Ce/Co (mL)	159	170,5	125	160	345,5

Analisando o mesmo parâmetro na região central da curva verifica-se que para todas as modificações ocorreu uma diminuição mais acentuada neste estágio da adsorção. Como mostrado na Tabela 5.22 as modificações que tiveram maior redução na taxa de adsorção foram BCTânico e BCATAlc com taxas de uso do adsorbente igual a 1,86 e 3,68 (g/L) , respectivamente que correspondem a uma redução aproximada de 165% e 34% , respectivamente em relação a amostra não modificada. Nas amostras BCAlc e BCACAlc a redução foi de 4,93 (g.L<sup>-1</sup>) (BC) para 3,75 e 4,20 , respectivamente correspondendo a uma redução aproximada de 31% para a amostra BCAlc e de aproximadamente 17% para amostra BCACAlc. Os dados indicam que nesse estágio da adsorção aumentou a interação entre íon Cu(II) e os sítios ativos das amostras modificadas.

TABELA 5.22 - EBCT e taxa de uso do adsorvente para o volume de ruptura  $V_b$  a 50% (Ce/Co).

Dados para coluna	Adsorbentes				
	BC	BCAlc	BCATAlc	BCACAlc	BCATânico
M assa do adsorbente (g)	1	1	1	1	1
Taxa do uso do adsorbente (g/L)	4,93	3,75	3,68	4,20	1,86
$V_b$ (ruptura) a 50% de Ce/Co(mL)	203	266,5	272	238	537,5

A Tabela 5.23 abaixo mostra os dados da taxa de adsorção para o volume de ruptura igual a 90% (Ce/Co). Nesta etapa da adsorção é possível observar que houve uma redução na taxa de adsorção para todas as amostras modificadas. A taxa de adsorção variou de 3,59 (BC) para 2,95 (BCAlc); 2,94 (BCATAlc); 2,86 (BCACAlc) e 1,48 g.L<sup>-1</sup> para a amostra BCTânico. Em termos percentuais as reduções foram de aproximadamente 22% para as amostras BCAlc e BCATAlc, 25% para a amostra BCACAlc e de 143% para a amostra BCTânico.

TABELA 5.23 - EBCT e taxa de uso do adsorvente para o volume de ruptura  $V_b$  a 90% (Ce/Co).

Dados para coluna	Adsorbentes				
	BC	BCAlc	BCATAlc	BCACAlc	BCATânico
M assa do adsorbente (g)	1	1	1	1	1
Taxa do uso do adsorbente (g/L)	3,59	2,95	2,94	2,86	1,48
$V_b$ (ruptura) a 90% de Ce/Co (mL)	278,5	338,5	340	350	673,5

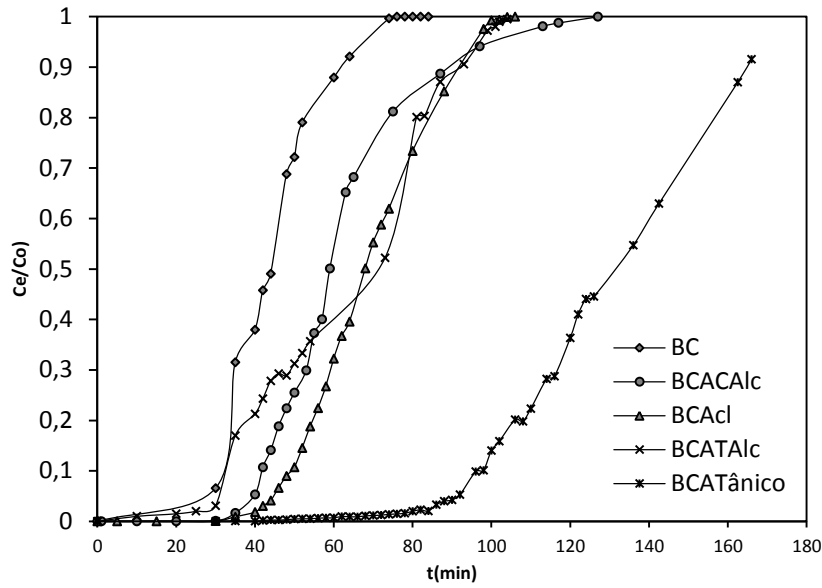


FIGURA 63 - Estudo de adsorção em coluna em função do tempo. Efeito da modificação química sobre os tempos de rupturas. Condições do experimento: ( $\text{Cu}^{+2}=270 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  tampão acetato,  $\text{vazão}=4\text{mL.min}^{-1}$ , massa de adsorbente,  $m=1\text{g}$ ).

### 5.7.3.6 Efeito da modificação no comprimento da ZAP

Todas as modificações promoveram um aumento na zona de adsorção primária (ZAP).

Isso indica que a taxa de transferência de massa diminui na chamada zona de transferência de massa (ZTM) à medida que o comprimento da ZAP aumenta. Aplicando-se as Equações 3.10.6, 3.10.9 e 3.10.10 determinou-se o comprimento da ZAP, a saturação da coluna e a capacidade remoção para cada adsorbente estudado. Os dados estão listados na Tabela 5.24.

TABELA 5.24 - Dados operacionais relacionados à zona de adsorção primária (ZAP) e a capacidade fracional da coluna (%S)

Dados para coluna	Adsorbentes				
	BC	BCAlc	BCATALc	BCACAlc	BCATânico
Altura da coluna, h (cm)	8,5	9	9	9	11
Massa do adsorbente, m(g)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Comprimento da ZAP, $\delta$ (cm)	4,8	5,7	7,8	7,3	7,7
Volume tratado (mL)	346	410	400	510	674
Massa de Cu (II) bombeado para a coluna (mg)	93	111	108	138	182
Capacidade de adsorção da coluna (experimental) ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	50,1	74,5	69,1	67	140
Eficiência de remoção	54%	67%	64%	49%	77%
Saturação da coluna (%S)	67,6	72,1	62,6	50,5	56,7

A Tabela 5.24 mostra que as modificações expandiram a zona de adsorção primária da coluna de 4,8 cm (amostra BC) para 5,7; 7,8; 7,3 e 7,7 para as amostras BCAlc, BCATALc, BCACAlc e BCTânico, respectivamente. O efeito da modificação da ZAP pode ser mais bem compreendido quando combinado com a saturação da coluna. Verifica-se surpreendentemente que a amostra BCAlc aumentou sua ZAP para 5,7 cm e que este efeito foi seguido de uma saturação da coluna de 72% ou seja, maior que a coluna recheada com a amostra não modificada (BC). Esse efeito sugere que o ganho adicional na capacidade de remoção tem como uma limitação à saturação mais rápida da coluna. Diferentemente da amostra, BCAlc as modificações ácidas tiveram uma expansão expressiva da ZAP e uma saturação menor que da amostra não modificada BC sendo de 62,6; 50,5 e 56,7% para as amostras BCATALc, BCACAlc e BCTânico respectivamente. Isso sugere que as modificações ácidas trouxeram um ganho adicional na capacidade de adsorção combinada a uma menor saturação da coluna resultando, portanto, num aumento de seu tempo de vida operacional.

A Tabela 5.24 mostra que a coluna que apresentou maior capacidade de remoção foi a coluna empacotada com o adsorbente BCTânico ( $140 \text{ mg.g}^{-1}$ ), seguida da empacotada com BCAlc ( $74,5 \text{ mg.g}^{-1}$ ); BCATALc ( $69,1 \text{ mg.g}^{-1}$ ), BCACAlc ( $67 \text{ mg.g}^{-1}$ ) e BC ( $50,1 \text{ mg.g}^{-1}$ ). É interessante observar que embora a coluna empacotada com BCAlc tenha uma maior capacidade de adsorção e uma boa eficiência ela tem uma elevada saturação da coluna

chegando a 72%. As colunas empacotadas com BCATalc e BCAC possuem capacidades de adsorção similares embora uma eficiência bem diferente chegando 64% para BCATalc e 49% para BCAC. Entretanto, a coluna empacotada com BCACalc possui menor saturação chegando 50,5% contra 62,6% do adsorbente BCATalc.

### 5.7.3.7 Menor profundidade do leito empacotado com adsorbente BCTânico

Na Figura 64 podemos observar outro parâmetro importante: a menor profundidade do leito requerida para se obter um efluente com concentração  $C_b$ , ou seja, a altura de leito quando  $t_b = 0$ . Esse valor de profundidade de leito, quando  $t_b = 0$  é chamada de profundidade de leito crítica e esse valor também depende da escolha de  $C_b$  e é obtida extrapolando-se até zero a curva de tempo de ruptura versus altura de leito. Para o íon cobre, os valores encontrados foram de 1,83; 0,85 e -0,21cm para  $C_b$  sendo 5, 50 %, e 90%, , respectivamente . O valor negativo para  $C_b$  90% indica que para qualquer altura de leito maior que zero, é possível obter um efluente na concentração  $C_b$ , já que alturas de leito negativas são impossíveis de existir (COONEY, 1999).

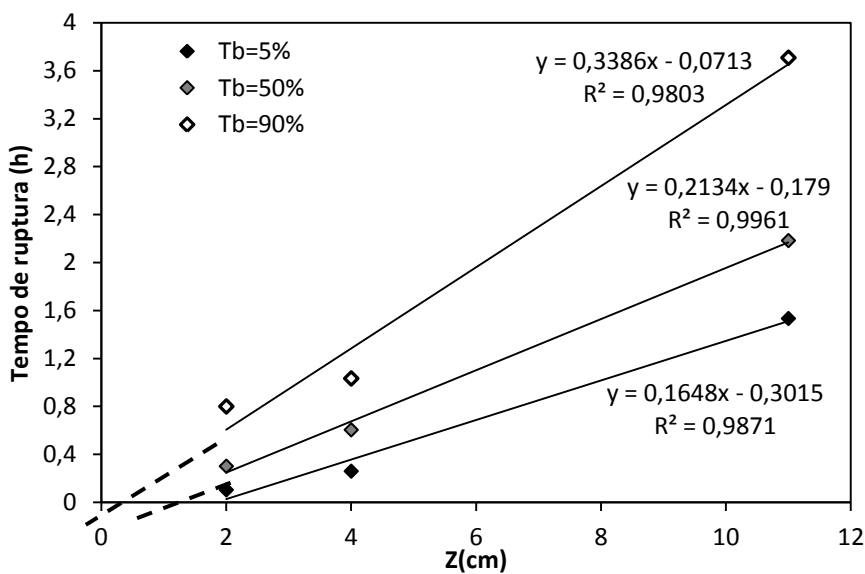


FIGURA 64 - Tempos de ruptura versus Comprimento do leito para as três alturas de leito estudadas – íon cobre.

## 5.8 Estudo de coluna: aplicação de modelos

### 5.8.1 Aplicação de modelos na adsorção Cu(II) no adsorbente BC em coluna de leite fixo: efluente industrial.

O valor experimental da capacidade de adsorção da coluna foi 49,7 mg.g<sup>-1</sup>. Aplicando o modelo linear de Thomas e de Yoon – Nelson os valores de q<sub>m</sub> foram de 49,7 e 51,4 mg.g<sup>-1</sup>, respectivamente. A Figura 65 mostra a comparação entre os dados experimental e teórico para os dois modelos de adsorção (em coluna) estudados. A Tabela 5.8.3 mostra os parâmetros obtidos empregando os modelos lineares e não lineares de Thomas e de Yoon-Nelson.

Os valores da contante de Thomas k<sub>TH</sub> empregando o método linear (Figura 66) e não linear (Figura 66) foram e iguais a 4,08x10<sup>-4</sup> e 6,60x10<sup>-4</sup> (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>), respectivamente. O valor da constante τ(min) de Yoon-Nelson que representa o tempo de ruptura a 50% foram 44,2 e 44 min para o método linear e não linear, respectivamente. O valor experimental de τ (min) foi de 44 min como mostrado na Tabela 5.25. Os modelos empregados descreveram bem o processo de adsorção.

TABELA 5.25 - Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear. Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BC. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L<sup>-1</sup>

Modelo	Modelo Linear BC			Método não Linear BCc			
	q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k <sub>TH</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	k <sub>TH</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	HYBRID
de Thomas	49,70	4,08x10 <sup>-4</sup>	0,982	50,1	6,60x10 <sup>-4</sup>	0,998	0,09
	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )			q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )			
	49,70			49,70			
Modelo	q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	τ (min)	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	τ (min)	R <sup>2</sup>	HYBRID
de Yoon-Nelson	51,4	44,2	0,982		44	0,994	0,29
	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	κ (L.min <sup>-1</sup> )	τ <sub>exp</sub> (min)	q <sub>exp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	κ (L.min <sup>-1</sup> )	τ <sub>exp</sub> (min)	
	49,70	0,145	44	49,70	0,144	44	

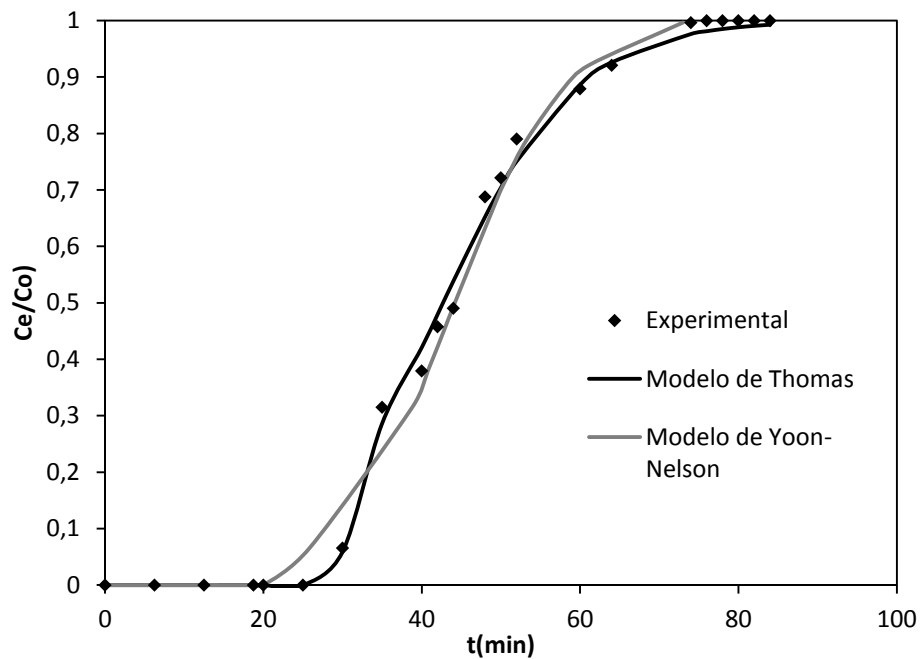


FIGURA 65 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BC calculadas de acordo com os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu(II)  $270 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  em tampão acetato, Vazão =  $4 \text{ mL.min}^{-1}$ , altura do leito coluna,  $h = 8,5\text{cm}$ , massa de adsorbente  $1\text{g}$ .

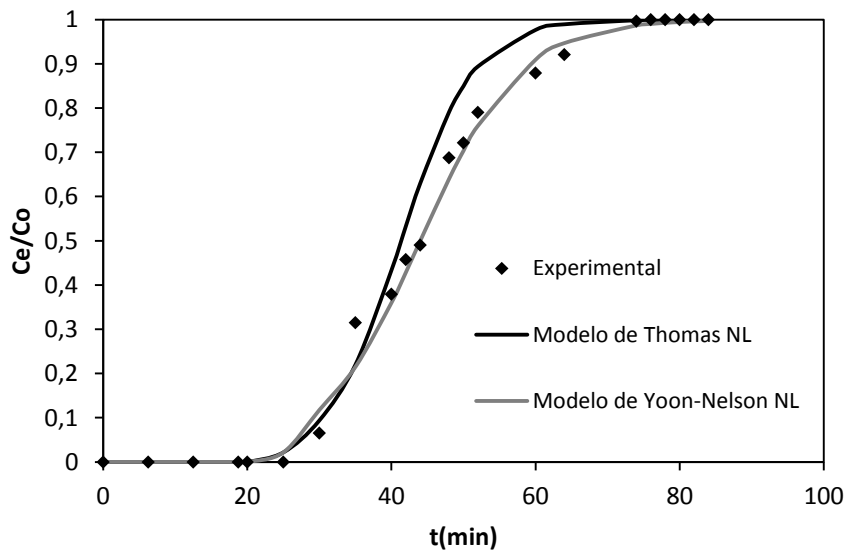


FIGURA 66 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BC calculadas de acordo com os modelos não lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu(II)  $270 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  em tampão acetato, Vazão =  $4 \text{ mL.min}^{-1}$ , altura do leito coluna,  $h = 8,5\text{cm}$ , massa de adsorbente  $1\text{g}$ .



### 5.8.2 Aplicação de modelos na adsorção Cu(II) no adsorbente BCAlc em coluna de leito fixo: efluente industrial.

A Tabela 5.26 mostra os parâmetros obtidos empregando os modelos lineares e não lineares de Thomas e de Yoon-Nelson.

A capacidade de adsorção ( $q_m$ ) da coluna foi  $78,5 \text{ mg.g}^{-1}$ . Aplicando o modelo linear de Thomas e de Yoon – Nelson os valor de  $q_m$  foram de  $74,2$  e  $73 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente A Figura 67 mostra que o método linear apresentou um erro maior que o método não linear (Figura 68) principalmente na parte superior da curva de ruptura entre o tempo de ruptura a 50 e 90%. Ao se comparar as Figuras 67 e 68 observa-se que o método não linear tem um melhor desempenho que o método linear nos estágios iniciais de adsorção (para os dois modelos). Entretanto considerando o processo como um todo o método não linear contém menor erro como pode ser visto na Tabela 5.26 os valores da função erro HYBRID.

Os valores da contante de Thomas  $k_{TH}$  empregando o método linear e não linear são muito próximos e iguais a  $4,51 \times 10^{-4}$  e  $4,83 \times 10^{-4} \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ , respectivamente. O valor da constante  $\tau$  (min) de Yoon-Nelson que representa o tempo de ruptura a 50% foram  $67,6$  e  $68 \text{ min}$ , respectivamente. O valor experimental de  $\tau$ (min) foi de  $68 \text{ min}$ , como mostrado na Tabela 5.26. Os modelos empregados descreveram bem o processo de adsorção.

TABELA 5.26 - Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear. Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCAlc. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L<sup>-1</sup>

Modelo	Modelo Linear			Método não Linear			
	BCAlc			BCAlc			
Modelo de Thomas	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$k_{TH}$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$k_{TH}$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	HYBRID
	74,2	$4,51 \times 10^{-4}$	0,977	75,4	$4,83 \times 10^{-4}$	0,999	0,001
	$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )			$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )			
	78,4			78,4			
Modelo de Yoon-Nelson	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$\tau$ (min)	$R^2$	$q_m$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$\tau$ (min)	$R^2$	HYBRID
	73	67,6	0,921	73,4	68,0	0,999	0,270
	$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\text{L.min}^{-1}$ )	$\tau_{exp}$ (min)	$q_{exp}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$\kappa$ ( $\text{L.min}^{-1}$ )	$\tau_{exp}$ (min)	
	78,4	0,134	68,0	78,4	0,137	68,0	

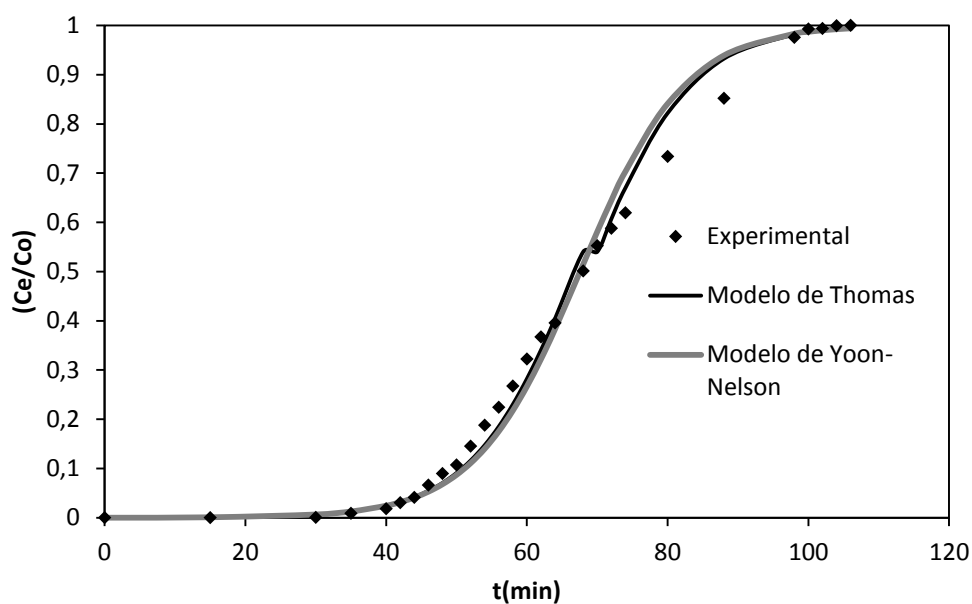


FIGURA 67 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCAlc calculadas de acordo com os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. condições experimentais: Efluente industrial Cu(II)  $270 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  em tampão acetato, Vazão =  $4 \text{ mL.min}^{-1}$ , altura do leito coluna,  $h = 9\text{cm}$ , massa de adsorbente  $1\text{g}$ .

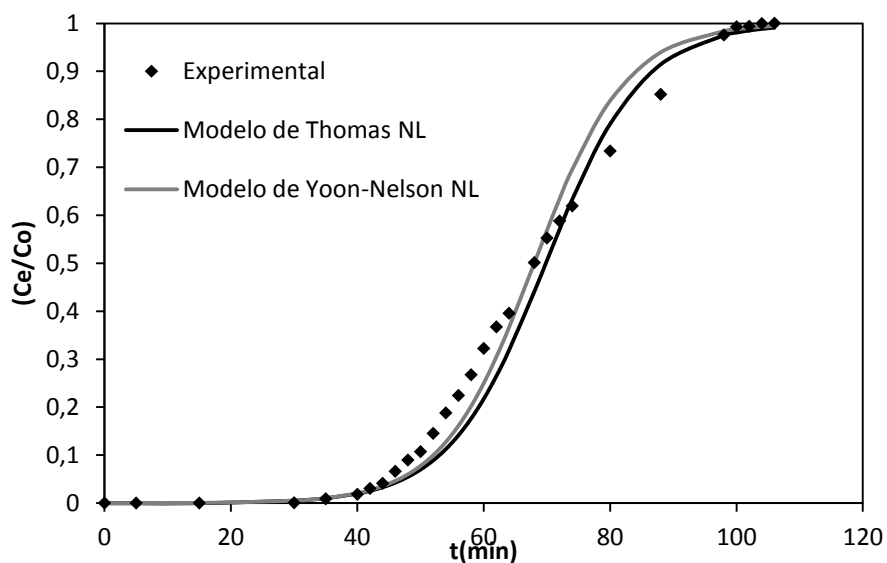


FIGURA 68 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCAlc calculadas de acordo com os modelos não lineares de Thomas e Yoon-Nelson. condições experimentais: Efluente industrial Cu(II)  $270 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  em tampão acetato, Vazão =  $4 \text{ mL.min}^{-1}$ , altura do leito coluna,  $h = 9\text{cm}$ , massa de adsorbente  $1\text{g}$ .

### 5.8.3 Aplicação de modelos na adsorção Cu (II) no adsorbente BCACAlc em coluna de leito fixo: efluente industrial.

Experimentalmente o valor da capacidade de adsorção ( $q_m$ ) da coluna, foi  $67 \text{ mg.g}^{-1}$ . Aplicando o modelo linear de Thomas o valor encontrado de  $q_m$  foi  $75,16$  enquanto no modelo de Yoon – Nelson o valor de  $q_m$  foi  $75,2 \text{ mg.g}^{-1}$ . A Figura 69 mostra a comparação entre os dados experimental e teórico para os dois modelos de adsorção em coluna estudados. Novamente é possível verificar na Figura 69 que o método linear apresentou um erro maior que o método não linear (Figura 70).

A Tabela 5.27 mostra os parâmetros obtidos empregando os modelos lineares e não lineares de Thomas e de Yoon-Nelson.

Os valores da constante de Thomas  $k_{TH}$  empregando o método linear e não linear foram e iguais a  $2,73 \times 10^{-4}$  e  $4,83 \times 10^{-4} \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ , respectivamente. O valor da constante  $\tau$  (min) de Yoon-Nelson que representa o tempo de ruptura a 50% foram  $62$  e  $59 \text{ min}$ , respectivamente. O valor experimental de  $\tau$  (min) foi de  $59 \text{ min}$  como mostrado na Tabela 5.27. Os modelos empregados descreveram bem o processo de adsorção.

TABELA 5.27 - Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear. Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCACAlc. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =  $100 \text{ mg.L}^{-1}$

<u>Modelo Linear</u> BCACAlc				<u>Método não Linear</u> BCACAlc			
Modelo	$q_m$	$K_{TH}$	$R^2$	$q_m$	$K_{TH}$	$R^2$	HYBRID
<b>de Thomas</b>	<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(<math>\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}</math>)</b>		<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(<math>\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}</math>)</b>		
	75,1	$2,73 \times 10^{-4}$	0,979	75,4	$4,83 \times 10^{-4}$	0,999	0,433
	<b><math>q_{exp}</math></b> <b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>			<b><math>q_{exp}</math></b> <b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>			
	67,0			67,0			
<b>de Yoon-Nelson</b>	<b><math>q_m</math></b>	<b><math>\tau</math></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>q_m</math></b>	<b><math>\tau</math></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>HYBRID</b>
	<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(min)</b>		<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(min)</b>		
	75,2	62,0	0,980	71,5	59,0	0,999	0,680
	<b><math>q_{exp}</math></b>	<b><math>\kappa</math></b>	<b><math>\tau_{exp}</math></b>	<b><math>q_{exp}</math></b>	<b><math>\kappa</math></b>	<b><math>\tau_{exp}</math></b>	
	<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(<math>\text{L.min}^{-1}</math>)</b>	<b>(min)</b>	<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(<math>\text{L.min}^{-1}</math>)</b>	<b>(min)</b>	
	67,0	0,085	59,0	67,0	0,155	59,0	

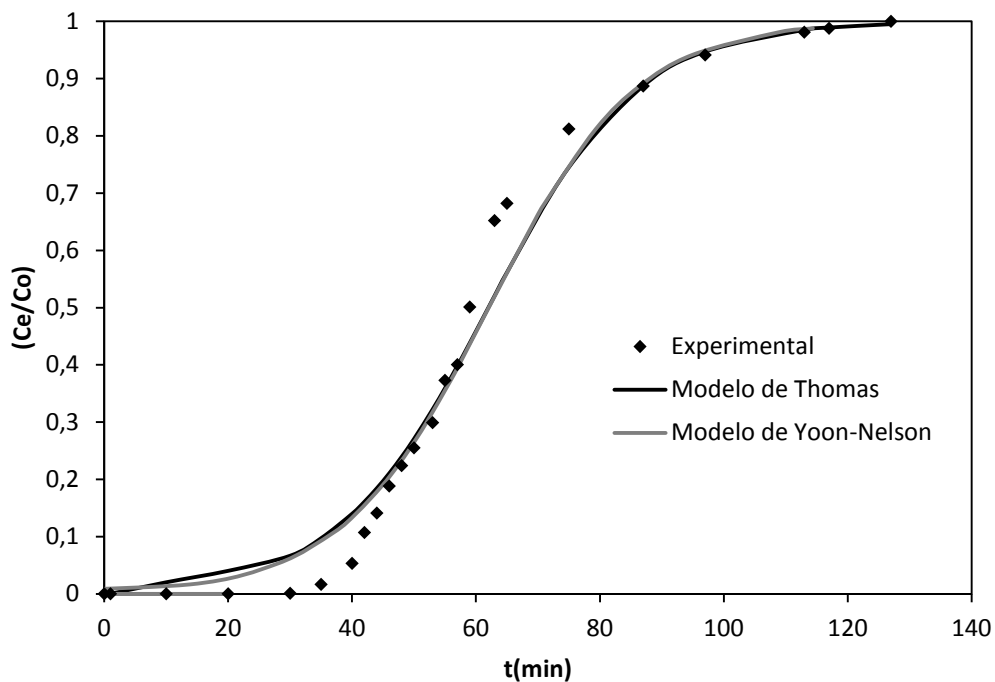


FIGURA 69 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCACAlc calculadas de acordo com os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu(II) 270 mg.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 9cm, massa de adsorbente 1g.

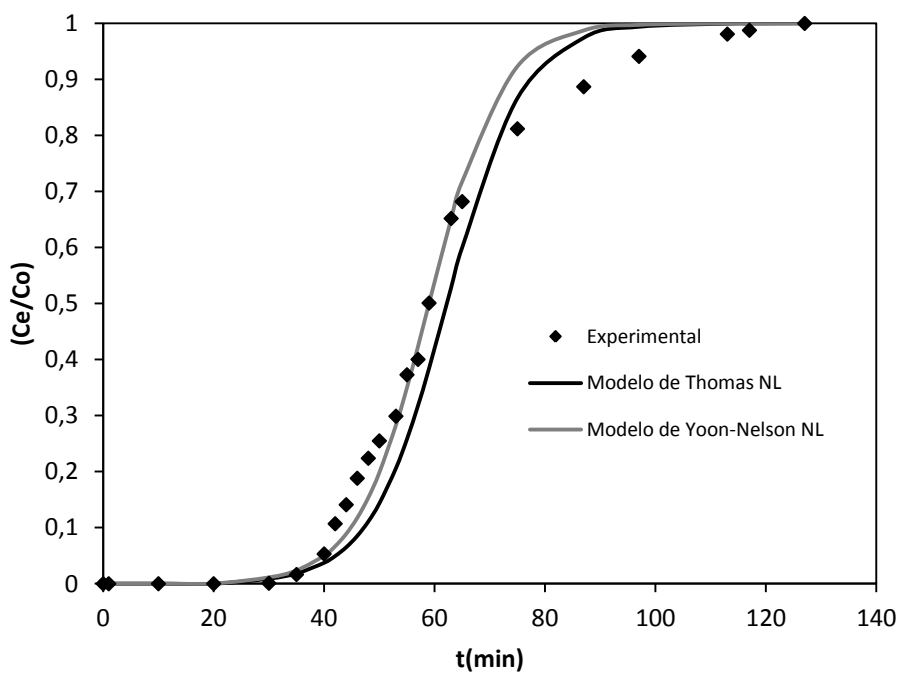


FIGURA 70. Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCACAlc calculadas de acordo com os modelos não lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu(II) 270 mg.L<sup>-1</sup>, pH=5,5 em tampão acetato, Vazão = 4 mL.min<sup>-1</sup>, altura do leito coluna, h = 9cm, massa de adsorbente 1g.

### 5.8.4 Aplicação de modelos na adsorção Cu(II) no adsorbente BCATALc em coluna de leito fixo: efluente industrial.

A Figura 71 mostra a comparação entre os dados experimental e teórico para os dois modelos de adsorção em coluna. É possível verificar na comparação da Figura 71 com a Figura 69 que o método linear apresentou um erro maior que o método não linear. O valor experimental da capacidade de adsorção da coluna,  $q_m$  foi de  $69,12 \text{ mg.g}^{-1}$ . Aplicando o modelo linear de Thomas e de Yoon – Nelson os valores de  $q_m$  foram de  $73,3$  e  $71,6 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente.

Os valores da constante de Thomas  $k_{TH}$  empregando o método linear e não linear foram iguais a  $2,91 \times 10^{-4} \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ . O valor da constante  $\tau$  (min) de Yoon-Nelson que representa o tempo de ruptura a 50% foram  $59,7$  e  $60$  min, respectivamente. O valor experimental de  $\tau$  (min) foi de  $60$  min, como mostrado na Tabela 5.28. Os modelos empregados descreveram bem o processo de adsorção.

A Tabela 5.28 mostra os parâmetros obtidos empregando os modelos lineares e não lineares de Thomas e de Yoon-Nelson.

TABELA 5.28 - Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear. Os dados se referem a adsorção de Cu (II) na amostra de BCATALc. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu (II) =100 mg.L<sup>-1</sup>

<u>Modelo Linear</u> BCATALc				<u>Método não Linear</u> BCATALc			
<b>Modelo</b>	<b><math>q_m</math></b>	<b><math>K_{TH}</math></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>q_m</math></b>	<b><math>K_{TH}</math></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>HYBRID</b>
<b>de Thomas</b>	<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(<math>\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}</math>)</b>		<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(<math>\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}</math>)</b>		
	73,3	$2,91 \times 10^{-4}$	0,963	72	$2,91 \times 10^{-4}$	0,995	0,32
	<b><math>q_{exp}</math></b>			<b><math>q_{exp}</math></b>			
	<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>			<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>			
	69,12			69,12			
<b>Modelo</b>	<b><math>q_m</math></b>	<b><math>\tau</math></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b><math>q_m</math></b>	<b><math>\tau</math></b>	<b><math>R^2</math></b>	<b>HYBRID</b>
<b>de Yoon-</b>	<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(min)</b>		<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(min)</b>		
<b>Nelson</b>	71,6	59,7	0,960	72	60	0,998	0,68
	<b><math>q_{exp}</math></b>	<b><math>\kappa</math></b>	<b><math>\tau_{exp}</math></b>	<b><math>q_{exp}</math></b>	<b><math>\kappa</math></b>	<b><math>\tau_{exp}</math></b>	
	<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(<math>\text{L.min}^{-1}</math>)</b>	<b>(min)</b>	<b>(<math>\text{mg.g}^{-1}</math>)</b>	<b>(<math>\text{L.min}^{-1}</math>)</b>	<b>(min)</b>	
	69,12	0,097	60	69,12	0,097	60	

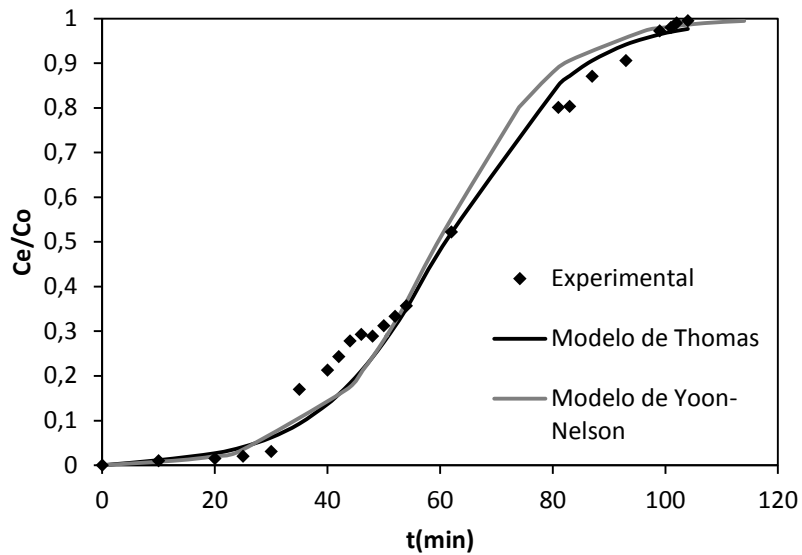


FIGURA 71 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCATALc calculadas de acordo com os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu (II)  $270 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  em tampão acetato, Vazão =  $4 \text{ mL.min}^{-1}$ , altura do leito coluna,  $h = 9\text{cm}$ , massa de adsorbente  $1\text{g}$ .

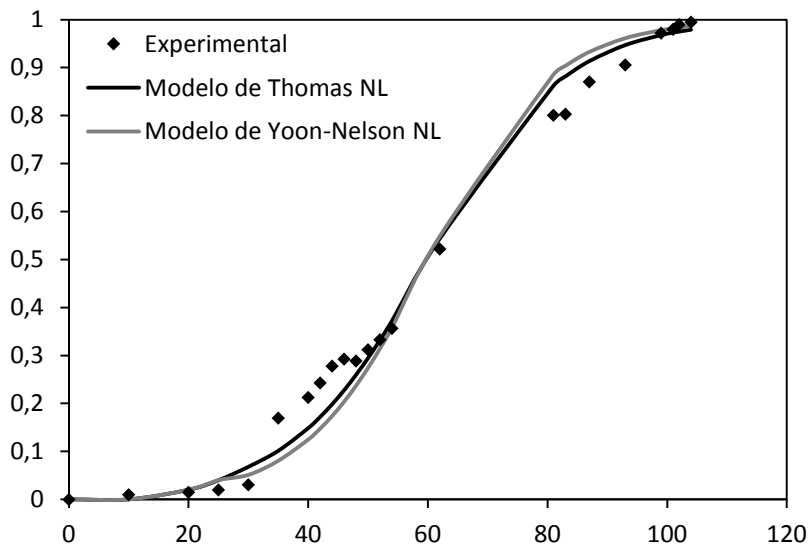


FIGURA 72. - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCATALc calculadas de acordo com os modelos não lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu (II)  $270\text{mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  em tampão acetato, Vazão =  $4 \text{ mL.min}^{-1}$ , altura do leito coluna,  $h = 9\text{cm}$ , massa de adsorbente  $1\text{g}$ .

### 5.8.5 Aplicação de modelos na adsorção Cu(II) no adsorbente BCATânico em coluna de leito fixo: efluente industrial.

O valor experimental da capacidade de adsorção da coluna,  $q_m$  foi de  $140,4 \text{ mg.g}^{-1}$ . Aplicando o modelo linear de Thomas e de Yoon – Nelson os valores de  $q_m$  foram de  $141,3$  e  $140,4 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente. A Figura 73 mostra a comparação entre os dados experimental e teórico para os dois modelos de adsorção em coluna. É possível verificar na comparação da Figura 73 com a Figura 74 que o método linear e não linear concordaram muito bem com os resultados experimentais.

A Tabela 5.29. mostra os parâmetros obtidos empregando os modelos lineares e não lineares de Thomas e de Yoon-Nelson.

Os valores da constante de Thomas  $k_{TH}$  empregando o método linear e não linear foram iguais a  $2,60 \times 10^{-4}$  e  $2,83 \times 10^{-4} (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$ . O valor da constante  $\tau(\text{min})$  de Yoon-Nelson que representa o tempo de ruptura a 50% foram  $130,4$  e  $130 \text{ min}$ , respectivamente. O valor experimental de  $\tau(\text{min})$  foi de  $130 \text{ min}$ , como mostrado na Tabela 5.29.

TABELA 5.29 - Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear. Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCATânico. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =  $100 \text{ mg.L}^{-1}$

Modelo	Modelo Linear BCATânico			Método não Linear BCATânico			HYBRID
	$q_m$	$K_{TH}$	$R^2$	$q_m$	$K_{TH}$	$R^2$	
<b>de Thomas</b>	$(\text{mg.g}^{-1})$	$(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$		$(\text{mg.g}^{-1})$	$(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$		
	141,3	$2,6 \times 10^{-4}$	0,988	141,5	$2,83 \times 10^{-4}$	0,999	0,0002
	$q_{\text{exp}}$			$q_{\text{exp}}$			
	$(\text{mg.g}^{-1})$			$(\text{mg.g}^{-1})$			
	140,4			140,4			
<b>de Yoon-Nelson</b>	$q_m$	$\tau$	$R^2$	$q_m$	$\tau$	$R^2$	<b>HYBRID</b>
	$(\text{mg.g}^{-1})$	(min)		$(\text{mg.g}^{-1})$	(min)		
	140,8	130,4	0,988	140,4	130	0,999	0,003
	$q_{\text{exp}}$	$\kappa$	$\tau_{\text{exp}}$	$q_{\text{exp}}$	$\kappa$	$\tau_{\text{exp}}$	
	$(\text{mg.g}^{-1})$	$(\text{L.min}^{-1})$	(min)	$(\text{mg.g}^{-1})$	$(\text{L.min}^{-1})$	(min)	
	140,4	0,071	130	140,4	0,071	130	

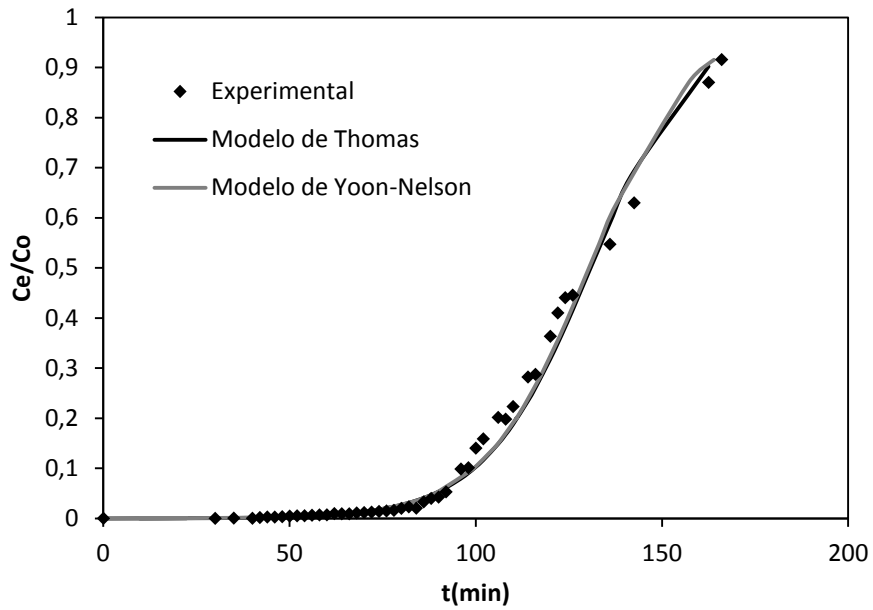


FIGURA 73 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCATAIc calculadas de acordo com os modelos lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu (II)  $270\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  em tampão acetato, Vazão =  $4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , altura do leito coluna,  $h = 9\text{ cm}$ , massa de adsorbente  $1\text{g}$ .

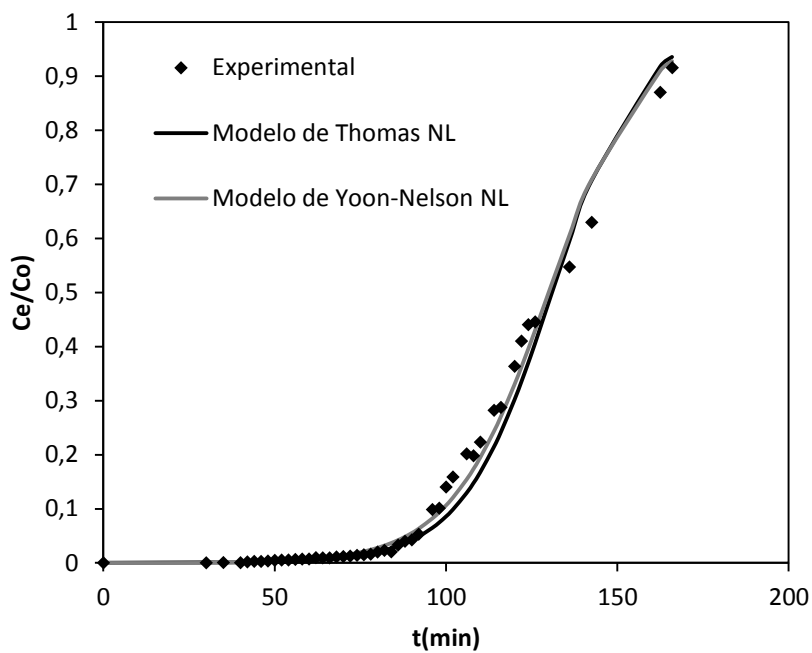


FIGURA 74 - Comparação das curvas de ruptura para a adsorção de Cu (II) no adsorbente BCATAIc calculadas de acordo com os modelos não lineares de Thomas e Yoon-Nelson. Condições experimentais: Efluente industrial Cu (II)  $270\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=5,5$  em tampão acetato, Vazão =  $4\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , altura do leito coluna,  $h = 9\text{cm}$ , massa de adsorbente  $1\text{g}$ .



## 5.8.6. Teste de Dessorção

### 5.8.6.1 Teste de recuperação para reuso do adsorbente

Inicialmente foi realizado uma lavagem da coluna utilizando tampão acetato pH=5,5 para remover o excesso de metal na superfície da coluna. A lavagem foi realizada até teste negativo da presença de Cu(II) com hidróxido de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A solução de hidróxido de sódio reagiu com o cobre (II) formando um precipitado de coloração azul, que é característico do Hidróxido de Cobre(II), Cu(OH)<sub>2</sub>, o qual é insolúvel em excesso de reagente.



### 5.8.6.2 Dessorção de Cu(II) empregando HCl 0,1M

A Tabela 5.30 mostra os dados operacionais empregados no estudo preliminar de recuperação. É possível verificar que empregando HCl 0,1 M a uma vazão de 1 mL.min<sup>-1</sup> a remoção de metal chegou 90% empregando o BCTânico, 95% empregando BCACalc e 92% empregando BCATALc. Empregando o adsorbente BCAlc a remoção foi de apenas 63% o que pode seguramente ser atribuído à vazão que foi 4 vezes maior que os outros adsorbentes (4mL.min<sup>-1</sup>).

Outros experimentos complementares devem ser executados para investigar outras variáveis como: menor concentração do eluente HCl, outros eluentes como HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bem como suas concentrações ideais.

TABELA 5.30 – Dados preliminares da recuperação de Cu(II) da coluna

	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	Volume de eluente(mL)	Recuperação (%)
BCAlc	4	163	63
BCAT	1	100	92
BCACAlc	1	100	95
BCTânico	1	100	90

## 6. ESTUDO TERMODINÂMICO

O Estudo termodinâmico foi realizado apenas para a amostra BC.

### 6.1 Parâmetros de adsorção de Cu (II) na amostra BC: efluente sintético

A energia livre padrão de Gibbs da adsorção foi estimada empregando a Equação 3.8.1. A Tabela 6.2 mostra os valores dos parâmetros termodinâmicos  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) para a adsorção do Cu(II). O método I e método II se referem tão somente à utilização, respectivamente, da constante  $K_L$  (de Langmuir) e  $K_T$  (de Temkin) obtidas a partir das isotermas nas temperaturas de 301, 308, 313 e 318K.

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K_L \quad (\text{Método I a partir da equação 3.8.1})$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K_T \quad (\text{Método II a partir da equação 3.8.1})$$

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = \Delta H_{ads}^{\circ} - T \Delta S_{ads}^{\circ} \quad (3.8.2)$$

O gráfico de  $\ln K$  versus  $1/T$  é uma linha reta, onde os coeficientes angular e linear fornecem os valores da  $\Delta H_{ads}^{\circ}$  e da  $\Delta S_{ads}^{\circ}$  (SEKI & YURDAKOÇ, 2006; KARAGÖZ et al, 2007);, respectivamente.

As Figuras 75 e 76 mostram os gráficos de  $\ln K$  versus  $1/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ) empregados na determinação dos parâmetros termodinâmicos.

Empregando o método I a energia livre de Gibbs de adsorção de Cu (II) foi -16,34 kJ / mol a 301K; -18,00kJ/mol(308K), -19.06kJ/mol (313K) e -22,44 kJ / mol(318K). Empregando o método II, o valor de  $\Delta G_{ads}^{\circ}$  foi -22,14 kJ / mol em 301K, -25,25kJ/mol(308), -25.976kJ/mol(313K) e -28,53 kJ / mol(318K) (ver Tabela 6.2).

Na Tabela 6.3 observa-se que os valores da constante de Langmuir ( $K_L$ ) aumentaram com o aumento da temperatura confirmando a natureza endotérmica da adsorção. Verifica-se que as constantes de Tenkim( $K_T$ ) seguem a mesma tendência.

TABELA 6.2 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do Cu(II) na casca de coco bruto (pH=5,5 tampão acetato).

TABELA 6.3 - Parâmetros dos modelos de isotermas obtidos para adsorção do Cu(II) na casca de coco bruto a diferentes temperaturas

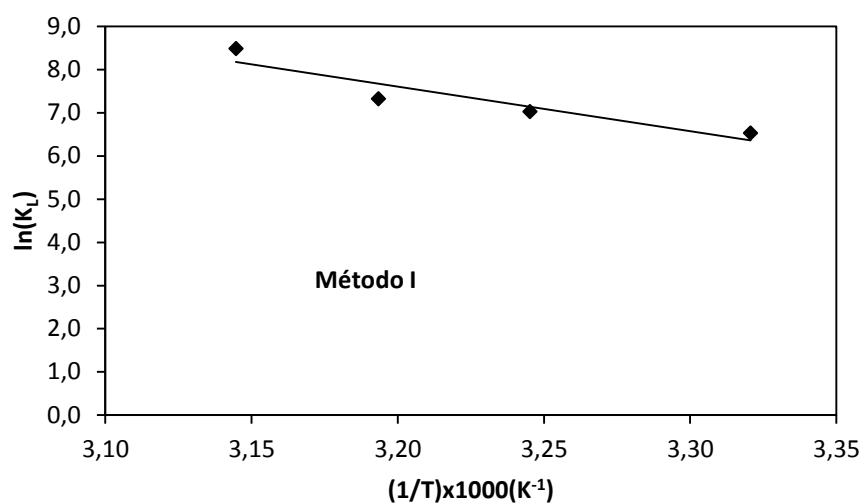


FIGURA 75 - Estudo termodinâmico método I: adsorção do íon Cu(II) no adsorbente BC

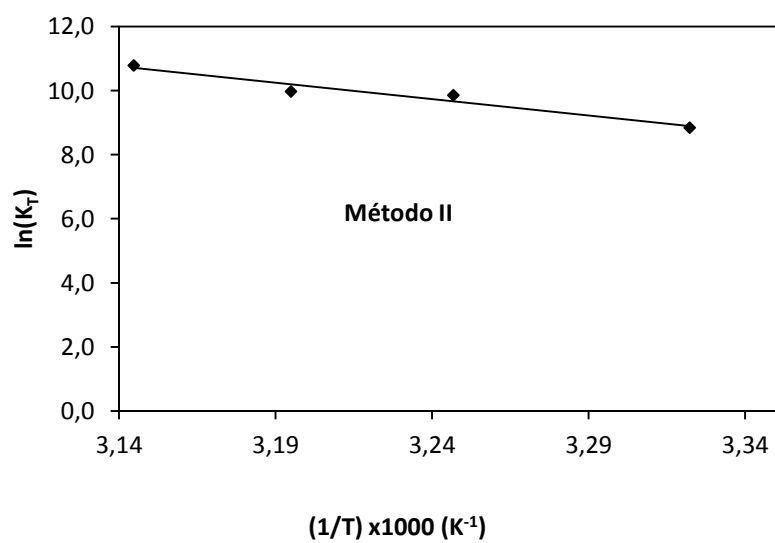


FIGURA 76 - Estudo termodinâmico método II: adsorção do íon Cu(II) no adsorbente BC

## 7. CONCLUSÃO

O estudo de adsorção mostrou que a casca de coco modificada pode ser empregada como bioadsorbente alternativo, e de baixo custo, para ser utilizada na remoção de Cu (II).

Todas as modificações empregadas promoveram um aumento considerável na capacidade de adsorção da casca de coco e os dados preliminares de dessorção sugerem que ele pode ser reutilizado.

Através do estudo de espectrometria na região do infravermelho pôde-se verificar a presença de grupos funcionais como carbonilas, carboxilas, fenóis, ésteres, hidroxila os quais estão associados a capacidade de remoção de metais pelo adsorbente.

Empregando-se as medidas de Potencial de Carga Zero e um estudo do efeito de pH na adsorção foi possível mostrar que o pH ótimo para utilização do adsorbente sem que ocorra precipitação do cobre é 5,5.

O estudo de equilíbrio mostrou que os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubini-Raduschewich (D-R) descreveram bem o processo de adsorção.

O modelo de Dubini-Raduschewich (D-R) sugere que o processo de remoção do íon cobre envolve uma quimissorção.

O estudo de cinética dos adsorbentes BCFP e BCTânico indicou que o equilíbrio de adsorção foi atingido em 40 minutos (pH 5,5).

Os estudos de coluna mostraram que todas as modificações trouxeram um ganho adicional a capacidade de adsorção do adsorbente e que todas promoveram um melhor desempenho operacional da coluna.

As curvas de ruptura para os sistemas revelaram que uma maior quantidade de efluente pode ser tratado quando se utiliza os adsorbentes modificados.

## **8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar o estudo de bioadsorção em colunas em escala piloto;
- Realizar ensaios de adsorção utilizando outros íons tóxicos como: zinco cromo, níquel, cobalto.
- Testar o processo de bioadsorção para remoção de compostos orgânicos.
- Testar o processo de bioadsorção com outras soluções oriundas de curtumes, indústrias têxteis, entre outras.
- Fazer efetivamente um estudo de dessorção e reutilização do adsorbente;

## 9 REFERÊNCIAS

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, 34, 927 (2000).;

ALMEIDA, C.A.P., Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. 2005. 158p. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de química – Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, SC.

ALONSO-GONZÁLEZ, O., NAVA-ALONSO, F., URIBE-SALAS, A., DREISINGER, D., Use of quaternary ammonium salts to remove copper–cyanide complexes by solvent extraction, *Minerals Engineering* 23, 765 (2010).;

ADAMSON, A. W & GAST, A. P, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 6<sup>a</sup> Edição (1997);

AGRAWAL, A., SAHU, K.K., An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries, *Journal of Hazardous Materials*, 171, 61 (2009);

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

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39, 5993 (2004);

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Separation and Purification Technology*, 49, 205 (2006);

AMARASINGHE, B.M.W.P.K, WILLIAMS, R.A., Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater, *Chemical Engineering Journal* 132, 299 (2007).

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, 113, 77-93(2003).;

ARGUN, M.E.; DURSUN, S.; OZDEMIR, C.; KARATAS, M.; Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics *Journal of Hazardous Materials*. 141, 77 (2007)

BABEL, S.; KURNIAWAN, A.; Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials* 97, 219 (2003).

BAŞAR, C. A, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, 135,232 (2006),



BASHA, S., MURTHY, Z.V.P., JHA, B., Sorption of Hg(II) from aqueous solutions onto Carica papaya: application of isotherms, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 980 (2008).

BARROS, A. R. B. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. 89 f. Dissertação de Mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis (2001).

BERNARDES, A. M., NÍQUEL, C. L. V., SCHIANETZ, K., et al., Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica, SENAI, Porto Alegre-RS, Brasil, 2000, 63p;

BOYD, G. E., SCHUBERT, J., AND ADAMSON, A.W., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, I: Ion exchange equilibria, *Journal of the American Chemical Society*. 69, 2818 (1947a);

BOYD, G. E., ADAMSON, A. W., AND MYERS JR., L. S., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II: Kinetics, *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2836 (1947b).

BRASIL. Lei nº 9.433 de 8 de janeiro de 1998. Política Nacional dos Recursos Hídricos. Brasília: (2001);

CARRIJO, O. A.; VIDAL, M. C.; ALCÂNTARA, C.; Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. *Horticultura Brasileira*., 20, 533 (2002).;

CEARÁ. GOVERNO DO ESTADO. Portaria 154, de 22/07/2002. Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Disponível em: < <http://www.semace.ce.gov.br/educacao-ambiental-2/servicos-educacao-ambiental/BIBLIOTECA/>>. ACESSO EM: 25/08/2011.

CHEN, Z., Ma, W. , Han, M., Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 327 (2008)

CLAUDINO, ANDRÉIA. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. Dissertação (Mestrado).

COLES, C. A.; YONG, R. N. Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Engineering Geology*, 85, 19–25(2006);

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: tipologia galvanoplastia CPRH/GTZ, 107p Recife (2001).

COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida (1999);

COSTA, A. C. A.; FRANÇA, F. P. Biosorption of zinc, cadmium and copper by a brown seaweed (*Sargassum* sp.) in a continuous fixed-bed laboratory reactor. *Bioseparation*, 3, 335 (1997).

- CRINI, G.; Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbent in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*. 30, 38 (2005).
- CRINI, G.; Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Biores. Technol.* 97: 1061 (2006).
- CRUZ, Maria. Avaliação econômica do mercado de jóias e folheadas a ouro do município de Juazeiro do Norte. (Monografia) - Universidade Regional do Cariri, Crato (CE) (2001).
- CUSSLER E.L. *Difussion, mass transfer in fluid systems*. New York – USA: 2ª ed. Edt. Cambridge University Press (1997);
- DABROWSKI, A., *Adsorption-from theory to practice*, *Advances in Colloid and Interface Science*. 93, 135 (2001).
- DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 220 (2008)
- DENG, L.,SU, Y, SU, H., WANG, X. ZHU, X Biosorption of copper (II) and lead (II) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora fascicularis*: equilibrium, kinetics and environmental effects, *Adsorption* 12, 267 (2006).
- DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. *Chemical Engineering Journal*. Turkey, 124, 89 (2006).
- DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 224 f. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (2005).
- DOS SANTOS, M. S.; YAMANAKA, H. T. C.E.M. *Bijuterias* .: CETESB, 52p, São Paulo (2005),
- DRAKE, L. R. et al. Chemical modification and metal binding studies of Daturainnoxia. *Environmental Science and Technology*, 30, 110 (1996).
- DUBININ M.M. E RADUSHKEVICH, L.V., The equation of the characteristic curve of the activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. USSR Phys. Chem. Sect.* 55, 331 (1947).
- ÉROVIC L. S. C.; MILONJIC S. K.; TODOROVIĆ M. B.; TRTANJ M. I.; POGOZHEV Y. S.; BLAGOVESCHENSKII Y.; LEVASHOV E. A. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces* 27, 1 (2007).
- FEBRIANTO, J, KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., INDRASWATI, Y-H-J. N., ISMADJI, S., Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 616(2009).
- FERREIRA NETO, M.; GHEYI, H. R.; HOLANDA, J. S.; MEDEIROS, J. F.; FERNANDES, P. D.; Qualidade do fruto verde de coqueiro em função da irrigação com água salina, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 6, 69 (2002).
- FERNANDES, L.S.C. ARRANJO Produtivo de Jóias e Folheados de Juazeiro do Norte: Uma Aposta que Vale Ouro, Monografia (2005) -Departamento de Economia da Universidade Federal do Ceará - curso de Ciências Econômicas;

FOUST S.A.; WENZEL A.; CLUMP W.C.; MAUS L.; ANDERSEM B.L. Princípios das Operações Unitárias. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

GASPAR, A. T. F S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.

GREGG, S.J., W.SING, K.S ,Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press,(1982).

GOMIDE, R. Operações Unitárias, Edição do autor, São Paulo, 1980.;

GUNAY, A., ARSLANKAYA E, TOSUN, I.,Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials 146, 362–371(2007);

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin, Journal of Hazardous Materials 151,134(2008)

GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. Waste Management, 17 , 517-522 (1997).

GUPTA, B. S.; CURRAN A.M.;HASAN ,S.; GHOSH, T.K.; Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss Journal of Environmental Management 90, 954(2009);

GURGEL, L. V. A., GIL, L. F., Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine Water Research, 43,4479(2009);

HAYASHI, A. M., “Remoção de Cromo Hexavalente através de Processo de Biossorção em Algas Marinhas” Tese de Doutorado da Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, SP, 2001, p 20, 22, 61, 62 –63, 80, 82 –83, 86.

HIGAZY, A., HASHEM, M., ELSHAFEI, A., SHAKER, N, HADY, M. A., Development of anti-microbial jute fabrics via in situ formation of cellulose–tannic acid–metal ion complex, Carbohydrate Polymers 79, 890(2010).

HO, Y. S. & MCKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. Chemical Engineering Journal, 70,115(1998).

HUANG, H-J, RAMASWAMY, S., TSCHIRNER, U.W., RAMARAO, B.V, A review of separation technologies in current and future biorefineries, Separation and Purification Technology, 62, 1–21, (2008);

HUTCHINS, R. A New method simplifies design of activated carbon systems Chemical Engineering 80, 133(1973)

INFOJOIA - O Portal de Notícias do IBGM <http://www.infojoia.com.br/page/joiafolheada> acessado em 06 de Julho de 2011

IPEK, I. Y.; KABAY, N.; YÜKSEL, M.; Modeling of fixed bed column studies for removal of boron from geothermal water by selective chelating ion exchange resins, Desalination, 310, 151 (2013)

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, 27, 734-738, (2004).;

JNR, M. H., SPIFF, A. I. (2005). "Effects of temperature on the sorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> from aqueous solution by *Caladium bicolor* (wild cocoyam) biomass," *Electron. J. Biotechnol.* 8, 162-169.

KAPPOR, A. and VIRARAGHAVAN, T. Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus Niger*. *Bioresource Technology*, v. 61, p. 221-227. 1997.

KARAGÖZ, S.; TAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology*, Tukey, v. 99, p. 6214-6222, Dec. 2007.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour Removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. *Water, Air, and Pollution*, . 120, 283-294(2000);.

KHORMAEI, M., NASERNEJAD, B., EDRISI, M., ESLAMZADEH, T., Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue, *Journal of Hazardous Materials* 149, 269(2007).

KIRAN, I., AKAR, T., OZCAN, A. S., OZCAN, A., TUNALI, S., Biosorption kinetics and isotherm studies of Acid Red 57 by dried *Cephalosporium aphidicola* cells from aqueous solutions, *Biochemical Engineering Journal* 31, 197-203(2006)

KRATOCHVIL, D., BOHUMIL VOLESKY, B., Advances in the biosorption of heavy metals (1998) *Trends in Biotechnology*, 16, 291-300(1998);

KROON-BATENBURG, L. M. J. AND KROON, J. (1997). The crystal and molecular structures of cellulose I and II. *Glycoconjugate Journal*, 14, 677-690, 1997

KUMAR, M.N.V.R.; A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*. 46: 1, 2000.;

KUNDU, S., GUPTA, A.K., Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC), *Journal of Colloid and Interface and Interface Science* 290, 52 (2005)

LADEIRA; A. C. Q, PEREIRA, D.B.A.; Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos, *Revista Escola de Minas*, 61, 385(2008).

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Band 24, 1898; 4:1.

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glass mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* .40, 1361(1918).

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE M.E. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated *Sargassum muticum*. *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1649-1655(2006).

- LÓPEZ, R.; GUTARRA, A. Descoloração de águas residuais da indústria têxtil. *Química Têxtil*, v. 59, p. 66-69, (2000).
- LUO, F.; LIU, Y.; LI, X.; XUAN, Z.; MA, J.; Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae *Laminaria japonica*, *Chemosphere* 64, 1122 (2006)
- LU, J., DREISINGER, D.B. COOPER, W.C. Thermodynamics of the aqueous copper-cyanidesystem. *Hydrometallurgy*, 66, 23 (2002).
- LU, S., GIBB, S.W., Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent, *Bioresource Technology* 99, 1509 (2008)
- MACHIDA, M.; AIKAWA, M.; TATSUMOTO, H. Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations; *Journal of Hazardous Materials*, 120, 271 (2005).;
- MAGDYA, Y. H.; DAIFULLAH, A. A. M. Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugar-industry-mud in two modes of operations. *Waste Management*, 18, 219 (1998).
- MARSHALL, W. E., WARTELLE, L.H, BOLER, D.E, JOHNS, M.M; TOLES, C.A ;Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresource Technology*, 69, 263 (1999).
- MASEL, R.I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. New York – USA 1ª Ed. Editora. John Wiley & Sons Inc., 1996.
- Manual de Segurança e Saúde no Trabalho Indústria Galvânica, Coleção Manuais-São Paulo SESI( 2007)
- MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. <http://secis.mct.gov.br/index.php>, acessada em Setembro 2009
- MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2008.
- MOREIRA, S. A. ; SOUSA, F. W. ; OLIVEIRA, A. G. ; BRITO, E.S ; NASCIMENTO, R. F. . Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju, *Química Nova (Online)*, 32, 1717(2009).
- NAJA, G.; MURPHY, V.; VOLESKY, B, Biosorption, Metals, Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology(1993)
- NAJA, G.; VOLESKY, B. Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column. *Environmental Science & Technology*, 40, 3996 (2006).
- NAGARALE, R.K., GOHIL, G.S., SHAHI, V. K (2006) Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes, *Advances in Colloid and Interface Science*. 119, 97(2006);
- NGAH, W. S. W. HANAFIAH, M. A. K. M., Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms, *Journal of Environmental Sciences* 20, 1168(2008)

NGAH, W.S. W.; TEONG,L.C.; HANAFIAH, M.A.K.M.; Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, *Carbohydrate Polymers* 83,1446(2011);

NOELINE, B.F; MANOHAR, D.M.; ANIRUDHAN, T.S Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor , *Separation and Purification Technology*,45,131(2005);

ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials B* 129,.158 (2005).;

PACHECO, C. E. M. Compilação de Técnicas de Prevenção à Poluição para a Indústria de Galvanoplastia: Projeto Piloto de Prevenção à Poluição em Indústrias de Bijuterias no Município de Limeira, CETESB, 4.ed., São Paulo, Brasil, ( 2002)

PASAVANT, P., APIRATIKUL, R., SUNGKHUM, V., SUTHIPARINYANONT, P., WATTANACHIRA,S., AND MARHABA, T. F.,Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*,*Bioresource Technology*. 97, 2321(2006).

PEHLIVAN, E., YANIK, B. H., AHMETLI, G., AND PEHLIVAN, M.. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp *Bioresource Technology* 99, 3520(2008).

REGEL-ROSOCKA, M., A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing, *Journal of Hazardous Materials* . 177, 57(2010);

ROGINSKY, S. Z. & ZELDOVICH, J. , *Acta Physicochim. USSR*, 1, 554 (1934).

RUDZINSKI, W. & PLAZINSKI, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudosecond order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. *Journal of Physical Chemistry.*, 110B,16514(2006);

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

SAG, Y.; KUTSAL, T. The Simultaneous Biosorption of Cu (II) and Zn (II) on *Rhizopus arrhizus*: Application of the Adsorption Models. *Hydrometallurgy*, 50, 297(1998);

REICHENBERG, D., Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange, *Journal of the American Chemical Society* 75, 589 (1953)..

SATYANARAYANA, J.; MURTHY, G. S.; SASIDHAR, P. Adsorption studies of caesium on zirconium molybdoarsenate. *Waste Management*, 19, 427(1999);

SARIN, V., SINGH, T.S., PANT, K.K., Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark, *Bioresource Technology* 97, 1986(2006).

SCATCHARD, G, The attraction of proteins for small molecules and ions, *Annals of the New York Academy of Sciences.*, 51, 660(1949)

SCHIEWER, S., AND PATIL, S. B. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics, *Bioresource Technology* 99, 1896(2008).

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, 279, 307(2004).;

SEKI, Y.; YURDAKOÇ, K. Adsorption of promethazine hydrochloride with KSF Montmorillonite. *Springer Science + Business Media, Turkey*, .12, 89-100, (2006)

ŞENGİL , I.A., ÖZACAR , M., TÜRKMENLER; H., Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin, *Journal of Hazardous Materials* 162,1046(2009).

SHEN, J.; DUVNJAK, Z.; Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corn cob particles, *Process Biochemistry* 40,3446(2005);

SHIBI, I.G; ANIRUDHAN T.S, ;Adsorption of Co(II) by a carboxylate-functionalized polyacrylamide grafted lignocellulosics, *Chemosphere* 58,1117–1126(2005);

SINGH, T.S,. PANT, K.K, Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 48 288–298, (2006).

SITE, A.D.; Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30 (2001) 187–439.

SOUSA, F. W.. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Ceará. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Fortaleza-CE, 2007;

SOUSA, F. W. ; SILVA, M. J. B. ; OLIVEIRA, I. R. N. ; OLIVEIRA, A. G. ; CAVALCANTE, R. M. ; FECHINE, P. B. A. ; SOUSA NETO, V. O. ; KEUKELEIRE, D. ; NASCIMENTO, R. F. . Evaluation of a low cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory. *Journal of Environmental Management*, 1,1(2009).

SOUSA, F. W. ; OLIVEIRA, A. G. ; JEFFERSON PEREIRA RIBEIRO ; ROSA, M.F ; KEUKELEIRE, D. ; NASCIMENTO, R. F. . Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, 91, 1634(2010).

SOUSA, F. W. ; OLIVEIRA, A. G. ; JEFFERSON PEREIRA RIBEIRO ; KEUKELEIRE, D. ; SOUSA, A. F. ; NASCIMENTO, R. F. . Single and multielementary isotherms of toxic metals in aqueous solution using treated coconut shell powder. *Desalination Water Treated*,36,289( 2011).

SOUSA NETO, V. O. ; OLIVEIRA, A. G. ; TEIXEIRA, R. N. P. ; SILVA, M. A .A ; FREIRE, P. T. C. ; KEUKELEIRE, D. ; NASCIMENTO, R. F. . Use of Cocnute Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Bioresources* 6,3376(2011).

SOUSA NETO, V. O. ; CARVALHO, T. V. ; HONORATO, S. B. ; GOMES, C. L. ; FREITAS, F. C. ; SILVA, M. A .A ; FREIRE, P. T. C. ; NASCIMENTO, R. F. . Coconute

Bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium *Bioresources*. 7,1504( 2012).

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. 1 ed., Amsterdam.(1990)

TSZ-HIM SHEK, T.; MA, A.. LEE, V. K.C; MCKAY, G.; Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin, *Chemicam. Engennering. Journal*.146,63(2009)

TOLEDO, B. I.; GARCIA, M. A. F.; UTRILLA. J. R.; CASTILLA, C. M.; FERNÁNDEZ, F. J. V., Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry, *Environmental Science Technology*, 39: 6245, 2005.

ULBRICHT, M., Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, 47, 2217–2262. (2006)

VILARA, V.J.P, CIDÁLIA M.S. BOTELHOA , RUI A.R. BOAVENTURA, Chromium and zinc uptake by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste: Kinetics and equilibrium, *J. Hazard. Materials*,.149,643(2007)

VIJAYARAGHAVAN, K; PRABU, D.; Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solution: application of different mathematic models to batch and continuous biosorption data, *Journal .Hazard.Materials*. B137 558–564.(2006).

VOLESKY, B. *Biosorption of Heavy Metals*. Boston: CRC Press, Inc., 396p(1990)

WATANABE, M.; KAWAHARA,K.; SASAKI, K.; NOPARATNARAPORN, N.; Biosorption of cadmium ions using a photosynthetic bacterium, *Rhodobacter sphaeroides* S and a marine photosynthetic bacterium, *Rhodovulum* sp. and their biosorption kinetics *Journal of Bioscience and Bioengineering* 95,374(2003);

WEBER JR., W.J, MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution *J. Sanit. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng.*, 89, 31–42 (1963).

YASEMIN, B.; ZEKI, T. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *Journal of Envirnnmental Sciences* 19,160(2007);

YNGARD, R., DAMRONGSIRI,S. , OSATHAPHAN, K., SHARMA , V.K.; Ferrate(VI) oxidation of zinc–cyanide complex, *Chemosphere* 69, 729(2007)

YU-TING ZHOUA, T-Y, BRANFORD-WHITEB, C., NIEA,H-L., ZHUA, L-M. Adsorption mechanism of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with a-ketoglutaric acid, *Colloids Surf., B* 74,244(2009).

ZHANG, L., RUAN, D., AND GAO, S. (2002). “Dissolution and Regeneration of Cellulose in NaOH/Thiourea Aqueous Solution”. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 40, 1521-1529.

ZHOUA, Y-T, BRANFORD-WHITEB, C., NIEA,H-L., ZHUA, L-M. Adsorption mechanism of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with a-ketoglutaric acid, *Colloids Surf., B*, vol. 74,p.244–252,2009.

ZUIM, DIANA REGAZZI, Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná. Setor de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Curitiba,2010.





TABELA 6.2 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do Cu(II) na casca de coco bruto (pH=5,5 tampão acetato).

Adsorbente	Temperatura(K)	Método I			Método II		
		$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (kJ/mol.K)
Coconut bagasse	301	-16.34	86.2	0.339	-22.14	85.05	0.357
	308	-18.00			-25.25		
	313	-19.06			25.97		
	318	-22.44			-28.53		

**Tabela 6.3** Parâmetros dos modelos de isotermas obtidos para adsorção do Cu(II) na casca de coco bruto a diferentes temperaturas

Forma Linear	28°C			35°C			40°C			45°C		
	qmáx (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	qmáx (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	qmáx (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	qmáx (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Langmuir	62,5	1,08x10 <sup>-2</sup>	0,978	166,7	1,78x10 <sup>-2</sup>	0,885	111,11	2,39x10 <sup>-2</sup>	0,966	90,91	7,74x10 <sup>-2</sup>	0,990
Freundlinch	K <sub>f</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	n	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (L/g)	n	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (L/g)	n	R <sup>2</sup>	K <sub>f</sub> (L/g)	n	R <sup>2</sup>
	7,48	3,14	0,988	7,73	1,79	0,985	8,39	2,17	0,988	10,38	2,13	0,926
Temkin	K <sub>T</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	B (J.Mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>T</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	B (J.Mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>T</sub> (L.mg <sup>-1</sup> )	B (J.Mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>T</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	B (J.Mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	0,109	13,34	0,923	0,302	27,32	0,891	0,339	20,13	0,903	0,765	19,37	0,908
Halsey	n <sub>H</sub>	K <sub>H</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n <sub>H</sub>	K <sub>H</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n <sub>H</sub>	K <sub>H</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	n <sub>H</sub>	K <sub>H</sub> (L.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	3,14	559,5	0,988	1,78	37,35	0,985	2,17	100,9	0,988	2,13	146,8	0,926
Dubinin-Redushkevich	β (kJ/mol) <sup>2</sup>	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	β (kJ/mol) <sup>2</sup>	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	β (kJ/mol) <sup>2</sup>	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	β (kJ/mol) <sup>2</sup>	E (kJ.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
	3,46x10 <sup>-9</sup>	12,021	0,970	5,30x10 <sup>-9</sup>	9,71	0,974	4,38x10 <sup>-9</sup>	10,68	0,9789	4,0x10 <sup>-9</sup>	11,18	0,912

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - A cinco formas lineares do modelo de Langmuir.	26
Tabela 4.10.1- Parâmetros físicos dos adsorbentes empregados no estudo de adsorção em leito fixo.	56
Tabela 5.1 - Características física e química dos adsorbentes	57
Tabela 5.2 - Potencial de carga Zero dos adsorbentes	58
Tabela 5.3 Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCAlc. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C	76
Tabela 5.4 Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCFP. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C	78
Tabela 5.5 Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BC/LI. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C	81
Tabela 5.6 Parâmetros de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCTânico. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28°C	83
Tabela 5.7 – Efeito da modificação nos parâmetros de Langmuir com os dados da análise linear (T=28°C)	84
Tabela 5.8 – Efeito da modificação nos parâmetros de Freundlich com os dados da análise linear	85
Tabela 5.9 – Efeito da modificação nos parâmetros de Temkin com os dados da análise linear (T=28°C)	86
Tabela 5.10 – Efeito da modificação na energia média de ligação do modelo D-R com os dados da análise linear (T=28oC)	86
Tabela 5.11 – Efeito da modificação no estudo de equilíbrio da adsorção de Cu(II) sobre o adsorbente BCTânico	87
Tabela 5.12 Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCFP. Condições experimentais: Tampão acetato pH=5,5 T= 28oC Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L-1	98
Tabela 5.13 Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris e Boyd para o estudo de mecanismo de adsorção de Cu(II) no adsorbente BCFP	102
Tabela 5.14 Parâmetros dos modelos cinéticos de adsorção empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de	105

BCTânico. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5  
T= 28oC Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L-1

Tabela 5.15 Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris e Boyd para o estudo de mecanismo de adsorção de Cu(II) no adsorbente BCTânico	108
Tabela 5.16. Parâmetros de Pseudo-Segunda- Ordem. Adsorção de Cu <sup>2+</sup> em diversos adsorbente	108
Tabela 5.17. Parâmetros de Langmuir. Adsorção de Cu <sup>2+</sup> em diversos adsorbente	109
Tabela 5.18 Parâmetros físicos dos adsorbentes empregados no estudo de adsorção em leito fixo.	110
Tabela 5.19 Deslocamento dos volumes de ruptura a 5%, 50%(Ce/Co) e volume de exaustão a 90%(Ce/Co)	111
Tabela 5.20 Dados operacionais relacionados ao tempo (min)	114
Tabela 5.21.4 EBCT e taxa de uso do adsorvente para o volume de ruptura V <sub>b</sub> a 5% (Ce/Co).	116
Tabela 5.22 EBCT e taxa de uso do adsorvente para o volume de ruptura V <sub>b</sub> a 50% (Ce/Co).	116
Tabela 5.23 EBCT e taxa de uso do adsorvente para o volume de ruptura V <sub>b</sub> a 90% (Ce/Co).	116
Tabela 5.24 Dados operacionais relacionados a zona de adsorção primária(ZAP) e a capacidade fracional da coluna (%S)	118
Tabela 5.25 Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BC. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28oC Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L-1	120
Tabela 5.26 Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCAlc. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28oC Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L-1	122
Tabela 5.27 Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCACAlc. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L-1	124
Tabela 5.28 Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCATAlc. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28oC Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L-1	126

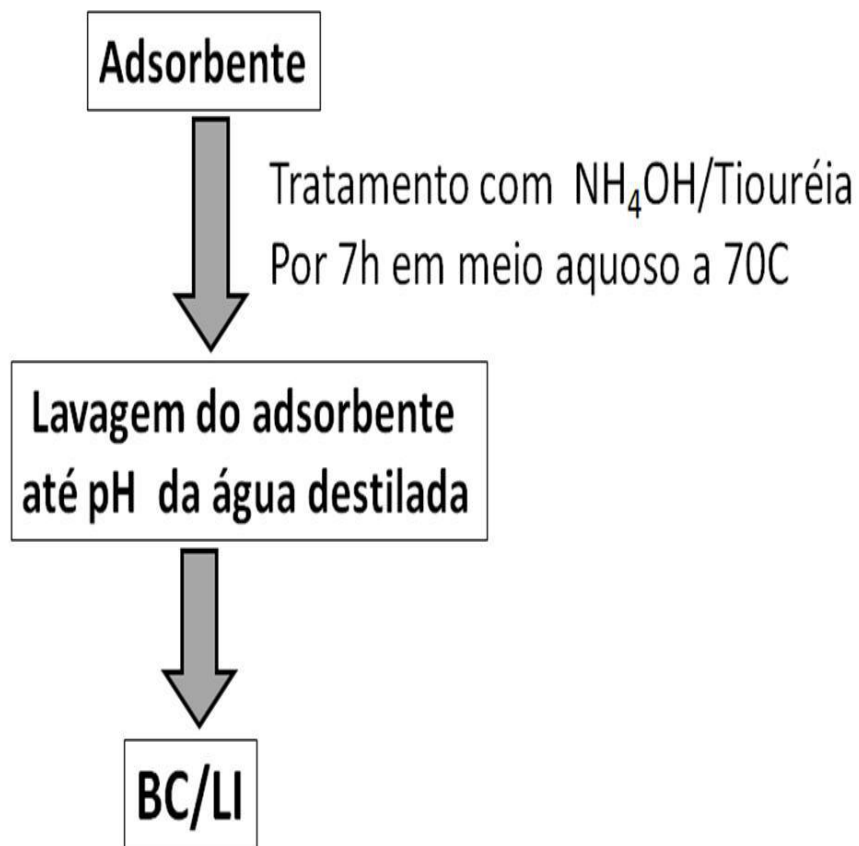
Tabela 5.29 Parâmetros dos modelos de adsorção em coluna empregando a análise linear e não linear . Os dados se referem a adsorção de Cu(II) na amostra de BCATânico. Condições experimentais: Efluente industrial em tampão acetato pH=5,5 T= 28oC Concentração inicial do íon Cu(II) =100 mg.L-1	128
Tabela 6.1 – Dados preliminares da recuperação de Cu(II) da coluna	130
Tabela 6.2 Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do Cu(II) na casca de coco bruto (pH=5,5 tampão acetato).	133
Tabela 6.3 Parâmetros dos modelos de isothermas obtidos para adsorção do Cu(II) na casca de coco bruto a diferentes temperaturas	134

# Fluxogramas

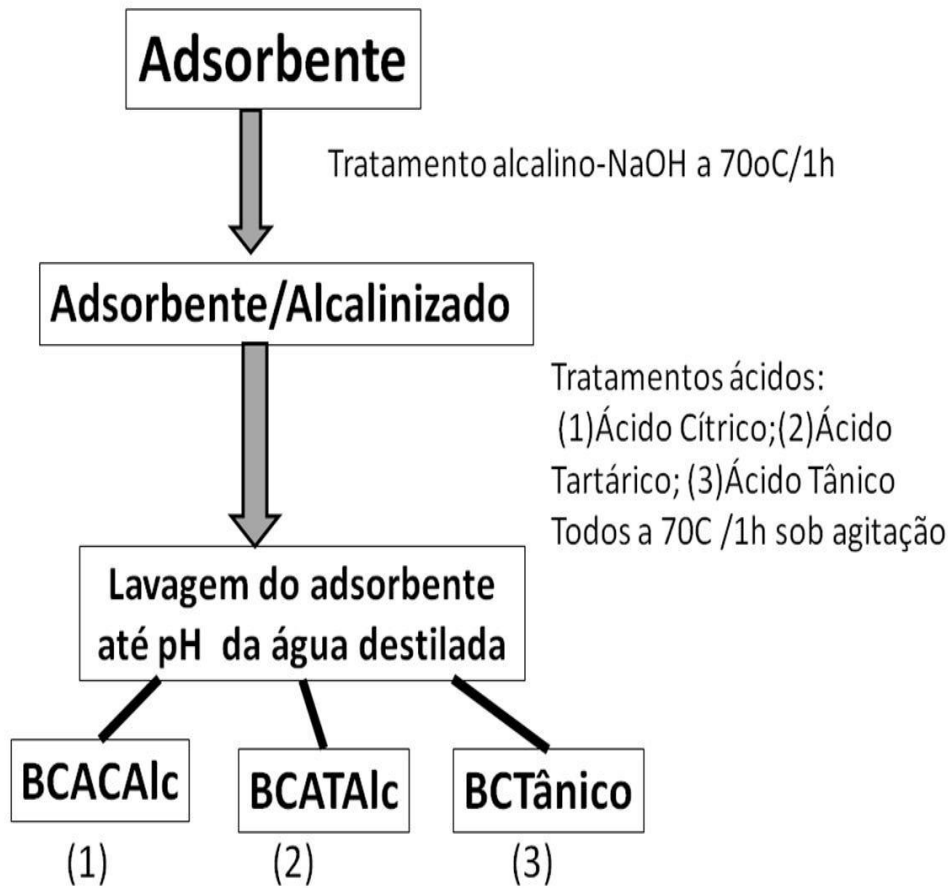


**Fluxograma 1** Preparação do adsorbente BCFP





**Fluxograma 2** Preparação do adsorbente BC/LI



**Fluxograma 3** Preparação dos adsorbentes BCACAlc, BCATAlc e BCTânico