



UNIVERSIDADE REGIONAL DO CARIRI
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOPROSPECÇÃO MOLECULAR

ANTÔNIO HAMILTON SANTANA

**REMOÇÃO DE ÍONS COBRE E CHUMBO DE ÁGUAS RESIDUAIS
UTILIZANDO VAGENS DE *Dimorphandra gardneriana* Tulasne (FAVA
D'ANTA)**

CRATO
2018

ANTÔNIO HAMILTON SANTANA

**REMOÇÃO DE ÍONS COBRE E CHUMBO DE ÁGUAS RESIDUAIS UTILIZANDO
VAGENS DE *Dimorphandra gardneriana* Tulasne (FAVA D'ANTA)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO
REQUISITO PARCIAL PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE MESTRE PELO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOPROSPECÇÃO
MOLECULAR DO DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA BIOLÓGICA DA UNIVERSIDADE
REGIONAL DO CARIRI-URCA-CE.

ORIENTADOR : DR.RAIMUNDO NONATO
PEREIRA TEIXEIRA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA

LINHA DE PESQUISA: BIOPROSPECÇÃO DE
PRODUTOS NATURAIS

CRATO
2018

ANTÔNIO HAMILTON SANTANA

**REMOÇÃO DE ÍONS COBRE E CHUMBO DE ÁGUAS RESIDUAIS UTILIZANDO
VAGENS DE *Dimorphandra gardneriana* Tulasne (FAVA D'ANTA)**

Dissertação apresentada à Coordenação do Curso de Mestrado Acadêmico em Bioprospecção Molecular da Universidade Regional do Cariri, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Apresentada em: ___/___/_____

Conceito obtido: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Raimundo Nonato Pereira Teixeira
Universidade Regional do Cariri
Orientador

Prof. Dr. José Galberto Martins da Costa
Universidade Regional do Cariri
1º membro

Prof. Dr. Francisco José de Paula Filho
Universidade Federal do Cariri
2º membro

Prof. Dr. João Hermínio da Silva
Universidade Federal do Cariri
Suplente

AGRADECIMENTOS

A Deus, por se fazer presente em todos os momentos e por me conceder essa oportunidade de realização profissional.

Aos meus pais, José Benício Santana e Maria do Socorro Lopes, pelas palavras de incentivo, apoio constante e por sempre me apontarem o estudo como o melhor caminho para alcançar meus objetivos.

Ao minha esposa Danielle Grangeiro e a meu filho Davi Benício pelas palavras de carinho, amor, paciência e compreensão. Obrigado por fazerem parte da minha vida.

Ao meu Professor, orientador e acima de tudo, amigo, Dr. Raimundo Nonato Pereira Teixeira pelos conhecimentos partilhados, a compreensão, a oportunidade e o estímulo para a realização deste trabalho. Um grande exemplo de dedicação ao meio científico... Meus agradecimentos pelos preciosos conselhos e pela inestimável confiança.

Ao Professor Dr. José Galberto Martins da Costa da Universidade Regional do Cariri do pela partilha de conhecimentos e pela concessão do Laboratório de Pesquisas de Produtos Naturais para realização dos experimentos.

Ao Professor Dr. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira, da Universidade Regional do Cariri, pela realização das análises de infravermelho fundamentais para a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

Ao Professor Dr. Francisco José de Paula Filho, da Universidade Federal do Cariri-UFCA, pelo apoio constante e pela concessão do laboratório Central Analítica para a realização das análises espectrofotometria de absorção atômica de chamas.

Ao Técnico Me. Jorge Marcell Coelho Menezes, da Universidade Federal do Cariri-UFCA, pela parceria dedicação e empenho na execução das análises espectrofotométricas.

Aos amigos e companheiros de laboratório: Augusto, Amanda, Leocássia, Ruth e Marcio que contribuíram de forma imprescindível para a execução deste estudo.

A FUNCAP pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa e a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Nas últimas décadas, a contaminação dos corpos de água por metais pesados vem se tornando problema ambiental. O descarte inadequado de efluentes contaminados por íons de metais, mesmo em pequenas concentrações, podem causar graves danos aos seres humanos, à fauna, flora e a microbiota, comprometendo a qualidade de vida do ecossistema. Diante deste contexto, é necessário o tratamento destes efluentes a nível legalmente aceitável antes de lançá-los ao meio ambiente. O processo de separação por adsorção apresenta-se como eficiente técnica e revela abrangente aplicabilidade, devido principalmente à utilização de adsorventes naturais que possuem baixo custo e excelentes capacidades de adsorção. Dessa forma, os processos que usam a adsorção despontam como uma das linhas de pesquisa mais avaliadas por inúmeros pesquisadores no intuito de contribuir com a minimização desta problemática. Este trabalho relata o estudo da adsorção dos íons Cu(II) e Pb(II), utilizando a forragem de vagem de *Dirmorphandra Garderiana* Tulasne (fava d'anta) na forma bruta e alcalinizada. Foram realizados estudos de equilíbrio através de isothermas de adsorção em sistemas de batelada. Para os estudos de equilíbrio utilizaram-se sistemas monoelementares e multielementares contendo os dois íons metálicos. Realizou-se também o estudo cinético para avaliar os menores tempos de equilíbrio e os mecanismos de difusão. Os modelos aplicados para o estudo de isothermas foram de Langmuir e Freundlich. Os dois íons avaliados tiveram melhor adequação ao modelo de Langmuir. Aplicando o modelo de Langmuir, no estudo de adsorção em sistemas monoelementares, foram obtidas as capacidades máximas de adsorção de 24,45 mg.g⁻¹ e 68,49 mg.g⁻¹, na forma bruta e 11,12 mg.g⁻¹ e 35,34 mg.g⁻¹, na forma alcalinizada para os íons Cu(II) e Pb(II), respectivamente. No sistema multielementar utilizando os dois íons houve redução na adsorção de ambos devido à competitividade destes pelos sítios ativos de ligação adsorvente-adsorvato. O tempo de equilíbrio foi próximo a 30 min., para ambos os íons. O modelo cinético que melhor se ajustou ao fenômeno foi o de pseudo-segunda ordem, levando a inferir que a adsorção possui natureza predominantemente química para os dois metais estudados. O modelo de difusão de Weber-Morris demonstrou que os processos de adsorção ocorrem em mais de uma etapa e que nos primeiros tempos predomina o processo de difusão intrafilme. O estudo de adsorção da fava d'anta em coluna de leito fixo mostrou melhor desempenho operacional para o íon Pb(II). Os resultados mostraram que a forragem da vagem da fava d'anta na sua forma bruta pode constituir alternativa sustentável, eficiente e de baixo custo na remoção dos cátions metálicos Cu(II) e Pb(II), presentes em efluentes.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, fava d'anta, metais pesados, efluentes.

ABSTRAC

In the last decades, the contamination of bodies of water by heavy metals has become environmental problem. Inadequate disposal of effluents contaminated with metal ions, even in small concentrations, can cause serious damage to humans, fauna, flora and microbiota, thereby compromising the quality of life of the ecosystem. Given this context, it is necessary to treat these and fluent at a legally the propellant before releasing them into the environment. The adsorption separation process is presented as efficient technique and reveals comprehensive applicability, due mainly to the use of natural adsorbents that have low cost and excellent adsorption capacities. In this way, processes that use adsorption appear as one of the lines of research most evaluated by numerous researchers aim of contributing to the minimization of this problem. This work describes the study of the adsorption of Cu (II) and Pb (II) ions, using the pod forage of *Dirmorphandra Garderiana* Tulasne (fava d'anta) in crude and alkaline form. Equilibrium studies were carried out through adsorption isotherms in batch systems. For the equilibrium studies we used monoelementary and multielementary systems containing the two metal ions. The kinetic study was also carried out to evaluate the lower equilibrium times and diffusion mechanisms. The models applied for the study of isotherms were by Langmuir and Freundlich. The two evaluated ions were better suited to the Langmuir model. Applying the Langmuir model in the study of adsorption in monoelementary systems, the maximum adsorption capacity of 24.45 mg.g⁻¹ and 68.49 mg.g⁻¹, for fava d'anta in crude form and 11.12 mg.g⁻¹ and 35.34 mg.g⁻¹, in the alkaline form for Cu (II) and Pb (II) ions, respectively. In the multielement system using the two ions there was a reduction in the adsorption of both due to their competitiveness by the active binding sites adsorbent-adsorbate. The equilibrium time was close to 30 min, for both ions. The kinetic model that best fit the phenomenon was that of pseudo-second order, leading to infer that the adsorption has a predominantly chemical nature for the two metals studied. The Weber-Morris diffusion model showed that the adsorption processes occur in more than one stage and that in the early days the intrafilm diffusion process prevails. The adsorption study of the fava d'anta in a fixed bed column showed better operational performance for the Pb (II) ion. The results showed that the forage of fava d'anta in its crude form may constitute sustainable alternative, efficient and low cost in removing the metal ions Cu (II) and Pb (II) present in wastewater.

KEY WORDS: Adsorption, fava d'anta, heavy metals, effluents.

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

C_0 – Concentração inicial do adsorbato (mg.L^{-1})

C_e – Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L^{-1})

D – Coeficiente de difusão

d – Diâmetro médio das partículas

FDB – Fava d'anta bruta

FDA – Fava d'anta alcalinizada

K_2 – Constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

K_d – Constante de difusão ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$)

K_L – Constante de Langmuir (L.mg^{-1})

K_F – Constante de Freundlich ($(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$)

n – Coeficiente de afinidade

$q_{e(\text{exp})}$ – Capacidade de adsorção experimental (mg.g^{-1})

$q_{(\text{cal})}$ – Capacidade de adsorção teórica(calculado) (mg.g^{-1})

q_{max} – Capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1})

q_{mix} – Capacidade de adsorção de cada metal na presença de outros íons(mg.g^{-1})

R_L – Fator de separação R_L

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

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

f - Capacidade fracional do adsorvente

F_m - Fluxo volumétrico (mL.min^{-1})

K_T - Constante de Thomas ($\text{mL.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$)

t_x - Tempo de estabelecimento da ZAP (min)

t_δ - Tempo para movimentar a ZAP ao longo da coluna (min)

V_b - Volume no ponto de ruptura da coluna (mL)

V_x - Volume do ponto de saturação da coluna (mL)

ZAP - Zona de Adsorção Primária

%S -Percentual de saturação da coluna

δ - Comprimento da ZTM (cm)

D- Profundidade do leito

UR- Taxa de uso do adsorvente

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Cu(II) sobre a forragem da vagem da FDB e FDA, usando o método linear.	57
Tabela 2 – Comparação das capacidades máximas de adsorção do íon Cu(II), utilizando o modelo de Langmuir, neste trabalho com outros autores reportados na literatura.	57
Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Pb(II) usando o método linear.	59
Tabela 4 – Comparação das capacidades máximas de adsorção do íon Pb(II), utilizando o modelo de Langmuir, neste trabalho com outros autores reportados na literatura.	59
Tabela 5 – Parâmetros do modelo de Langmuir para adsorção do íon Cu(II) em sistema multielementar.	63
Tabela 6 – Parâmetros do modelo de Langmuir para adsorção do íon Pb(II) em sistema multielementar	63
Tabela 7 – Parâmetros dos modelos de Ho e Elovich para a adsorção dos íons Cu(II), sobre a forragem da vagem da FDB e FDA, usando o método linear.	67
Tabela 8 – Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Weber-Morris no processo de adsorção do íon Cu(II) na forragem da vagem da FDB e FDA, em solução sintética de 100mg.L ⁻¹ .	69
Tabela 9 – Parâmetros dos modelos cinéticos de Ho e Elovich para adsorção do íon Pb(II) sobre a forragem da vagem da FDB e FDA, usando o método linear.	71
Tabela 10 – Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Weber-Morris no processo de adsorção do íon Pb(II) na forragem da vagem da FDB e FDA em solução sintética de 100 mg.L ⁻¹ .	73
Tabela 11 – Parâmetros físicos do adsorvente (FDB) empregado no estudo de adsorção em coluna de leito fixo.	74
Tabela 12 – Dados operacionais de volumes da coluna de leito fixo	75
Tabela 13 – Dados operacionais de tempo e taxa de uso do adsorvente da coluna de leito fixo.	75
Tabela 14 - Dados operacionais de desempenho da coluna de leito fixo.	76

Tabela 15 - Parâmetros do modelo experimental e de Thomas na adsorção em 77
coluna empregando a análise linear em sistema monoelementar.

Tabela 16 - Comparação da capacidade de adsorção dos íons Cu(II) e Pb(II), 78
utilizando diversos adsorventes em coluna de leito fixo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do processo de adsorção.	26
Figura 2 – Ilustração dos componentes do processo de adsorção.	27
Figura 3 – Curva típica de saturação de adsorventes em leito fixo.	41
Figura 4 – Distribuição do íon Cu(II) em tampão acetato/ácido acético em função do pH.	50
Figura 5 - Distribuição do íon Pb(II) em tampão acetato/ácido acético em função do Ph	51
Figura 6 – Comparação do espectro da fava d’anta bruta com a da alcalinizada.	53
Figura 7 – Comparação do espectro da fava d’anta bruta com o da rutina.	53
Figura 8 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura da FDB e FDA .	54
Figura 9 – Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Cu(II) na forragem da vagem da FDB e FDA e Curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, empregando regressão linear.	56
Figura 10 – Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Pb(II) na forragem da vagem da FDB e FDA e Curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, empregando regressão linear.	58
Figura 11 – Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Cu(II) na forragem da vagem da FDB e FDA e Curva teórica a partir do modelo de Langmuir em sistema multielementar.	62
Figura 12 – Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Pb(II) na forragem da vagem da FDB e na FDA e Curva teórica a partir do modelo de Langmuir em sistema multielementar.	63
Figura 13 – Curvas experimentais de equilíbrio cinético e teóricas a partir dos modelos de Ho e Elovich do estudo cinético de adsorção do íon Cu(II) sobre a forragem da vagem da FDB e FDA em solução sintética de 100 mg.L ⁻¹ .	67
Figura 14 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris aplicado a adsorção do íon Cu(II) sobre a forragem da FDB e FDA em soluções sintética de 100 mg.L ⁻¹ .	68
Figura 15 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção do íon Cu(II) sobre a forragem da vagem da FDB e FDA, em solução sintética de 100 mg.L ⁻¹ .	69
Figura 16 – Curvas experimentais e os modelos de Ho e Elovich no estudo cinético	71

de adsorção do íon Pb(II) sobre a forragem da vagem da FDB e FDA, em solução sintética de 100 mg.L⁻¹.

Figura 17 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris aplicado a adsorção do íon Pb(II) em soluções sintética de 100 mg.L⁻¹ sobre a forragem da vagem da FDB e FDA. **72**

Figura 18 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção do íon Pb(II) em solução sintética de 100 mg.L⁻¹ sobre a forragem da vagem da FDB e FDA. **73**

Figura 19 – Curva de ruptura experimental e a teórica linear de Thomas para a adsorção do íon Cu (II) , no adsorvente FDB, em sistemas monoelementares. **77**

Figura 20 – Curva de ruptura experimental e a teórica linear de Thomas para a adsorção do íon Pb (II) , no adsorvente FDB, em sistemas monoelementares. **78**

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Justificativa	16
1.2. Objetivo Geral	17
1.3. Objetivo Específico	17
2. REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1. Efluentes e legislações	18
2.2. Metais pesados e toxicidade	18
2.2.1. O cobre	19
2.2.2. O chumbo	20
2.3. A adsorção	22
2.3.1. A biossorção	22
2.3.2. <i>A Dimorphandra gardneriana</i> Tulasne	24
2.3.3. Tipos de adsorção	25
2.3.4. Mecanismos de adsorção	25
2.3.5. O Processo adsorptivo	26
2.3.6. Fatores que influenciam o processo adsorptivo	27
2.3.6.1. Área superficial	27
2.3.6.2. Propriedades do adsorvente	28
2.3.6.3. Propriedades do adsorvato	28
2.3.6.4. Temperatura	28
2.3.6.5. Agitação do sistema	29
2.3.6.6. Concentração do adsorvato	29
2.3.6.7. Tempo de contato	30
2.3.6.8. Equilíbrio das espécies	31
2.4. Cinética de adsorção	31
2.4.1. Modelo de Ho-McKay – Pseudo-segunda ordem	32
2.4.2. Equação de Elovich	33
2.4.3. Modelo de difusão de Weber – Morris	34
2.5. Isotermas de adsorção	35
2.5.1. Modelo de Langmuir	36
2.5.1.1. Os parâmetros de Langmuir	37

2.5.1.2. O fator de separação RL	38
2.5.2. Modelo de Freundlich	39
2.5.2.1. Os parâmetros de Freundlich	39
2.6. Estudo de coluna de leito fixo	40
2.6.1. Adsorção em coluna de leito fixo	40
2.6.2. Curva de ruptura “breakthrough”	41
2.6.3. Parâmetros de colunas em leito fixo	42
2.6.3.1. Tempo para o estabelecimento da ZAP (t_x)	42
2.6.3.2. Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t_δ)	43
2.6.3.3. Razão de profundidade do leito do adsorvente	43
2.6.3.4. Tempo necessário para formação inicial da ZAP (t_f)	44
2.6.3.5 Percentual de saturação da coluna	44
2.6.3.6 Capacidade de remoção da coluna	44
2.6.3.7 Taxa de uso do adsorbente (UR)	45
2.6.4 Modelo de Thomas - Previsão da curva de ruptura	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1. Preparação do adsorvente	46
3.2. Reagentes químicos	46
3.3. Modificação no adsorvente	47
3.4. Preparo das soluções	47
3.5. Análise das concentrações dos íons metálicos	47
3.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho	47
3.7. Microscopia eletrônica de varredura	48
3.8. Estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção	48
3.9. Estudo em coluna de leito fixo	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1. A influência do pH na adsorção	50
4.2. Caracterização do adsorvente	51
4.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho	51
4.2.2. Estudo da superfície do adsorvente	54
4.3. Equilíbrio de adsorção	55
4.3.1. Sistemas monoelementares	55

4.3.1.1. Estudo de adsorção do íon Cu(II)	55
4.3.1.2. Estudo de adsorção do íon Pb(II)	57
4.3.2. Sistemas multielementares	59
4.3.2.1. Estudo de adsorção do íon Cu(II)	62
4.3.2.2. Estudo de adsorção do íon Pb(II)	63
4.4. Estudo cinético	64
4.4.1. Estudo cinético para o íon Cu(II)	65
4.4.1.1 Aplicação dos modelos cinéticos na adsorção do íon Cu(II)	65
4.4.1.2. Aplicação do modelo de difusão de Weber e Morris na adsorção do Cu(II)	67
4.4.2. Estudo cinético para o íon Pb(II)	70
4.4.2.1 Aplicação dos modelos cinéticos na adsorção do íon Pb(II)	70
4.4.2.2. Aplicação do modelo de difusão de Weber e Morris na adsorção do Pb(II)	71
4.5. Estudo da coluna de leito fixo	74
4.5.1. Caracterização do leito fixo de adsorção	74
4.5.2. Parâmetros operacionais da coluna	74
4.5.2.1. Volumes de ruptura e de exaustão	74
4.5.2.2. Parâmetros relacionados ao tempo e ao uso do adsorvente	75
4.5.2.3. Desempenho operacional da coluna de leito fixo	76
4.5.3. Aplicação do modelo de Thomas	76
5. CONCLUSÕES	79
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1. INTRODUÇÃO

O constante desenvolvimento tecnológico e industrial tem trazido consigo a produção cada vez mais elevada de efluentes, os quais podem conter metais tóxicos, dentre outros poluentes. Muitas indústrias acabam retirando água limpa do meio ambiente e, após o uso nos processos, despejam seus resíduos de forma inadequada. A baixa eficiência no tratamento desses resíduos, ou até mesmo a falta dessa etapa no processo, envolvem as principais causas para que isso ocorra (PINO, 2005; GÓMEZ, 2014; RAULINO, 2016).

A contaminação de meios aquáticos, especialmente por metais tóxicos, tem chamado a atenção dos órgãos reguladores. Isso porque essas espécies, diferente dos contaminantes orgânicos, são bioacumulativos, ou seja, não se degradam afetando toda a cadeia alimentar. Tais características, associadas a sua toxicidade e potencial carcinogênico, elevam a preocupação acerca desses contaminantes (FU; WANG, 2011).

Processos convencionais têm sido empregados no intuito de remover esses íons metálicos de efluentes, o que abrange a precipitação química, troca iônica e eletrodialise, entretanto, devido a baixa eficiência na remoção, o elevado requerimento energético e a produção de resíduo sólido tóxico, torna atrativa a busca por processos alternativos (BARAKAT, 2011).

O processo de adsorção tem sido objeto de estudo de diversos trabalhos nesse sentido, envolvendo também o estudo de novos adsorventes para reduzir os custos desse processo. Matouq *et al.* (2015) avaliaram a adsorção de cobre, níquel, cromo e zinco sobre vagem de *moringa oleífera*; Sulaymon *et al.* (2013) estudaram a adsorção competitiva dos íons de chumbo, cádmio, cobre e arsênio sobre algas verdes e azuis.

Diversas pesquisas têm sido propostas para o desenvolvimento de adsorventes com menores custos, empregando materiais que possam ser eficazes. Uma classe de adsorventes que tem despertado atenção dos pesquisadores são os chamados materiais lignocelulósicos. Os mesmos são atraentes não só pelo seu baixo custo, mas também devido a sua abundância.

Diante do exposto, o presente trabalho trata do estudo da viabilidade do processo de adsorção na remoção de íons metálicos Cu(II) e Pb(II) de efluentes sintéticos, utilizando forragem de vagem de *Dimorphandra gardneriana* Tulasne. Na avaliação do potencial adsorvente, foram realizados ensaios cinéticos, de equilíbrios e de coluna de leito fixo.

1.1. Justificativa

A motivação para a elaboração deste estudo fundamenta-se no fato de que atualmente, há crescente aumento na conscientização da população global, sobre o uso racional dos recursos naturais e isso, tem exigido dos governantes políticas ambientais, progressivamente, mais rigorosas referentes ao descarte de metais, em particular para operações industriais (VOLESKY, 2001; FENG *et al.*, 2011), uma vez que o descarte de efluentes aquosos, com grandes quantidades de metais pesados, como cobre, níquel, zinco e chumbo proporcionam alto impacto ambiental, pois são tóxicos e acumulativos na cadeia alimentar.

Os íons metálicos presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Os mesmos são os responsáveis pela recuperação dos meios aquosos através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados. Outro fator de maior relevância está associado à toxidez desses íons metálicos aos seres vivos (SOUZA NETO, 2012).

Além disso, está comprovado o grande potencial de aplicação de materiais lignocelulósicos, oriundos de plantas, como adsorventes de metais tóxicos. O tratamento clássico de efluentes contendo metais usualmente envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes, os quais não têm demonstrado eficiência. Sendo o de precipitação, inadequado no tratamento de grandes volumes de efluentes, devido à baixa eficiência e elevados custos. Neste caso, é mais recomendado o uso de recursos naturais sem tratamento prévio, como casca de coco, caules de plantas, sementes, ou também, materiais naturais quimicamente modificados, como exemplos bioadsorventes quimicamente potencializados (MELO *et al.*, 2015).

A relevância desse trabalho está relacionada com o baixo custo e grande disponibilidade do material que se deseja utilizar, além da preocupação com o meio ambiente. Em função da diversidade de materiais empregados como adsorventes e dos resultados relevantes encontrados, este estudo motivou a realização da pesquisa com adsorção em batelada e em leito fixo envolvendo a forragem da vagem da fava d'anta na forma bruta, e alcalinizada, para a remoção de íons metálicos Cu(II) e Pb(II) de matriz aquosa em efluentes sintéticos.

1.2. Objetivo Geral

Este trabalho visa avaliar o uso de vagens de “*Dimorphandra gardneriana* Tulasne”(fava d’anta), como adsorventes para remoção de íons metálicos Cu(II) e Pb(II) de efluentes sintéticos empregando processos em batelada e em leito fixo.

1.3. Objetivos específicos

- Testar um bioadsorvente de baixo custo que possa ser empregado na remoção dos íons Cu(II) e Pb(II) presentes em efluentes .
- Caracterizar o material adsorvente pelas técnicas analíticas: Espectroscopia na região do Infravermelho e Microscopia eletrônica de varredura, antes e após a modificação do material.
- Estudar em batelada a cinética bem como o mecanismo envolvido no processo de adsorção utilizando o modelo de pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.
- Realizar estudos de equilíbrio de adsorção em sistemas de batelada com soluções monoelementares e multielementares utilizando o método linear e aplicar os dados aos modelos de Langmuir e Freundlich.
- Quantificar a adsorção dos cátions metálicos Cu(II) e Pb(II) pelo adsorvente na forma bruta e alcalinizada.
- Estudar o desempenho do adsorvente em coluna de leito fixo

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Efluentes e legislações

Os órgãos ambientais brasileiros dispõem de leis que regulamentam sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão e lançamento de efluentes em corpos de água receptores.

A resolução de Nº 430 de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que complementa e altera a resolução 357/2005 trata dentre outras coisas das condições e padrões de lançamento de efluentes. A referida resolução no capítulo II, seção II, artigo 16 faz a seguinte afirmação: “*Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo (...)*”.

Dentre as condições previstas por esta resolução encontram-se aquelas que descrevem as concentrações máximas permitidas para o descarte de metais. Segundo a referida resolução os valores máximos de lançamento para os metais estudados neste trabalho são: (1,0 mg.L⁻¹) para o cobre e (0,5 mg.L⁻¹) para o chumbo . O ministério da Saúde (MS) através da portaria Nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, no anexo VII dispõe dos padrões de potabilidade para substância químicas que representam riscos a saúde. No referido anexo os valores máximos permitidos (VMP) para os metais estudados neste trabalho são: (2,0 mg.L⁻¹) para o cobre e (0,01 mg.L⁻¹) para o chumbo.

2.2. Metais pesados e toxicidade

Embora a expressão “metal pesado” seja bastante conhecida, a mesma não possui definição própria, sendo, porém, comumente utilizada para designar metais classificados como poluentes ou tóxicos (RAULINO, 2011). Esses elementos diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem, ou seja, não são degradáveis, podendo assim acumular nos componentes do ambiente manifestando diversas calamidades (BAIRD, 2004). Esses metais possuem propriedades químicas que os distinguem em relação aos efeitos dentro do organismo. Quando lançados como resíduos na água, no solo ou no ar, tanto de forma natural bem como antrópica, os mesmos podem ser adsorvidos pelos

vegetais e animais, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar, devido às suas elevadas reatividades.

Diante desses fatos, a contaminação do meio ambiente por metais tóxicos é resultado de atividades antropogênicas, principalmente por incumbências industriais, como mineração, eletrodeposição, curtumes, baterias; atividade agrícola no uso de fertilizantes e agrotóxicos, do descarte de resíduos e apresentam uma séria ameaça ao meio ambiente (SUD *et al.*, 2008).

A toxicologia dos metais pesados pode ser entendida como o estudo dos efeitos tóxicos de metais sobre as funções biológicas dos organismos vivos. Os metais pesados tendem a acumular-se nos componentes ambientais, onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002; MONTOYA *et al.*, 2013). Atualmente, ocorrências a médio e longo prazo também são observadas, e a relação causa-efeito é pouco evidente e quase sempre subclínica. Geralmente esses efeitos são capciosos de serem distinguidos e perdem em especificidade, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos. A manifestação desses efeitos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares. Acredita-se que pessoas idosas e crianças sejam mais susceptíveis à contaminação devido ao elevado índice de absorção gastrointestinal, tendo como principais fontes de exposição a esses metais os alimentos (MELO, 2013). Contudo, a maioria da população não tem informações precisas sobre os riscos e as consequências da contaminação por esses metais para a saúde humana.

A toxicidade de um metal pesado também pode depender de diversos fatores, tais como, o pH e a quantidade de carbono dissolvido e em suspensão, já que interações como complexação e adsorção podem remover de forma satisfatória alguns íons metálicos e eliminar sua atividade biológica potencial (BAIRD, 2004).

2.2.1. O Cobre

Elemento químico de número atômico 29 e massa atômica 63,5 u., amplamente distribuído na natureza e nutricionalmente essencial. É o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre e a principal fonte deste metal é o minério calcopirita (CuFeS_2),

sendo também encontrado em outros minérios como sulfetos e carbonatos (GOYER; CLARKSON, 2001; LEE, 1996; ORTIZ, 2000; SOUSA, 2007).

O cobre é um dos metais mais importantes usados nas indústrias de eletrodeposição, em ligas metálicas e na agricultura como fungicidas, tornando essas atividades as principais fontes de contaminação antropogênica por cobre (LEE, 1996; ORTIZ, 2000; VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006)

Este elemento desempenha importante função no metabolismo animal (LEMOS *et al.*, 2008). O consumo diário de cobre em adultos varia entre 0,9 e 2,2 mg e a ingestão em crianças tem sido estimada em 0,6-0,8 mg/dia (GOYER; CLARKSON, 2001). A falta de cobre na dieta animal pode provocar anemia, diarreia e distúrbios nervosos. Por outro lado, a ingestão excessiva de compostos como o sulfato de cobre pode causar vômitos, câibras, convulsões ou mesmo a morte (LEMOS *et al.*, 2008)

Acima do pH 5,5 começa a ocorrer a precipitação do mesmo na forma de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. À medida que o pH aumenta, ocorre a formação de ânions solúveis, devido a dissolução dos hidróxidos. O CONAMA, através da resolução 430 de maio de 2011 estabelece que a concentração máxima permitida para descarte deste íon metálico seja de $1,0 \text{ mg.L}^{-1} \text{ Cu}$ em efluentes de qualquer fonte poluidora. As principais fontes de contaminação antropogênica para cobre são fungicidas, águas residuais oriundas de processos galvanoplásticos, e efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre (MELO, 2013).

2.2.2. O chumbo

O chumbo elemento químico de número atômico 82 e massa atômica 207,2 u., pouco abundante na natureza, é obtido a partir de sulfetos de minérios. Devido às suas características como maciez, maleabilidade, baixo ponto de fusão e alta densidade ($11,34 \text{ g cm}^{-3}$), o chumbo é um dos metais mais utilizados na indústria. Sua aplicação vai desde o uso em encanamentos (não permitida atualmente em muitos países devido à preocupação com o envenenamento por chumbo), galvanoplastia, soldas e munições até blindagens para radiações ionizantes. Uma das principais aplicações atuais é na fabricação de baterias elétricas para veículos automotivos na forma de óxido de chumbo (IV) (SHRIVER; ATKINS, 2008; LEMOS *et al.*, 2008).

O uso como aditivo da gasolina é uma grande forma de contaminação antrópica sendo esse uso descontinuado a partir de 1970 nos Estados Unidos e em 1990 no Brasil e Canadá. Outra importante fonte de contaminação por chumbo é a tinta domiciliar, ou seja, aquela usada em acabamentos de residências, principalmente para interiores. Enquanto na Europa, o uso de chumbo em tintas para essa finalidade foi banido em 1927, nos Estados Unidos isso só aconteceu em 1971. Em 2008, o Brasil promulgou a lei Nº 11.762 que fixa o limite máximo de chumbo permitido na fabricação de tintas imobiliárias e de uso infantil e escolar, vernizes e materiais similares. (BRASIL, 2008; SPIRO; STIGLIANI, 2009; LENZI; FAVERO; LUCHESE, 2014).

Quando absorvido pelo organismo, o íon Pb(II) se deposita nos ossos devido à similaridade com o íon Ca(II) em termos de raio iônico, podendo ficar acumulados por 20 a 30 anos. Com o passar do tempo, ele se redissolve devido ao desgaste ósseo produzindo efeitos tóxicos ao se ligar à proteínas interferindo em suas funções essenciais. Em vários estudos foi associado a prejuízos no crescimento, audição e desenvolvimento mental infantil. Os sintomas de intoxicação são: desconforto intestinal, fortes dores abdominais, diarreia, perda de apetite, náuseas, vômitos e câibras (SPIRO; STIGLIANI, 2009; GOYER; CLARKSON, 2001; LEMOS *et al.*, 2008)

O pH é um dos fatores que afeta mais diretamente na disponibilidade do Pb para o meio onde este se encontra, seja no solo, água ou em algum organismo vivo. Pode-se observar que para faixas de pH superiores a 6,1 outras formas de Pb tornam-se disponíveis em complexos como Pb(OH)₂ e outros (SOUZA NETO *et al.*, 2013). O chumbo é padrão de potabilidade (Portaria 2.914 de 2011/MS), sendo fixado o valor máximo permissível de 0,01 mg.L⁻¹. É também padrão de emissão de esgotos e de classificação das águas naturais. Nestes, para as classes mais exigentes os valores estabelecidos são tão restritivos quanto os próprios padrões de potabilidade, prevendo-se que o tratamento convencional de água não remove metais tóxicos consideravelmente. Aos peixes, em geral, as doses fatais variam de 0,1 a 0,4 mg.L⁻¹. De acordo com a resolução 430 de 2011 do CONAMA a concentração máxima permissível em efluentes industriais é de 0,5 mg.L⁻¹. (MELO, 2013).

2.3. A adsorção

Adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas e águas residuárias, sendo empregada nas indústrias a fim de reduzir dos seus efluentes os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a propriedade de certos sólidos em acumular química ou fisicamente, na sua superfície, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, permitindo separá-las dos demais componentes dessas soluções. Este fenômeno é termodinamicamente explicado pela existência de forças de atração perpendiculares ao plano da superfície da fase sólida, ocasionando aumento de energia. Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície externa do sólido, quanto maior for a superfícies externa por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção, devido à redução da tensão superficial através da captura de substâncias extrínsecas, sendo esta a razão de os adsorventes serem, geralmente, partículas sólidas porosas. A espécie que se acumula na interface do material é denominada de *adsorvato* ou *adsorbato* e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de *adsorvente* ou *adsorbente* (COONEY, 1999; RAULINO, 2011; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

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

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.

2.3.1. A biossorção

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

biossorvente. Vários estudos têm sido realizados para avaliar o potencial de remoção de íons de metais tóxicos de vários materiais biológicos (HAYASHI, 2001). Pode-se citar 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.

Os adsorventes naturais são denominados de biossorventes, uma vez que são de origem natural diferenciando-se aos de origem sintética. De acordo com Volesky, (1990) os biossorventes devem possuir certas características físicas (área superficial, porosidade, granulometria etc.) para que possa ter boa capacidade de adsorção. Dessa forma eles podem ser utilizados em processo de bioadsorção.

Os biossorventes apresentam na sua parede celular uma grande variedade de grupos orgânicos tais como, ácidos carboxílicos, fenóis, aminas e amidas, que podem reter íons metálicos por diferentes mecanismos (quelação, troca iônica, adsorção física) na superfície do biossorvente. Estes biossorventes apresentam capacidades de retenção para íons metálicos, na mesma ordem de grandeza dos adsorventes sintéticos, pois apresentam vários grupamentos orgânicos disponíveis, além de serem fibrosos, permitindo um maior contato entre os íons em solução com os sítios ativos do material (PAVAN, 2007).

As principais vantagens dos biossorventes com relação aos adsorventes sintéticos, é que estes materiais são abundantes e sem alto valor comercial. Em alguns casos eles são resíduos agrícolas como: sabugo de milho (SHEN; 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.*, 2008; MOREIRA *et al.*, 2009), bagaço de laranja (ALMEIDA, 2005), turfa (GUPTA *et al.*, 2009) e serragem (YASEMIN; ZAKI, 2007).

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 a possibilidade de introdução de grupos funcionais nas chamadas hidroxilas de acesso (hidroxilas disponíveis para reagir). As reações de modificação de um bioadsorvente frequentemente empregam reações de polimerização (NOELINE; ANIRUDHAN, 2005), funcionalização com grupos carboxílicos, aminas e amidas (SOUSA NETO *et al.*, 2011; SHIBI; ANIRUDHAN, 2005).

2.3.2. A *Dimorphandra gardneriana* Tulasne

Dimorphandra gardneriana Tulasne, popularmente conhecida como fava d'anta, é uma árvore pequena que habita os cerrados. No nordeste brasileiro, esta espécie ocorre nos estados do Maranhão, Bahia, Piauí e Ceará. (CUNHA *et al.*, 2009; VIEIRA, 2003). Essa espécie ocorre em altitudes que variam de 190m até 950 m. no cerrado da chapada do Araripe, ocorre em altitudes superiores a 800 m (FIGUEIREDO, 1997). No interior da Floresta Nacional do Araripe, *D. gardneriana* ocorre em área mais aberta e de luminosidade (SILVAS, 2007). Apresenta folhas bipinadas, compostas com 5-8 jugas formadas de 10-20 jugos de folíolos largos-ovados, medindo cada uma de 3 a 4 cm, glabros na face superior e ferrugíneo-tomentoso na face inferior. Flores sésseis dispostas em espigas corimbiformes, os frutos são vagens compridas, medindo até 15 cm de comprimento, muito procurado pelo gado (CORRÊA, 1984).

Na região da Chapada do Araripe - Ceará, a cadeia de comercialização é caracterizada por extratores, corretores, atravessadores e empresas processadoras e exportadoras. Em 22 comunidades dos municípios do Crato, Barbalha, Missão Velha, Santana do Cariri, Nova Olinda e Jardim, foram identificados 768 extratores (SILVA, 2007). Para a extração dos flavonoides presentes nesta espécie, cerca de 600 toneladas de sementes são descartadas (CUNHA *et al.*, 2009).

O preço do quilo da faveira vendida pelos coletores (primeiro elemento da cadeia) é variável. Na região do Araripe, a maioria dos extrativistas vende o quilo a um preço médio de R\$ 0,15 (quinze centavos). De acordo com cada coletor, a produção média por planta pode variar de 10 a 20 Kg (quantidade mais comumente encontrada por planta de acordo com extratores). A maioria dos extratores coleta entre 1000 a 1500 Kg por safra. A renda familiar em consequência da colheita dos frutos pode alcançar no ano mais de meio salário mínimo (SILVA, 2007).

Por se tratar de material de baixo custo e que ainda não foi testado como bioadsorvente, este material apresenta-se como nova alternativa na remoção de íons metálicos de corpos hídricos por processos de adsorção.

2.3.3. Tipos de adsorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química. Dependendo das condições do meio, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente ou alternadamente (RUTHVEN, 1984; DABOWSKY, 2001).

No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A quimissorção, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. A adsorção química é altamente específica e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato.

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 rápido e reversível, decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (FOUST *et al.*, 1982). Deve-se acrescentar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE *et al.*, 1980).

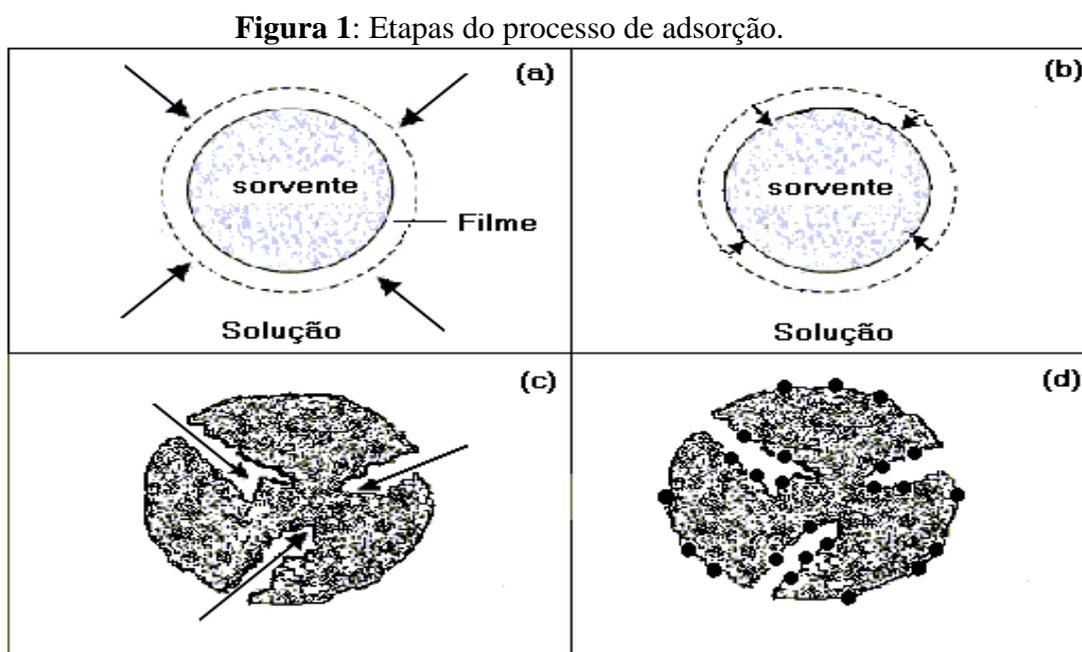
2.3.4. Mecanismos de Adsorção

Os processos de separação por adsorção estão baseados em três mecanismos distintos: o mecanismo estérico, os mecanismos de equilíbrio e os mecanismos cinéticos. Para o mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais. Para os mecanismos de equilíbrio, têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos.

O mecanismo cinético está baseado nas diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes (DO, 1998).

2.3.5. O Processo adsortivo

Geralmente, o processo de adsorção de um sistema sólido-líquido pode ser descrito por quatro etapas limitantes: (a) transporte do adsorvato da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente; (b) transporte do adsorvato através do filme até a superfície das partículas do adsorvente (difusão externa); (c) transferência do adsorvato da superfície para o interior das partículas do adsorvente, por difusão através dos poros (difusão intrapartícula); (d) retenção dos íons nos sítios ativos do material adsorvente, por meio do processo de adsorção (AKSU; ISOGLU, 2005; XIANGLIANG *et al.*, 2005; KALAVANTHY *et al.*, 2005; MONTANHER *et al.*, 2007). Estas etapas estão ilustradas conforme a Figura 1:

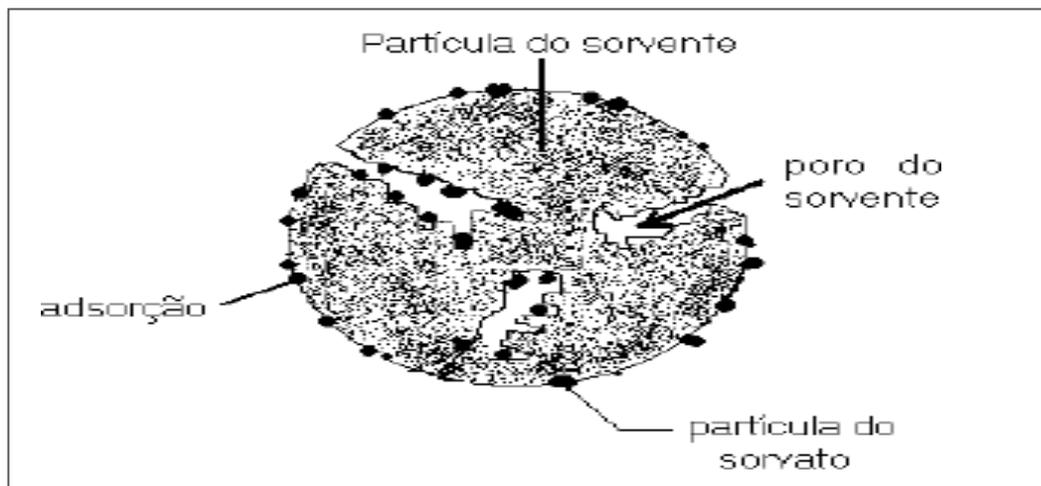


Fonte: Montanher *et al.*, 2007.

De acordo com Schwanke (2003), a atração entre as moléculas a serem adsorvidas e o adsorvente tem sua origem relacionada ao desequilíbrio das forças superficiais que existem no sólido, as quais formam um campo de força ao redor da superfície e, conseqüentemente,

atraem as moléculas de adsorvatos. A Figura 2 mostra os componentes envolvidos no processo de adsorção.

Figura 2: Ilustração dos componentes do processo de adsorção.



Fonte: Montanher *et al.*, 2007.

2.3.6. Fatores que influenciam o processo adsorativo

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 adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente, concentração do adsorvato, agitação do sistema, tempo de contato e o pH do meio. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (MCKAY, 1996; NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

2.3.6.1. Área superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, já 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).

2.3.6.2. Propriedades do adsorvente

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

2.3.6.3. Propriedades do adsorvato

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

2.3.6.4. 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 adsorvato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato (JIMENEZ *et al.*, 2004). Segundo Khattri (2000), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. 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 adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato (ALMEIDA, 2005; DOGAN *et al.*, 2006).

Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato (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

2.3.6.5. Agitação do sistema

A agitação é um fator que pode influenciar a quantidade adsorvida em um determinado material de modo que, segundo El-Geundi (1991) e Mckay (1980; 1982), quando há um aumento na velocidade de agitação de um sistema de adsorção sólido-líquido, desde que a mesma não ocorra de forma muito acentuada, pode ocorrer uma redução na resistência da camada periférica que cerca a partícula de adsorvente além de um possível aumento na mobilidade do sistema, ocasionando desta forma, um aumento na taxa de adsorção. Por outro lado, quando há baixas velocidades de agitação, o adsorvente tende a acumular-se no fundo do recipiente ao invés de espalhar-se na solução fazendo com que vários sítios ativos tornem-se inalcançáveis pela formação de aglomerados. Uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, os sítios ativos dispostos sobre camadas não desempenham o seu papel na captação de metal. Desta forma, a taxa de agitação deve ser suficiente para garantir que todos os sítios de ligação estejam disponíveis para a adsorção do metal. Já em velocidades muito altas há diminuição na remoção de metais, pois não permite tempo suficiente para que os íons possam ser adsorvidos (ANWAR *et al.*, 2010).

2.3.6.6. Concentração do adsorvato

Ao aumentar a concentração inicial (C_0) do íon metálico, o equilíbrio é deslocado favorecendo a retenção do mesmo no adsorvente e, portanto, o valor da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (q_e) aumenta. No entanto, em determinado valor de C_0 , não haverá sítios ativos suficientes no material adsorvente para a adsorção de mais íons metálicos e, quando esta condição é atingida, o adsorvente torna-se o reagente limitante e os valores de q_e tendem a permanecer inalterados com o aumento da concentração do íon em solução (MONTANHER, 2009). Assim, pode-se dizer que a

eficiência de remoção dos íons pelo biossorvente é reduzida quando se aumenta a presença dos íons metálicos, uma vez que, utilizando a mesma quantidade de adsorvente para o processo, os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores (FOUST *et al.*, 1982; VOLESKY, 1990; SEKHAR *et al.*, 2003).

Segundo Montanher (2009), no tratamento de um efluente que contenha íons metálicos, a concentração do metal em equilíbrio (q_e) é o parâmetro mais importante, uma vez que será determinante na possibilidade ou não de descarte desse efluente.

2.3.6.7. Tempo de contato

Durante o processo de adsorção, a concentração do adsorvato remanescente na solução decresce com o tempo até atingir um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do mesmo e, portanto, diz-se que a quantidade adsorvida está em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está sendo desorvida (MONTEIRO, 2009). Este tempo é denominado tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do material nas condições operacionais determinadas (ÖZACAR, 2003). O tempo de equilíbrio também é importante para prever condições experimentais necessárias para a obtenção das isotermas de adsorção e estudos cinéticos (ALEXANDER, 1978). A influência do tempo de contato no processo de adsorção é dependente das interações entre adsorvente-adsorvato e das condições do sistema sendo que a velocidade na qual o adsorvato é removido pelo adsorvente denomina-se taxa de adsorção (RUDZINSKI ; PLAZINSKI, 2006).

Estudos realizados com materiais alternativos ilustram o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio demonstrando que o material utilizado influencia fortemente no comportamento cinético do processo. Por exemplo, ao estudarem a adsorção de Cu(II), Cd(II) e Zn(II) em resíduos vegetais de mamoeiro (*Carica papaya* L.), Saeed e colaboradores (2005) observaram que a taxa de remoção foi máxima a partir de 60 min de contato com o adsorvente. Já Gardea-Torresdey et al. (2002), ao estudarem o comportamento de adsorção de Pb(II) em biomassa de lúpulo (*Humulus lupulus*), perceberam que a adsorção atingiu o máximo logo aos 5 min de contato.

O processo de adsorção ocorre após uma sucessão de etapas que acontecem em diferentes velocidades, sendo que em sistemas em batelada, a agitação torna o processo de transferência dos íons metálicos da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do material adsorvente insignificante para a velocidade do processo e assim, a difusão externa, a difusão intrapartícula e a adsorção dos íons nos sítios ativos podem ser consideradas as principais etapas responsáveis pela velocidade do processo de adsorção (MONTANHER, 2009).

2.3.6.8. 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: $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$ e $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})]^+$. No estudo de adsorções 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. Materiais com carga superficial negativa terão maior afinidade por espécies negativas. O mesmo princípio se aplica aos materiais com carga superficial positiva (SOUZA NETO *et al.*, 2012).

2.4. Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção permite avaliar o quanto de soluto foi removido da solução em um determinado tempo e identificar o tipo de mecanismo que controla o processo de adsorção para determinadas condições experimentais. Este tempo é necessário para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como

adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos.

No estudo cinético foi utilizado, para interpretar os dados experimentais, os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1998), a equação de Elovich, proposta por Roginsky e Zeldovich (1934) e o modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963).

2.4.1. Modelo de Ho-McKay – Pseudo-segunda ordem

Segundo o modelo de Ho (HO; MCKEY, 1998; CRINI *et al.*, 2006; OZACA; SENGIL, 2003), se a taxa de adsorção seguir um mecanismo de segunda ordem à equação cinética que descreve o processo pode ser representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (01)$$

Onde:

K_2 - constante de velocidade ou constante de taxa de adsorção;

q_e - quantidade de metal, adsorvido por quantidade de biomassa(mg.g⁻¹) 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 (01) toma a seguinte forma não linear (equação 02):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (02)$$

Isolando q_t da equação (02) encontramos forma não linear da equação de pseudo-segunda ordem (Equação 03)

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (03)$$

Ho e McKay (1998) propuseram o seguinte rearranjo da equação (03):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (04)$$

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

Ho e McKay (1999) sugeriram que o modelo de pseudo-segunda ordem está atrelado a um processo de quimissorção, envolvendo o compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e os íons metálicos.

2.4.2. Equação de Elovich

A equação de Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934) foi desenvolvida inicialmente para o estudo cinético da quimissorção de um gás na superfície de um material sólido (ÖZACAR; SENGIL, 2003). Surpreendentemente esta equação tem sido aplicada com sucesso na quimissorção de diferentes espécies químicas em meio líquido.

A equação linear (07) foi obtida a partir da seguinte equação diferencial

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (05)$$

Cuja forma não linear é dado pela Equação 06:

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

Onde:

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

β - constante de dessorção (mg.g^{-1});

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

t = tempo.

Após integração da equação 06, esta toma a seguinte forma linear (equação 07):

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (07)$$

O gráfico (q) x ln(t) gera uma reta onde a partir do qual se obtém o parâmetros α e β , a partir do coeficiente linear e angular da reta respectivamente.

2.4.3. Modelo de difusão de Weber – Morris

No modelo de difusão intrapartícula a cinética de adsorção é controlada por vários fatores incluindo os seguintes:

- Transferência de massa da solução para a superfície do filme ao redor da partícula.
- Difusão de massa do filme para a superfície do adsorvente (difusão externa).
- Difusão de massa da superfície para os poros (difusão intrapartícula).

De acordo com Weber e Morris, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo (Equação 08). Assim, a constante de difusão intrapartícula (k_d) pode ser determinada pela equação Weber-Morris: intrapartícula no macro, meso e microporo (estágio II) empregando a equação (08). (SENGIL *et al.*, 2009).

$$q_t = k_d t^{1/2} + C \quad (08)$$

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

De acordo com a equação de Weber-Morris, os valores de k_d ($\text{mg.g.min}^{-1/2}$) 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 ideia 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_d é possível determinar o coeficiente de difusão D ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$) através da seguinte Equação (09):

$$k_d = \left(\frac{3q_e}{d}\right) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (09)$$

Onde:

k_d - constante de difusão;

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

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

d = diâmetro médio das partículas (cm)

2.5. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a concentração na fase líquida em uma determinada temperatura. As curvas assim obtidas são as isotermas e podem se apresentar de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o processo de adsorção. Tais curvas são de fundamental importância para descrever e modelar o processo de adsorção. Muitos modelos matemáticos têm sido usados para estudar o comportamento das isotermas de adsorção. O que se tem buscado é que estes modelos mostrem uma simplicidade associado a uma boa aplicabilidade (MALEK; FAROOQ, 1996).

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção e a quantidade máxima de adsorvato que o material pode reter na sua superfície (ADAMSON; GAST, 1997).

As isotermas de adsorção são específicas e são interpretadas de modo a avaliar a eficiência do adsorvente na remoção de metais presentes em águas. Os dados experimentais de adsorção do sistema adsorvente /metais podem ser interpretados em termos de equações matemáticas aplicadas à adsorção. Tais equações permitem a formulação de hipóteses a respeito do caráter da adsorção. Dessa forma, os dados experimentais ajustados e comparados aos modelos teóricos promovem uma interação contínua entre teoria e experimentos laboratoriais (DABROWSKI, 2011).

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, Dubinin Raduskevich entre outros.

2.5.1. Modelo de Langmuir

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

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

Este modelo, na sua essência, assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea e que um número limitado de sítios do adsorvente são ocupados pelo soluto (CUSSLER,1997; ÖZKAYA,2005). A equação (10) representa o modelo de Langmuir:

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (10)$$

Em que q é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg.g^{-1}), C_e a concentração da espécie no equilíbrio, q_{max} e K_L são constantes. K_L (L.mg^{-1}) é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto; q_{max} é a constante que representa capacidade máxima de adsorção do adsorvente.

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_{max} empregando o método de regressão linear. Para que se possa usar o método de regressão linear é necessário que os modelos possam ser apresentados a partir de equações lineares. O modelo de Langmuir pode ser linearizado de algumas formas diferentes (NETO, 2012).

A forma linear utilizada neste trabalho está mostrada na equação (11).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (11)$$

Do ponto de vista experimental o modelo de Langmuir sugere que se os dados teóricos descrevem bem a adsorção (dados experimentais e os dados teóricos são concordantes) então a adsorção ocorreu com formação de uma monocamada e que a superfície do material adsorvente 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 há uma heterogeneidade da superfície do adsorvente. 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 adsorvente a energia de adsorção são distintas, promovendo, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção.

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

2.5.1.1. Os parâmetros de Langmuir

Os parâmetros K_L ($L \cdot mg^{-1}$) e q_{\max} ($mg \cdot g^{-1}$) dependem do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho do adsorvente. 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 adsorvato e adsorvente. Quanto maior o valor de K_L melhor o desempenho do material adsorvente. Através de uma análise dimensional é possível perceber esse comportamento de K_L . Vejamos:

Partindo da equação 10 temos:

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

Isolando K_L teremos:

$$(a) \quad K_L = \frac{q}{c_e(q_{max}-q)}$$

$$(b) \quad K_L \propto \frac{1}{c_e}$$

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 .

2.5.1.2. 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 equação (12), (MAGDYA; DAIFULLAH, 1998).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (12)$$

Sendo C_0 é a concentração inicial do adsorvato 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; 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 adsorvente tem mais afinidade por um dos adsorvatos (MACHIDA *et al.*, 2005).

2.5.2. Modelo de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996).

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906 *apud* FEBRIANTO, 2009).

A equação não linear é dada pela equação (13).

$$q = K_f.(C_e)^{1/n} \quad (13)$$

A sua forma linearizada assume a seguinte forma (equação 14):

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (14)$$

Os parâmetros K_f e n são as constantes de Freundlich e o coeficiente de afinidade respectivamente. Na forma linear podem ser determinado 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).

2.5.2.1. 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 adsorvente que o adsorvato. Valores de n entre 0 e 1 indicam que a adsorção é favorável.

2.6. Estudo de coluna de leito fixo

2.6.1. Adsorção em coluna de leito fixo

O estudo de adsorção em sistemas dinâmicos reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa. O comportamento dinâmico envolve a saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente, enquanto que, nos experimentos em batelada variam somente com o tempo (KLEINÜBING, 2006).

Os sistemas contínuos mais comumente utilizados são os de leito fixo. Trata-se de uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até mesmo traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas (BARROS *et al.*, 2001).

O leito fixo é constituído por uma coluna com o sólido adsorvente que irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, ou seja, a força da gravidade sobre o sólido é maior do que a força de arraste do fluido sobre as partículas, não ocorrendo a fluidização (KLEINÜBING, 2006).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna na qual partículas do bioadsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente. Inicialmente a concentração do metal no efluente é baixa, uma vez que o bioadsorvente pode efetivamente adsorver os íons que entram na coluna. A concentração do efluente aumenta à medida que o bioadsorvente adsorve o metal, até que no ponto de saturação deste bioadsorvente, a concentração do efluente se iguala a do afluente na coluna (GASPAR, 2003).

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.

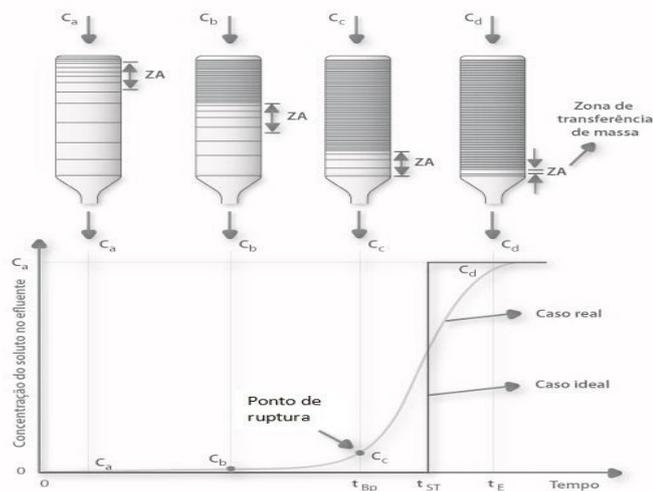
A adsorção em leito fixo é uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até traços de componentes de grandes volumes de soluções diluídas. A compreensão dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica destes processos é de fundamental

importância, principalmente, em aplicações em grande escala, quando é necessário manter níveis muito baixos de espécies poluidores em efluentes industriais(SOUZA NETO, 2012).

2.6.2 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, de tal forma que à saída da coluna obedeça a níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser melhor definido pela análise da denominada curva de “Breakthrough” ou curva de ruptura, como ilustrado na Figura 3. 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 3 - Curva típica de saturação de adsorventes em leito fixo.



Fonte: Peruzzo ,2003.

Numa curva de ruptura ideal pressupõe-se que a remoção do adsorvato 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 adsorvato 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_o . A quantidade de massa total 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 adsorvente de leito fixo (GUPTA et al., 1997).

O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e 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 adsorvato 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 velocidade, que é predominantemente determinado pela carga de adsorvato, a capacidade adsorvente, e a taxa de alimentação da coluna. Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de adsorvato no efluente começa a aumentar gradualmente. A coluna está operacional até que a ZTM chega ao final da coluna e o efluente é praticamente adsorvato 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).

2.6.3. Parâmetros de colunas em leito fixo

2.6.3.1. Tempo para o estabelecimento da 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 15 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F} \quad (15)$$

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⁻¹).

2.6.3.2 Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t_δ)

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela Equação 16 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F} \quad (16)$$

Onde:

t_δ 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⁻¹).

2.6.3.3 Razão de profundidade do leito do adsorvente

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo (U) é dado pela Equação 17 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$U = \frac{\delta}{D} = \left(\frac{t_\delta}{t_x - t_f} \right) \quad (17)$$

Onde:

δ 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.);

2.6.3.4 Tempo necessário para formação inicial da ZAP (t_f)

O tempo necessário para a formação da ZAP é dado pela Equação 18 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t = (1 - f) t_\delta \quad (18)$$

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 19 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$f = \frac{\int_{V_b}^{V_x} (C_o - C_e) dx}{C_o(V_x - V_b)} \quad (19)$$

2.6.3.5. Percentual de saturação da coluna

O percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 20 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$\%S = \left[1 + \left(\frac{\delta(1-f)}{D} \right) \right] 100 \quad (20)$$

Onde:

$\%S$ é o percentual de saturação da coluna;

D é a profundidade do leito(cm);

f é capacidade fracional do adsorvente

2.6.3.6. Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela Equação 21(GASPAR, 2003):

$$q = \frac{C_o \cdot F}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{C_e}{C_o} \right) dt \quad (21)$$

Onde:

q é a capacidade máxima da coluna (mg.g^{-1});
 C_o é a concentração inicial do efluente (mg.L^{-1});
 F é fluxo volumétrico (L.min^{-1})
 C_e é concentração do efluente que sai da coluna (mg.L^{-1});
 m é a massa de adsorbente empacotado na coluna.
 t é o tempo em minutos

2.6.3.7 Taxa de uso do adsorbente (UR)

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

$$UR = \frac{m}{V_b} \quad (22)$$

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).

2.6.4 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 23-26 (SRIVASTAVA et al., 2008; YAN; VIRARAGHAVAN, 2001; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005; AKSU; GÖNEN, 2004).

(a) Em função do volume do efluente

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{k_{TH}(q_o m - C_o V_{ef})}{F} \right]}} \quad (23)$$

Que após linearização assume a seguinte forma

$$\ln \left(\frac{C_o}{C_e} - 1 \right) = \frac{k_{TH} q_o m}{F} - \frac{k_{TH} C_o V_{ef}}{F} \quad (24)$$

(b) Em função do tempo

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\left[\frac{k_{TH}q_0m}{F} - k_{TH}C_0t\right]}} \quad (25)$$

Que após linearização assume a seguinte forma

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_0m}{F} - k_{TH}C_0t \quad (26)$$

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); e

V é o volume efluente à coluna (mL);

t é tempo em minuto.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação do adsorvente

As vagens da fava d'anta utilizadas nesse estudo foram doadas ao Laboratório de Pesquisas de Produtos Naturais da Universidade Regional do Cariri, por uma comunidade do município de Jardim-CE. O material vegetal foi posto ao sol para secagem por 24h, cortado em pequenos pedaços e triturado em forrageira. Em seguida, o material foi levado ao agitador magnético de peneiras para a granulometria e separação da fração de 42 mesh. A seguir foi colocada para secar em estufa a 40°C por 48h .

3.2. Reagentes químicos

Os reagentes nitrato de cobre (II) tri-hidratado e nitrato de chumbo (II) foram utilizados para a preparação dos efluentes sintéticos . O acetato de sódio e ácido acético foram utilizados no preparo da solução tampão de pH=5,5. Todos os reagentes usados neste

trabalho tinham grau analítico (Dinâmica,SP) e a água empregada na preparação das soluções foi do tipo deionizada.

3.3. Modificação no adsorvente

A massa triturada de 200g da vagem fava d'anta bruta (FDB), foi misturada com 500mL de solução aquosa de hidróxido de sódio $0,1\text{mol.L}^{-1}$ e colocada sob agitação contínua por 30min a 28°C . A fava d'anta alcalinizada (FDA) obtida foi filtrada, lavada três vezes com água destilada para a remoção dos reagentes em excesso. A seguir foi colocada para secar em estufa a 40°C por 48h.

3.4. Preparo das soluções

As soluções dos íons Cu(II) e Pb(II) foram preparadas diluindo-se nitrato de cobre (II) tri-hidratado e nitrato de chumbo (II), respectivamente até as concentrações desejadas com a solução tampão de acetato de sódio/ácido acético de pH 5,5.

3.5. Análise das concentrações dos íons metálicos

As medidas das concentrações dos íons metálicos foram realizadas na Central analítica da Universidade Federal do Cariri – UFCA-CE, utilizando o Espectrofotômetro de Absorção Atômica com chama, modelo SpectrAA 50B da Varian. A mistura de gás empregada na chama foi 90% de ar e 10 % de gás acetileno. As soluções padrões empregadas nas curvas de calibração do Espectrofotômetro foram obtidos com reagente de grau analíticos (p.a. Merck).

3.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho

As análises na Região do infravermelho foram realizadas em aparelho Agilent FTIR Cary 600, sendo as amostras analisadas diretamente pelo método ATR (Attenuated Total Reflectance). Os procedimentos foram executados no Laboratório de Simulações e Espectroscopia Molecular do Departamento de Química Biológica da Universidade regional do Cariri-URCA-CE.

3.7. Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica da superfície do material adsorvente na forma bruta (FDB) e depois do tratamento com hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (FDA), foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o equipamento Hitachi SU3500, que gera imagens em preto e branco, com aumento de até 2×10^5 vezes a morfologia externa de uma amostra. A imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra sob condições de vácuo. As amostras que não são condutoras de corrente elétrica para serem analisadas no MEV devem ser previamente metalizadas. A metalização consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de um material condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica (SOUSA, 2007).

As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Farmacologia e Química Molecular do departamento de Química Biológica da Universidade Regional do Cariri – URCA- CE.

3.8. Estudo do equilíbrio e da cinética de adsorção

Os ensaios de isotermas de adsorção foram realizados em sistema mono e multielementar. O estudo de equilíbrio por adsorção em batelada foi conduzido com agitação em banho metabólico com 0,15g do adsorvente em contato com 30mL da solução do metal em frasco Erlenmeyer de 250 mL. Para o estudo de adsorção do íon Cu(II) e Pb(II), foram preparadas soluções de concentrações com valores de 10 a 300 mg.L^{-1} . Todos os adsorventes foram submetidos às mesmas condições experimentais: rotação de 150 rpm, em solução tampão acético de pH 5,5 e tempo de equilíbrio 30 min a 28°C . Após o período de agitação o sobrenadante foi filtrado, acondicionado em tubos de Falcon e a concentração residual do metal foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica na Central Analítica da Universidade Federal do Cariri- UFCA.

A quantidade de metal adsorvido (mg.g^{-1}) foi determinada através das concentrações antes e após o tempo de equilíbrio através da seguinte equação.

$$q_t = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (27)$$

Onde C_o e C_e 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 adsorvente respectivamente.

O estudo cinético foi feito mediante agitação em banho metabólico de 0,05g do adsorvente em contato com 10 mL da solução do metal em Erlenmeyer de 250 mL. Para o estudo de adsorção do íon Cu(II) e Pb(II), a concentração fixa da solução contendo o metal em análise foi de 100 mg.L^{-1} . A retirada das amostras do banho metabólico foi feita em intervalos de tempo pré-determinados (1, 2, 4, 8, 15, 30, 45 e 60min). Todas as amostras foram submetidas às mesmas condições experimentais: rotação de 150 rpm, pH 5,5 em tampão acético a 28°C . Após o período de agitação o sobrenadante foi filtrado, acondicionado em tubos de Falcon e concentração residual do metal foi determinada por espectroscopia de absorção atômica .

A capacidade de adsorção q_t (mg.g^{-1}) para um determinado tempo t (min) foi igualmente calculado empregando a equação (27).

3.9. Estudo em coluna de leito fixo.

O sistema experimental consiste de uma coluna de vidro de 30 cm de comprimento e 1,8 cm de diâmetro interno preenchida com uma massa de 5 g do adsorvente (FDB), foi devidamente empacotada, formando a uma coluna de 3,6 cm de leito. A coluna foi percolada com as soluções sintéticas monoelementares dos íons Cu(II) e Pb(II) de concentrações $107,1 \text{ mg.L}^{-1}$ e $67,9 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente, diluídas em tampão acetato de pH=5,5 a 28°C , submetida a uma vazão de 5,0 mL/min. Cada solução é bombeada para a coluna em fluxo descendente, usando uma bomba peristáltica. Alíquotas de 10 mL foram coletadas até que ocorresse a saturação (exaustão da coluna) do leito adsorvente. As amostras

foram acondicionadas e rotuladas em tubos de falcon para a determinação da concentração residual por espectrofotometria de absorção atômica.

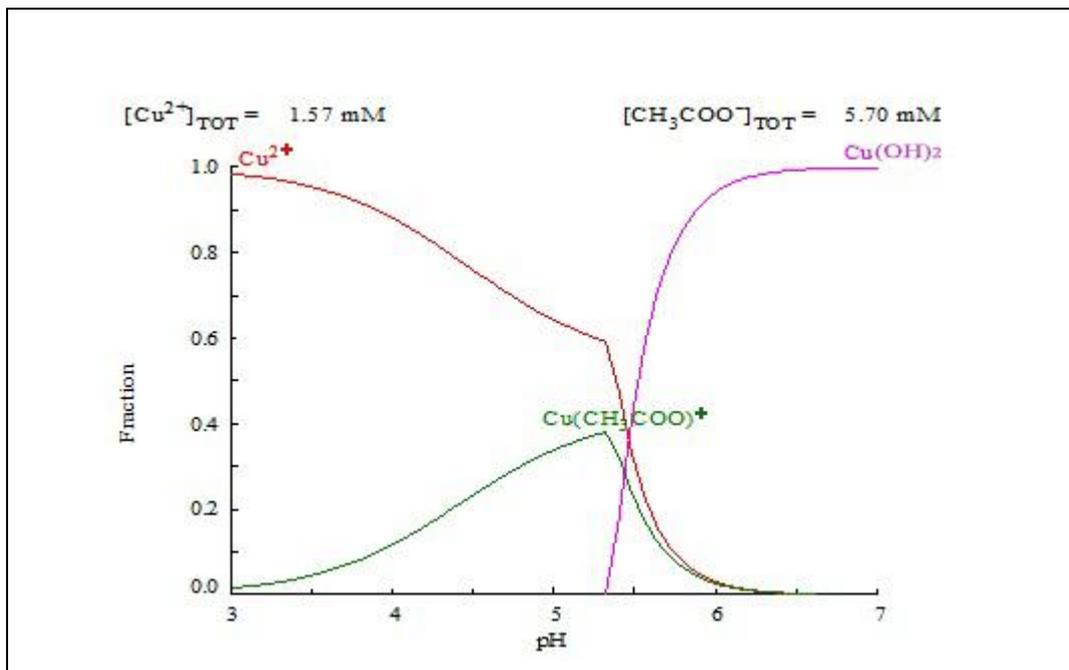
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. A influência do pH na adsorção

Para corroborar com este estudo deve-se ter conhecimento das espécies que se formam em determinados valores de pH. Para isso, dispõe-se dos diagramas de especiação que demonstram quais espécies químicas surgem de forma majoritária em determinados pHs.

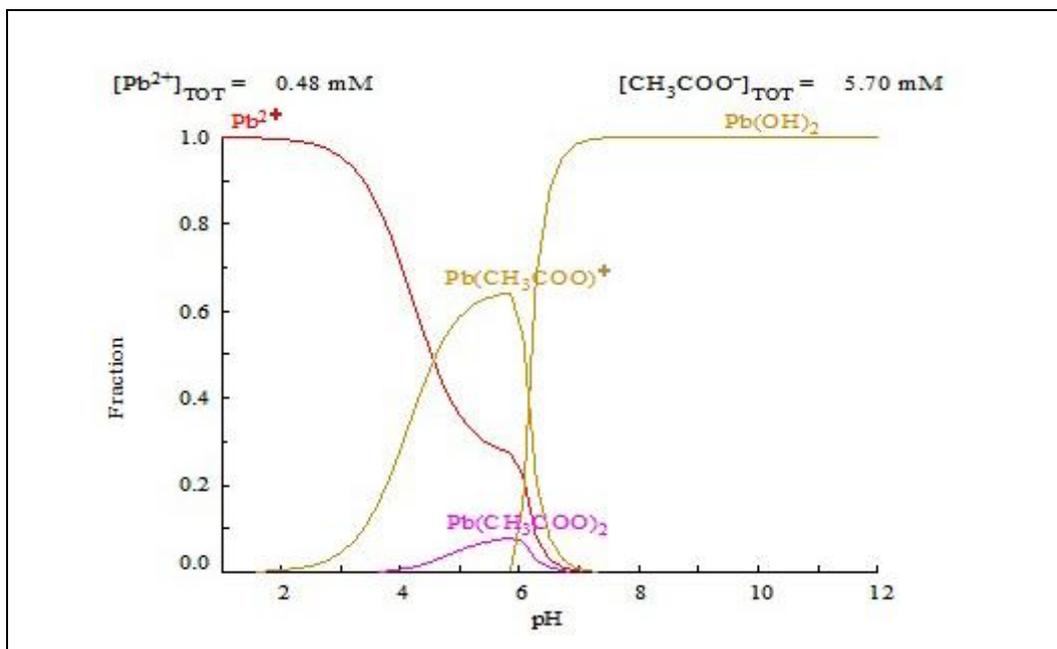
As figuras 4 e 5 mostram as curvas de especiação dos dois íons estudados em função do pH. Percebe-se, portanto, que no pH=5,5, valor o qual foram feitos os experimentos de adsorção, obteve predominantemente cátions, sejam complexos formados pelos acetato ou por íons metálicos livres, facilitando o processo de adsorção sobre fava d'anta que apresenta sítios de adsorção de metais com natureza polar negativa.

Figura 4 - Distribuição do íon Cu(II) em tampão acetato/ácido acético em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.



Fonte: Teixeira, 2015.

Figura 5 - Distribuição do íon Pb(II) em tampão acetato/ácido acético em função do pH. Curva obtida através do software HYDRA-MEDUSA.



Fonte: Teixeira, 2015.

4.2. Caracterização do material adsorvente

4.2.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A técnica de espectroscopia no infravermelho permite obter informações sobre os grupos funcionais o que auxilia na compreensão do material lignocelulósico. Essa técnica permitiu observar a composição superficial do adsorvente bruto e também quando submetido à ativação com solução alcalina. A Figura 6 mostra o comportamento espectral dos materiais estudados antes e após a alcalinização e a Figura 7 mostra a comparação do espectro da FDB com o da rutina, um de seus compostos majoritários.

Em geral as posições das bandas e suas correspondentes atribuições se apresentaram de acordo com a literatura (COBAS *et al.*, 2014; MELO *et al.*, 2014; BARRETO *et al.*, 2011) para materiais lignocelulósicos. Segundo HO *et al.*, (2006) as bandas são influenciadas pelas transformações relacionadas a mudanças de ligações intra e intermoleculares.

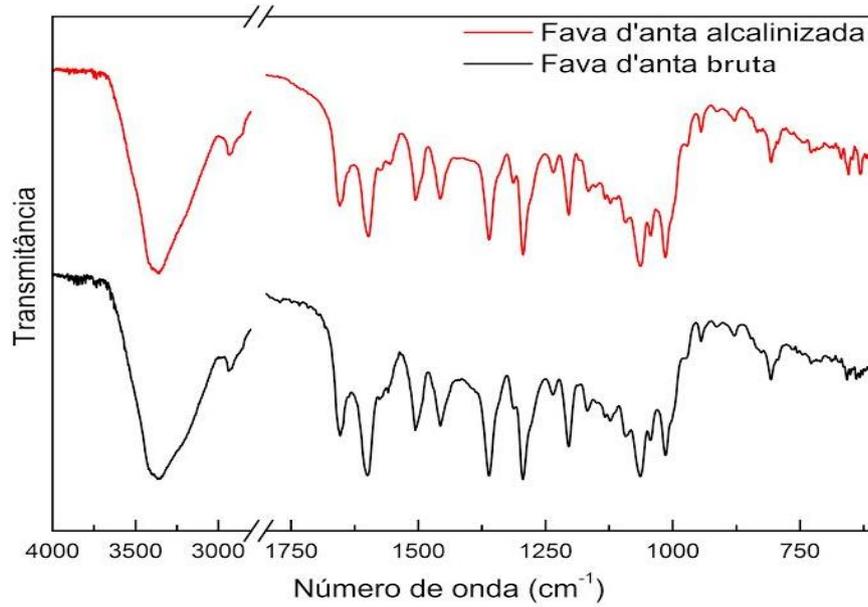
Na Figura 6, a banda larga na faixa de 3100-3700 cm⁻¹ é atribuída à vibração axial dos grupos hidroxila das moléculas de celulose, hemicelulose, lignina, carboidratos, ácidos

graxos, proteínas, rutina e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES Jr. *et al.*, 2010; FENG *et al.*, 2011; HAN *et al.*, 2010). Observa-se que a banda em 2920 cm^{-1} é referente ao estiramento vibracional C-H na celulose e hemiceluloses. Conforme Araújo *et al.* (2010), há uma contribuição nesta região referente ao alongamento vibracional da ligação N- H dos grupos amida, podendo estar relacionado ao teor de proteínas presentes nas sementes da vagem da fava d'anta. O pico em 2929 cm^{-1} é referente ao alongamento vibracional da ligação C-H dos grupos de alcanos (BARBOSA, 2007). Os picos em 1656 a 1421 cm^{-1} podem ser atribuídos ao alongamento vibracional da ligação C-O de amidas e dos grupos carboxílicos, assim como a banda em 1234 cm^{-1} pode estar associado ao estiramento de C-O em fenóis (HAN *et al.*, 2010). A banda em 1058 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O, também sugere a presença de lignina (PASCOAL NETO *et al.*, 1995), a qual possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (GUO *et al.*, 2008). As bandas em 1032 - 1045 cm^{-1} são referentes à ligação C-O em C_6 da celulose (HO *et al.*, 2006).

Os resíduos vegetais são constituídos basicamente por macromoléculas como por exemplo, lignina, celulose, hemicelulose, proteínas as quais possuem sítios adsorptivos como os grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas, os quais possuem a habilidade de adsorverem os metais por processos de troca iônica ou de complexação (TARLEY; ARRUDA, 2003) e assim, a ligação existente entre os sítios da fava d'anta e os íons Cu(II) e Pb(II) em solução pode ocorrer pelo processo de troca iônica envolvendo a atração eletrostática entre as cargas negativas e os cátions metálicos (SHARMA *et al.*, 2006).

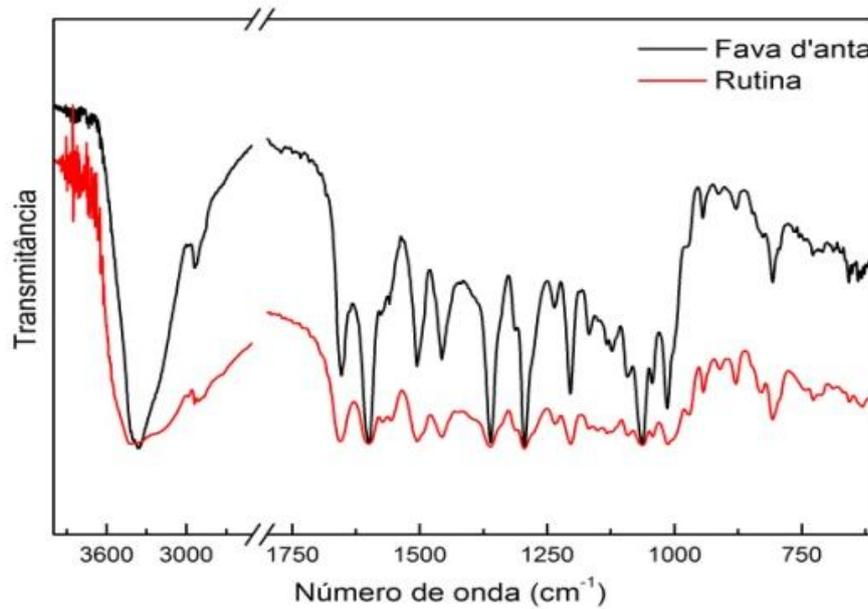
Observa-se na Figura 6 que o espectro da FDB praticamente não sofre alterações em função do tratamento alcalino, inferindo que o tratamento com solução de hidróxido de sódio $0,1\text{mol.L}^{-1}$ não promove alterações substanciais nos grupos funcionais dos compostos majoritários que compõem a fava d'anta. Na Figura 7, é notório observar a semelhança entre o espectro do adsorvente fava d'anta bruta e o da rutina, um de seus componentes majoritários, confirmando a sua grande contribuição na composição química do biossorvente.

Figura 6. Comparação do espectro da fava d'anta bruta com o da alcalinizada



Fonte: Autor, 2018.

Figura 7. Comparação do espectro da fava d'anta bruta com o da rutina



Fonte: Autor, 2018.

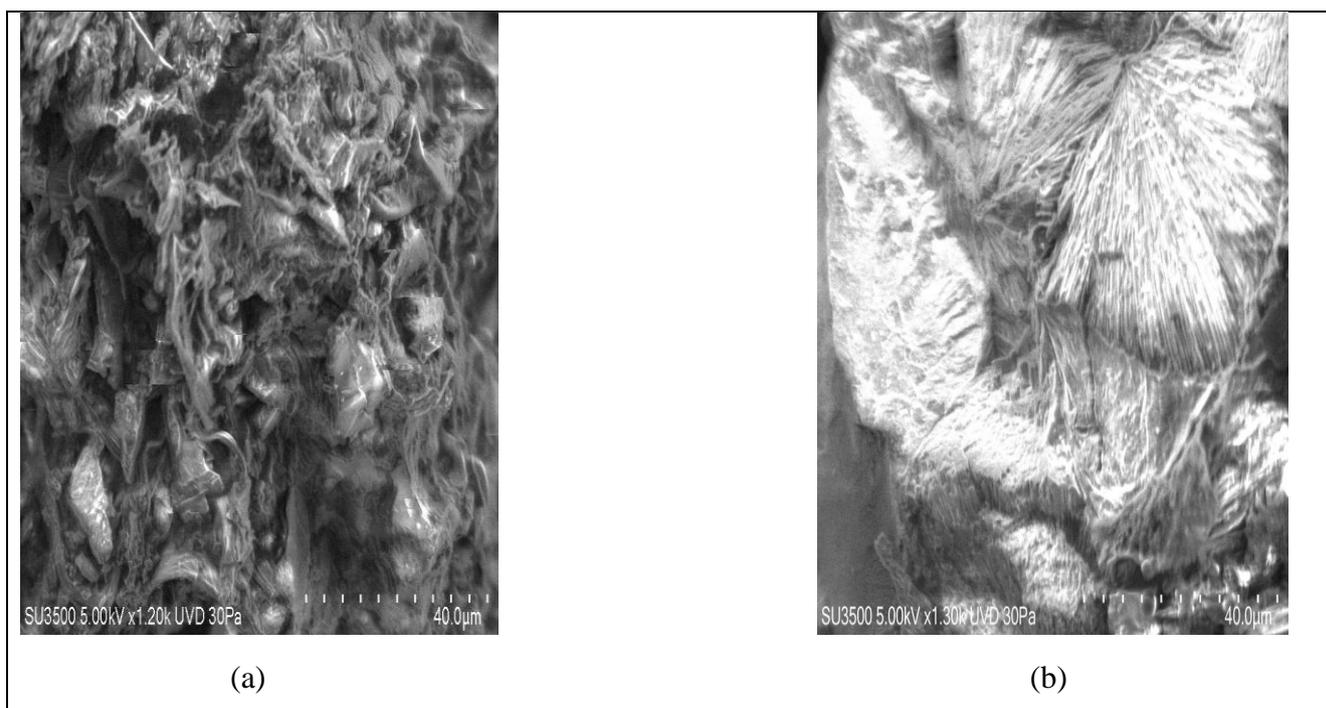
4.2.2. Estudo da superfície do adsorvente

A Figura 8 ilustra as micrografias obtidas para amostras de FDB e FDA, ambas com granulometria de 42 mesh, analisadas utilizando a técnica de caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no intuito de verificar as características morfológicas da superfície dos materiais adsorventes .

A micrografia da FDB, na Figura 8(a), demonstra uma superfície de aspecto fibroso, com áreas esponjosas, estrutura irregular e heterogênea. Esta estrutura facilita o processo de adsorção, possibilitando inferir que o adsorvente possui um perfil morfológico adequado para a retenção de espécies metálicas . Nos estudos realizados por Ferreira *et al.* (2015), no bagaço da cana também foram observados resultados similares. Tarley e Arruda (2004), citam que a morfologia desses materiais pode facilitar o processo de adsorção de metais que, devido a sua superfície irregular, tornando possível a adsorção nas diversas regiões desses adsorventes.

Na micrografia da FDA, na Figura 8(b), observa-se que disposição das fibras é bem homogênea, com uma menor porosidade superficial no adsorvente, diminuindo assim, área de contato entre a FDA e o adsorvato e conseqüentemente, diminuindo o número de interações entre os sítios ativos e os metais .

Figura 8: Imagens por microscopia eletrônica de varredura da FDB (a) e FDA (b) .



Fonte: Autor, 2018.

4.3. Equilíbrio de adsorção

4.3.1. Sistemas monoelementares

As curvas experimentais e teóricas dos equilíbrios de adsorção dos dois íons na forragem da vagem da fava d'anta bruta (FDB) e na da fava d'anta alcalinizada (FDA), bem como os valores dos parâmetros obtidos a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich estão apresentadas separadamente.

4.3.1.1. Estudo de adsorção do íon Cu(II)

As curvas apresentados na Figura 9 mostram o comportamento do íon Cu(II) frente a forragem da vagem da FDB(fava d'anta bruta) e a FDA(fava d'anta alcalinizada) em sistemas monoelementares. Os parâmetros obtidos, a partir dos modelos Langmuir e Freundlich, estão apresentados na Tabela 1.

Comparando as curvas experimentais com as teóricas notamos uma melhor adequação ao modelo de Langmuir com correlação linear (R^2) de 0,98 a 0,99, modelo que caracteriza a adsorção em monocamada e considera que a superfície do material adsorvente é uniforme, com a presença de sítios de adsorção energeticamente idênticos sem que haja interação entre as moléculas adsorvidas (ROMERO; GONZALEZ *et al.*, 2005).

Observando também os valores das capacidades máximas de adsorção de Cu(II) , obtidos a partir da equação de Langmuir , 24,45 mg.g⁻¹ e 11,12 mg.g⁻¹(Tabela 1), na FDB e FDA, respectivamente, inferimos que a alcalinização da fava d'anta diminui sua capacidade de adsorção em torno de 46% o que pode ter sido ocasionado pela diminuição na disponibilidade de sítios de adsorção do adsorvente quando alcalinizado.

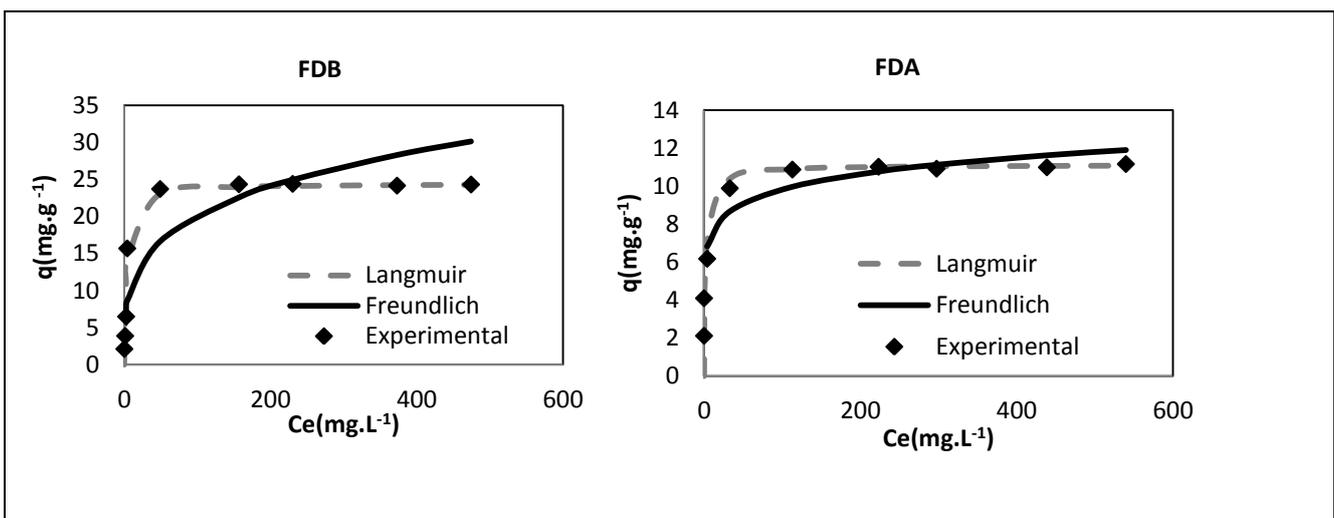
A Tabela 1 mostra a faixa de valores do fator de separação (R_L) em função da concentração inicial. Na FDB o valor de R_L variou de 0,006 a 0,999 e na FDA o valor de R_L variou de 0,004 a 0,999 apresentando-se, portanto, dentro da faixa em que o processo de adsorção é favorável. Os valores de R_L indicam 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; DAIFULLAH, 1998).

Embora a adsorção não tenha se adequadamente bem ao modelo de Freundlich, o parâmetro de equilíbrio n foi verificado para fins de avaliação sobre a viabilidade do processo. Observando o parâmetro n na FDB (3,824) e na FDA (8,834), verificamos tratar-se de uma adsorção favorável. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Esse modelo sugere que há uma boa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, pois de acordo com Febrianto (2009) isso ocorre para valores de $0 < n < 10$.

Na Tabela 1 observamos que a alcalinização da fava d'anta diminui tanto o valor do K_F quanto o valor de $1/n$. Analisando a equação de Freundlich (equação 14), verifica-se que a diminuição de K_F e de $1/n$ resultam na diminuição da capacidade de adsorção do adsorvente (q_e).

A remoção dos íons metálicos pela forragem da fava d'anta, possivelmente, está associada ao significativo número de grupos funcionais, tais como $-CO$ e $-OH$, e ao fato, de se comportar como um quelante, em certo momento durante o processo (CHAND *et al.*, 2014).

Figura 9 – Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon $Cu(II)$ na forragem da vagem da FDB e FDA e Curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, empregando regressão linear.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Cu(II) sobre a forragem da vagem da FDB e FDA, usando o método linear. Unidades das constantes: q_{max} (mg.g⁻¹), K_L (L.mg⁻¹), K_F (mg^{1-(1/n)}.L^{-1/n}.g⁻¹).

Adsorvente	Langmuir				Freundlich			
	q_{max}	K_L	R^2	Faixa de R_L	K_F	R^2	n	1/n
FDB	24,45	0,343	0,999	0,999-0,006	6,019	0,780	3,824	0,262
FDA	11,12	0,430	0,999	0,999-0,004	5,837	0,845	8,834	0,113

Fonte: Autor, 2018.

Tabela 2 - Comparação das capacidades máximas de adsorção do íon Cu(II), utilizando o modelo de Langmuir, neste trabalho com outros autores reportados na literatura.

Adsorvente	pH	q_{max} (mg.g ⁻¹)	Referência
Folha da carnaúba	5,5	25	Pereira(2017)
Resíduo de laranja azeda (SOR)	4,5	52,1	Khormaei et al (2007)
Resíduos de chá	5-6	48	Amarasinghe & Williams (2007)
Casca de coco (BCA1c)	5,5	62,5	Souza Neto et al.(2011)
FDB	5,5	24,45	Presente Estudo
FDA	5,5	11,12	Presente Estudo

4.3.1.2. Estudo de adsorção do íon Pb(II)

As curvas apresentadas na Figura 10 mostram o comportamento do íon Pb(II) frente a forragem da vagem da FDB e da FBA em sistemas monoelementares. Os parâmetros obtidos, a partir dos modelos Langmuir e Freundlich, estão apresentados na Tabela 3.

Analisando as curvas experimentais e as teóricas, notamos uma melhor correlação com o modelo de Langmuir, com correlação linear (R^2) em torno de 0,98, modelo que caracteriza adsorção predominantemente homogênea. Observando também os valores das capacidades máximas de adsorção do íon Pb(II), obtida a partir da equação de Langmuir, 68,49 mg.g⁻¹ e 35,34 mg.g⁻¹(Tabela 3), utilizando a FDB e a FDA respectivamente, concluímos que a alcalinização da Fava d'anta diminui sua capacidade de adsorção de Pb(II)

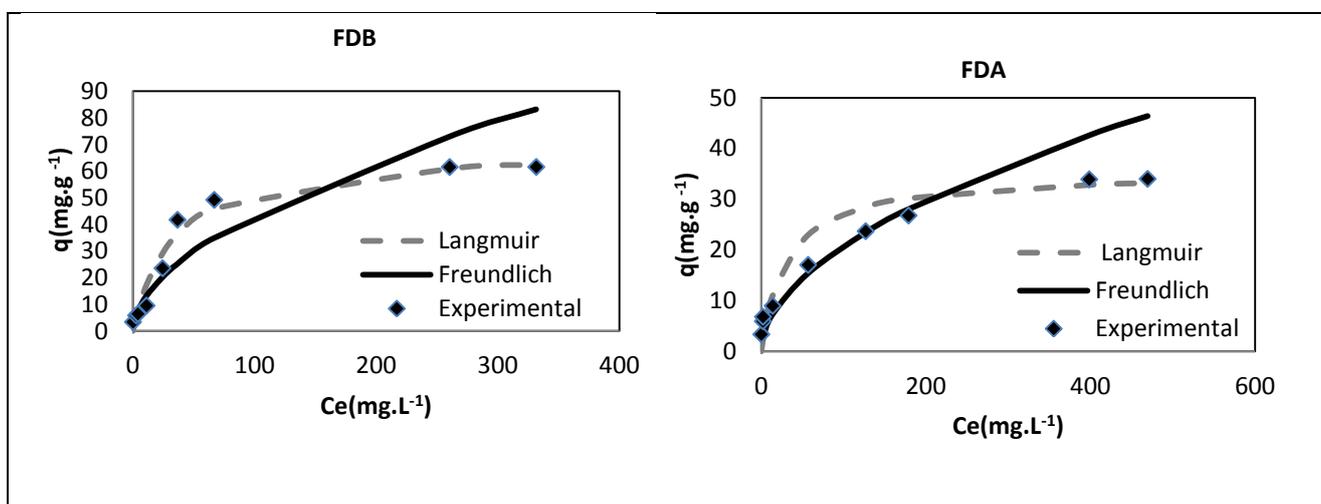
em torno de 52%, fato ocasionado pela diminuição na disponibilidade de sítios ativos do adsorvente quando alcalinizado.

A Tabela 3 mostra a faixa de valores do fator de separação R_L em função da concentração inicial. Na FDB o valor de R_L variou de 0,091 a 0,999 e na FDA o valor de R_L variou de 0,061 a 0,999 apresentando, portanto, o fator de separação dentro da faixa em que o processo de adsorção é favorável.

Embora a adsorção não tenha se adequado bem ao modelo de Freundlich, o parâmetro de equilíbrio n foi verificado para fins de avaliação sobre a viabilidade do processo. Observando o parâmetro n na FDB (1,844) e na FDA (1,919), notamos que o processo de adsorção do metal sobre os adsorventes ocorre de forma satisfatória uma vez que quando o valor de n estiver entre 1 e 10 sugere uma adsorção favorável dos íons sobre a superfície do adsorvente e indica presença de sítios altamente energéticos (MOHAPATRA *et al.*, 2009; WITEK; KROWIAK *et al.*, 2011).

Esse modelo sugere que há uma boa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. Na Tabela 3 observamos que a alcalinização da fava d'anta diminui tanto o valor do K_F quanto o valor de $1/n$. Analisando a equação de Freundlich (Equação 14), verifica-se que a diminuição de K_F e de $1/n$ resultam na diminuição da capacidade de adsorção do adsorvente para o íon Pb(II).

Figura 10 – Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Pb(II) na forragem da vagem da FDB e FDA e Curvas teóricas a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, empregando regressão linear.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 3 – Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Pb(II) usando o método linear. Unidades das constantes: q_{\max} (mg.g⁻¹), K_L (L.mg⁻¹), K_F (mg^{1-(1/n)}.L^{1/n}.g⁻¹).

Adsorvente	Langmuir				Freundlich			
	q_{\max}	K_L	R^2	Faixa de R_L	K_F	R^2	n	1/n
FDB	68,49	0,030	0,978	0,999-0,091	3,574	0,908	1,844	0,542
FDA	35,34	0,033	0,981	0,999-0,061	1,880	0,936	1,919	0,521

Fonte: Autor, 2018.

Tabela 4 - Comparação das capacidades máximas de adsorção do íon Pb(II), utilizando o modelo de Langmuir, neste trabalho com outros autores reportados na literatura.

Adsorvente	pH	q_{\max} (mg.g ⁻¹)	Referências
Torta de moringa	6,0	12,24	Meneghel (2012)
Fibras de tururi	5,5	346,30	Melo et al. 2014
Palha de arroz	6	23,35	Soetaredjo et al.,2013
Resíduos de repolho	5,5	60,57	Hossain et al.,2014
FDB	5,5	68,49	Presente Estudo
FDA	5,5	35,34	Presente Estudo

4.3.2. Sistemas multielementares

O estudo foi executado para se avaliar o efeito causado pela competição dos íons Cu(II) e Pb(II) pelos sítios de adsorção na fava d'anta. Para isso foram realizados ensaios com soluções contendo os dois íons com concentrações aproximadas. Com tal estudo pretendemos mostrar se os adsorventes utilizados apresentam ou não uma seletividade específica por algum dos dois íons metálicos estudados. Diante disso, foi feita a verificação, para cada íon metálico individualmente, para avaliarmos se houve ou não um aumento da capacidade de adsorção, quando comparado aos sistemas monoelementares referidos anteriormente.

Em geral, os sistemas reais envolvem a presença simultânea de vários adsorvatos em águas residuais, havendo uma competição desses pelos sítios de adsorção. Assim, o estudo de

modelos de equilíbrio multielementares é essencial para compreender o sistema real, contudo esses geralmente são negligenciados (FEBRIANTO, *et al.*, 2009).

As curvas experimentais e teóricas estão mostradas nas Figuras 11 e 12. Os parâmetros obtidos pelo modelo de Langmuir para os sistemas lineares estão apresentados nas Tabelas 5 e 6.

Notamos pelos dados das Tabelas 5 e 6 que em sistemas multielementares houve redução na adsorção de cada um dos íons em relação aos sistemas monoelementares, devido a competição destes íons pelos sítios ativos disponíveis. Notou-se também uma maior seletividade dos sítios de adsorção pelo íon Pb(II). Empregando a regressão linear no modelo de Langmuir as capacidades máximas de adsorção (q_{max}) e as constantes de Langmuir (K_L) na FDB foram respectivamente de 11,34 mg.g⁻¹ e 0,256 L.mg⁻¹ para o íon Cu(II) e de 16,92mg.g⁻¹ e 0,344L.mg⁻¹ para o íon Pb(II). Utilizando-se como adsorvente a FDA as capacidades máximas de adsorção e as constantes de Langmuir (K_L) foram respectivamente de 6,55 mg.g⁻¹ e 0,264 L.mg⁻¹ para o íon Cu(II) e 7,67 mg.g⁻¹ e 0,195 L.mg⁻¹ para o íon Pb(II). Com a alcalinização da fava d'anta obteve-se uma redução na adsorção em torno de 58% para o íon Cu(II) e em torno de 45% para o íon Pb(II), devido a redução na disponibilidade do número de sítios de adsorção .

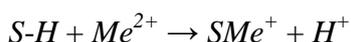
A adsorção de íons em sistemas multielementares pode ser analisada levando em consideração o efeito de interação iônica. O efeito da interação iônica no processo de adsorção de um sistema multielementar pode ser representado pela razão da capacidade de adsorção de cada metal na presença de outros íons (q_{mi}) pela capacidade do mesmo metal quando este está sozinho na solução, q , de tal forma que (MOHAN; CHANDER, 2001):

- quando $q_{mi}/q > 1$ a adsorção é promovida pela presença de outros íons metálicos;
- quando $q_{mi}/q = 1$ não existe interação observável;
- quando $q_{mi}/q < 1$ a adsorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos.

Nas Tabelas 5 e 6, o efeito da interação iônica no processo de adsorção de um sistema multielementar, representado pela razão: q_{mi}/q , todos os valores obtidos foram menores que 1, nota-se assim, que a adsorção do íon Cu(II) sobre FDB suprimida pela presença do íon Pb(II) e a adsorção do íon Pb(II) é suprimida pela presença do íon Cu(II), pela competição

pelos sítios ativos pelas duas espécies de íons, porém há uma maior preferência dos sítios ativos pelo íon Pb(II), fato evidenciado pelas capacidades máximas de adsorção superiores as do Cu(II). Na FDA ocorre fato semelhante, porém as capacidades máximas de adsorção são menores que na FDB devido a diminuição na disponibilidade dos sítios ativos durante o processo de alcalinização da vagem da fava d'anta.

Este fato explica-se pela maior afinidade do adsorvente pelos íons Pb(II) que Cu(II), fazendo com que a presença de íons Cu(II) contribua negativamente na capacidade de adsorção. Uma possível explicação para uma maior adsorção de Pb(II) que Cu(II) pode ser encontrada fazendo uma analogia entre a reação de hidrólise de um metal em solução e a reação entre metais e sítios protonados do adsorvente (BENEDETTI, *et al.*, 1996). Neste caso, supondo-se um mecanismo de troca iônica, um íon de hidrogênio é retirado e trocado na solução, em ambas as reações:



Onde *Me* é o metal pesado e *S-H* o sítio ativo na forma protonada.

De acordo com esta hipótese, se um metal é mais ácido ele reagiria mais facilmente com o sítio protonado comparado ao metal menos ácido. Para Misono (1967) *et al.*, a acidez de Lewis segue a sequência Pb(3,58) > Cu(2,89). Para Baes e Mesmer (1976) as constantes de hidrólise (K_h) seguem a ordem Pb ($\log K_h = -7,8$) > Cu ($\log K_h = -8,0$). Considerando as referidas constantes de hidrólise dos íons Cu(II) e Pb(II), pode-se observar a mesma ordem nos efeitos de interação para os sistemas binários aqui estudados. Em um sistema binário o íon Pb(II), mais ácido, é provavelmente menos afetado pela presença do outro íon Cu(II), menos ácido, influenciando mais fortemente as propriedades de adsorção.

Diante disso, muitos são os fatores que podem sugerir a afinidade de um metal a outro em sistema multielementar. Os principais são eletronegatividade, raio hidratado, constante de hidrólise e relação carga raio. Contudo, em muitas vezes o comportamento do sistema não segue o esperado baseando-se nas propriedades somente dos metais. As características dos adsorventes também devem ser avaliadas como a quantidade de sítios básicos e ácidos, tipos de sítios, capacidade de troca bem como a distribuição destes sítios de ligação. De acordo com Srivastava *et al.* (2006), esses resultados podem implicar que existe uma variedade de sítios adsorventes que exibem uma afinidade específica parcial por certos íons metálicos. Ainda

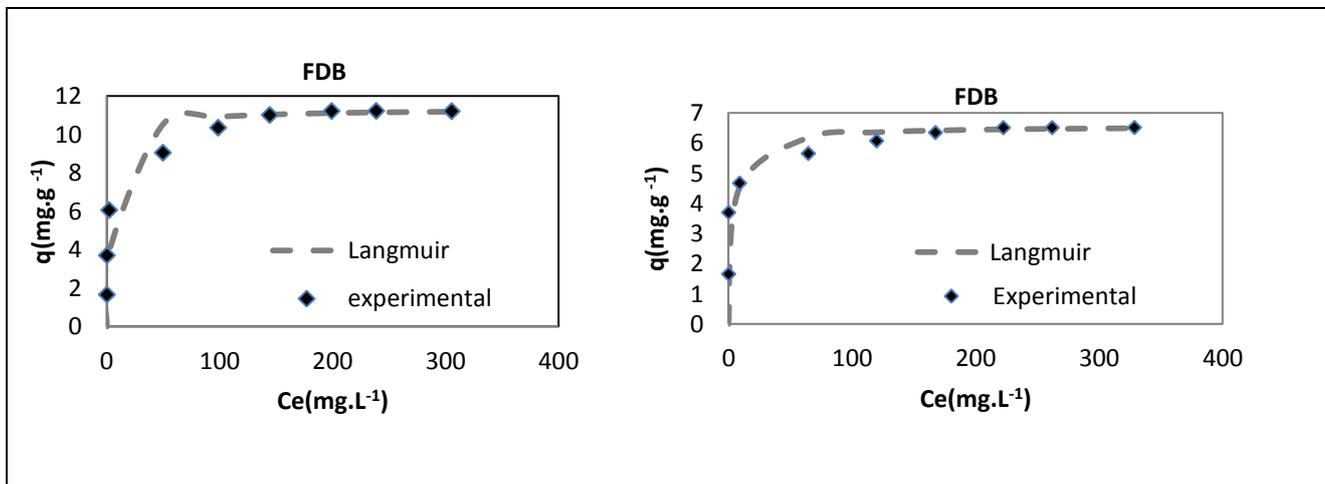
segundo Ramos *et al.* (2015), essas interações específicas estão relacionadas aos comportamentos dos íons metálicos como ácidos intermediários de Lewis e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente como bases de Lewis, o que favorece essa interação.

Assim, dependendo da fonte adsorvente utilizada podem variar de acordo com a composição da parede celular de cada biomassa, resultando em marcadamente diferentes afinidades de ligação para os íons metálicos (KOTRBA *et al.*, 2011; PARK *et al.*, 2016).

Park *et al.* (2016), estudando a adsorção de íons metálicos utilizando palha de gergelim reportaram que a capacidade em sistema monoelementar seguiu a seguinte ordem em mg g^{-1} : Pb (102) > Cd(86) > Cr(65) > Cu (55) > Zn (34) e em sistema multielementar a ordem: Pb (88) > Cu (40) > Cr (21) > Zn (7) > Cd (5).

4.3.2.1. Estudo de adsorção do íon Cu(II)

Figura11 – Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Cu(II) na forragem da vagem da FDB e FDA e Curva teórica a partir do modelo de Langmuir em sistema multielementar.



Fonte: Autor, 2018.

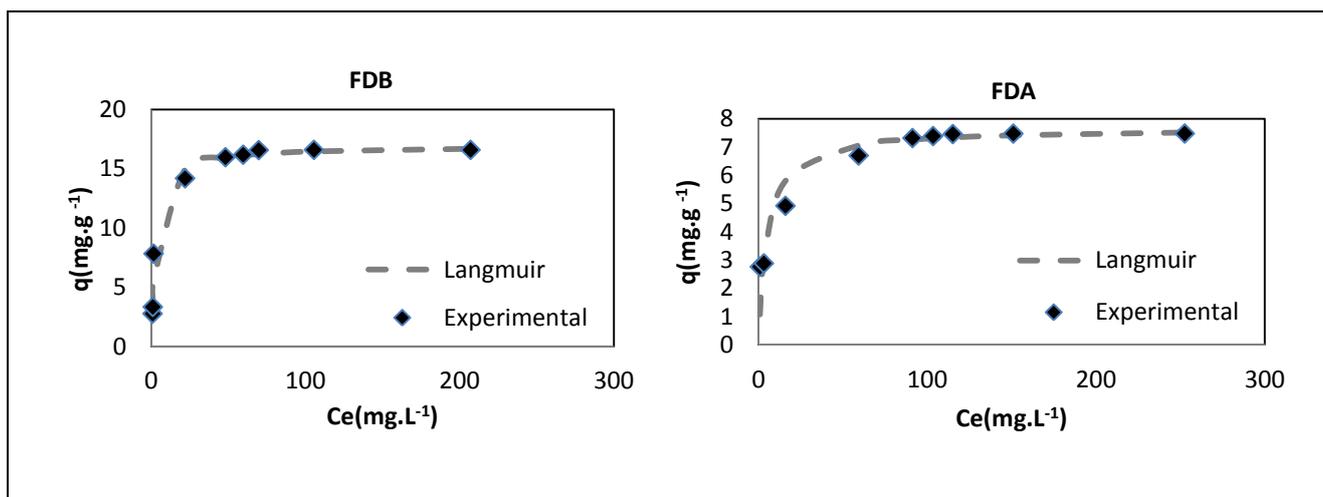
Tabela 5 – Parâmetros do modelo de Langmuir para adsorção do íon Cu(II) em sistema multielementar. Unidades das constantes: q_{\max} (mg.g⁻¹), K_L (L.mg⁻¹).

Adsorvente	Langmuir				
	q_{\exp}	q_{\max}	K_L	R^2	q_{mix}/q
FDB	11,22	11,34	0,256	0,999	0,463
FDA	6,52	6,55	0,264	0,999	0,589

Fonte: Autor, 2018.

4.3.2.2. Estudo de adsorção do íon Pb(II)

Figura 12 – Resultados experimentais do equilíbrio de adsorção do íon Pb(II) na forragem da vagem da FDB e na FDA e Curva teórica a partir do modelo de Langmuir em sistema multielementar.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 6 – Parâmetros do modelo de Langmuir para adsorção do íon Pb(II) em sistema multielementar. Unidades das constantes: q_{\max} (mg.g⁻¹), K_L (L.mg⁻¹).

Adsorvente	Langmuir				
	q_{\exp}	q_{\max}	K_L	R^2	q_{mix}/q
FDB	16,600	16,92	0,344	0,999	0,088
FDA	7,478	7,67	0,195	0,999	0,128

Fonte: Autor, 2018.

4.4. Estudo cinético

O estudo da cinética foi executado com a finalidade de se verificar os tempos mínimos exigidos para cada equilíbrio. Os resultados experimentais foram confrontados com os modelos de Pseudo-segunda ordem ou modelo de Ho (HO; MCKAY, 1999) e equação de Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934 *apud* McLINTOCK, 1970). Os mecanismos foram estudados a partir do modelo de Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963).

Os dados experimentais e teóricos estão apresentados separadamente para cada íon metálico. Os dados das Tabelas 7 e 9 mostram os parâmetros cinéticos para os equilíbrios dos íons Cu(II) e Pb(II) na forragem da vagem da fava d'anta bruta (FDB) e da fava d'anta alcalinizada (FDA), estudadas a partir dos modelos de Ho e de Elovich.

Observa-se pelos resultados obtidos que para todos os equilíbrios estudados o modelo de Ho apresentou as melhores correlações (R^2) com os dados experimentais. Observa-se que as capacidades de adsorção experimentais do íon Cu(II) na FDB e na FDA foram $14,11 \text{ mg.g}^{-1}$ e $12,60 \text{ mg.g}^{-1}$ (Tabela 7), respectivamente, utilizando-se solução sintética de concentração de 100 mg.L^{-1} para cada metal em sistemas monoelementares. As capacidades de adsorção experimentais do íon Pb(II) na FDB e FDA foram $18,27 \text{ mg.g}^{-1}$ e $11,54 \text{ mg.g}^{-1}$ (Tabela 9), respectivamente, utilizando-se concentrações de 100 mg.L^{-1} para cada metal em sistemas monoelementares. Os valores de K_2 no modelo de Ho foram muito próximos para todos os equilíbrios. Esta proximidade nos valores está de acordo com os tempos de equilíbrio que ficaram também muito próximos, cerca 30 minutos. Os valores de (α) - taxa de adsorção inicial - foram altos para o íon Pb(II) em relação ao íon Cu(II) na FDB e na FDA.

Para a obtenção de informações sobre os mecanismos que governam a cinética de adsorção, confrontou-se os dados experimentais com os modelos de difusão intra-partícula proposto por Weber-Morris.

As curvas teóricas obtidas a partir do modelo de difusão proposta por Weber-Morris foram plotados juntas com as curvas experimentais nas Figuras 14 e 17. Os gráficos mostram que houve uma boa concordância entre os dados teóricos e experimentais indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção.

Segundo modelo de Weber e Morris 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_d ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$). 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 (Figuras 15 e 18). O equilíbrio é alcançado quando $q(\text{mg.g}^{-1})$ não sofre mudanças com o passar do tempo e se observa uma linha horizontal. O modelo de Weber-Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual à zero (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 mg.g^{-1} (NETO *et al.*, 2013).

Através dos dados obtidos para os mecanismos de difusão na FDB e FDA de acordo com as Tabelas 8 e 10, observa-se que as espessuras dos filmes formados na etapa 1 foram: $\text{Pb(II)}_{(\text{FDB})} < \text{Cu(II)}_{(\text{FDB})} < \text{Cu(II)}_{(\text{FDA})} < \text{Pb(II)}_{(\text{FDA})}$. Enquanto os valores Capacidade de adsorção nestes processos foram: $\text{Pb(II)}_{(\text{FDB})} > \text{Cu(II)}_{(\text{FDB})} > \text{Cu(II)}_{(\text{FDA})} > \text{Pb(II)}_{(\text{FDA})}$, ou seja quanto menor a espessura do filme maior a capacidade de adsorção da fava d'anta.

PAVASANT *et al.*, (2006), estudando os mecanismos de difusão pela modelo de Weber-Morris dos íons Cu(II) e Pb(II) em macroalgas marinhas mostram uma tendência para a espessura do filme formado em torno das partículas do adsorvente na seguinte ordem $\text{Pb} < \text{Cu}$.

4.4.1. Estudo cinético para o íon Cu(II)

4.4.1.1 Aplicação dos modelos cinéticos na adsorção do íon Cu(II)

No estudo cinético aplicou-se a forma linearizada das equações para os modelos de Ho e Elovich. Os dados dos modelos de Ho e Elovich e a comparação dos dados experimentais com os dados teóricos são mostrados na Figura 13 e a Tabela 7.

Nota-se, a priori, que os modelos teóricos apresentam uma boa correlação com os dados experimentais para o íon Cu(II) , tanto nos experimentos com a FDB quanto com FDA, verificando-se um tempo de equilíbrio em torno de 30min com capacidades de adsorção experimentais no equilíbrio de $14,11 \text{ mg.g}^{-1}$ e de $12,60 \text{ mg.g}^{-1}$ (Tabela 7), para FDB e FDA, respectivamente, em solução sintética de 100 mg.L^{-1} do íon Cu(II) , nos levando a inferir que

a alcalinização da fava d'anta reduziu a capacidade de adsorção do íon Cu(II) devido a redução na disponibilidade dos sítios ativos de adsorção.

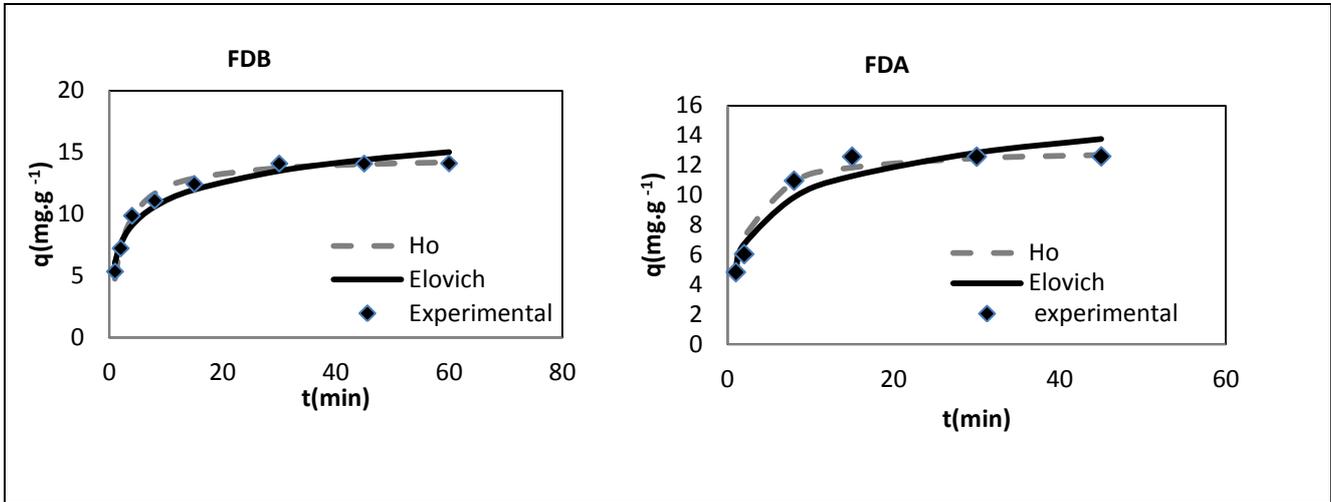
Através dos resultados encontrados, percebe-se que a melhor correlação foi obtida para o modelo de pseudo-segunda ordem, com um coeficiente de correlação r^2 de 0,999 e, diante disso, obtendo os valores calculados próximos aos experimentais. Os processos de adsorção que seguem o modelo de pseudo-segunda ordem apresentam como característica a quimissorção como etapa limitante (NETO, 2012).

A equação de Elovich também é empregada para verificar se a cinética de adsorção envolve uma quimissorção, conforme Ho e Mckay (2004). A boa concordância dos dados teóricos da equação de Elovich com os dados experimentais asseguram a hipótese de que o processo envolve uma quimissorção no estudo de equilíbrio dos adsorventes FDB e FDA para a adsorção do íon Cu(II) em solução sintética.

Os valores dos parâmetros obtidos pela equação de Elovich para adsorção do íon Cu(II) confirmam a boa afinidade que o adsorvente tem pelo metal estudado. Quando se observa os, relativamente, elevados valores para (α) percebe-se que a fava d'anta interage com os íons metálicos e seus complexos de forma bastante efetiva. Os pequenos valores de (β) indicam uma estabilidade das ligações entre o adsorvente e os metais. Estes dados são típicos de processos de quimissorção.

Muitos trabalhos reportaram que a cinética de adsorção entre íons metálicos e diversos materiais, tais como cana-de-açúcar carboxilada, esponja funcionalizada, fibras de tururi, casca de coco entre outros seguem o modelo de pseudo-segunda ordem. Os autores relataram que estes resultados indicaram que a adsorção entre esses íons e os adsorventes estudados estava relacionada com a transferência de elétrons ou troca iônica caracterizando uma reação química (SETYONO E VALIYAVEETIL, 2016; RAMOS *et al.*, 2015; MELO *et al.*, 2014, SOUSA *et al.*, 2007).

Figura13 – Curvas experimentais de equilíbrio cinético e teóricas a partir dos modelos de Ho e Elovich do estudo cinético de adsorção do íon Cu(II) sobre a forragem da vagem da FDB e FDA em solução sintética de 100 mg.L⁻¹.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 7 – Parâmetros dos modelos cinéticos de Ho e Elovich para adsorção do íon Cu(II) , sobre a forragem da vagem da FDB e FDA, usando o método linear. Unidades das constantes: q(mg.g⁻¹), K₂(g/mg.min), α (mg.g⁻¹.min⁻¹), β (mg.g⁻¹)

Adsorvente	Ho				Elovich			
	q _{exp}	q _{calc}	K ₂	R ²	q _{calc}	α	β	R ²
FDB	14,11	14,68	0,033	0,999	15,04	7,137	0,455	0,96
FDA	12,60	13,17	0,046	0,999	13,77	4,263	0,441	0,92

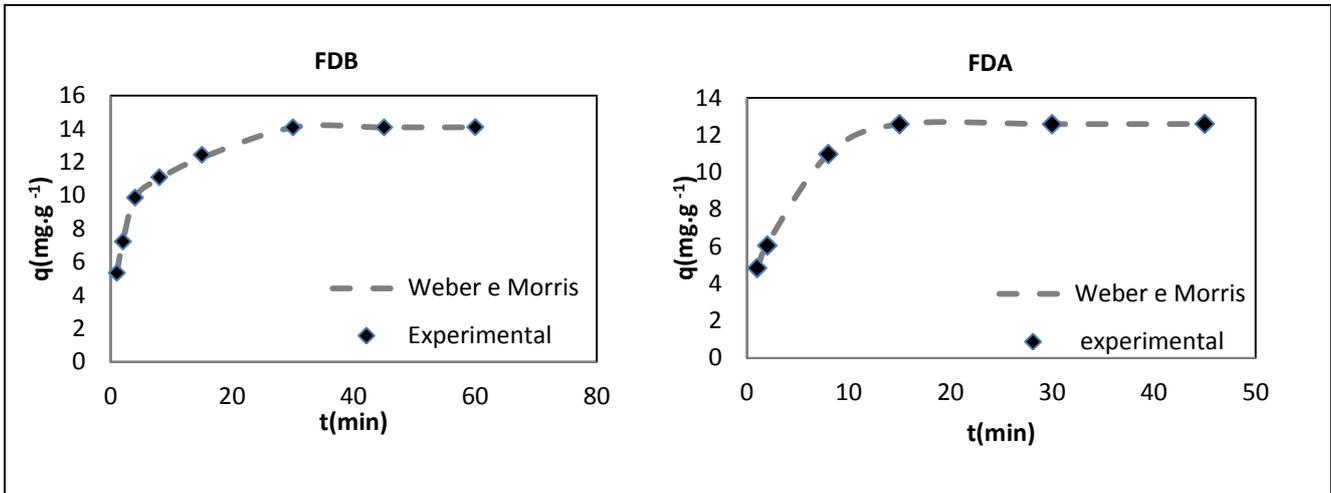
Fonte: Autor, 2018.

4.4.1.2. Aplicação do modelo de difusão de Weber e Morris na adsorção do íon Cu (II)

Para se obter informações sobre os mecanismos da cinética de adsorção, os resultados cinéticos experimentais foram aplicados ao modelo de difusão proposto por Weber-Morris.

A Figura 14 mostra o modelo de difusão proposta por Weber-Morris. O gráfico mostra que a há uma boa concordância entres os dados teóricos e experimentais indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção.

Figura 14- Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris aplicado a adsorção do íon Cu(II) sobre a forragem da FDB e FDA em soluções sintética de 100 mg.L⁻¹.



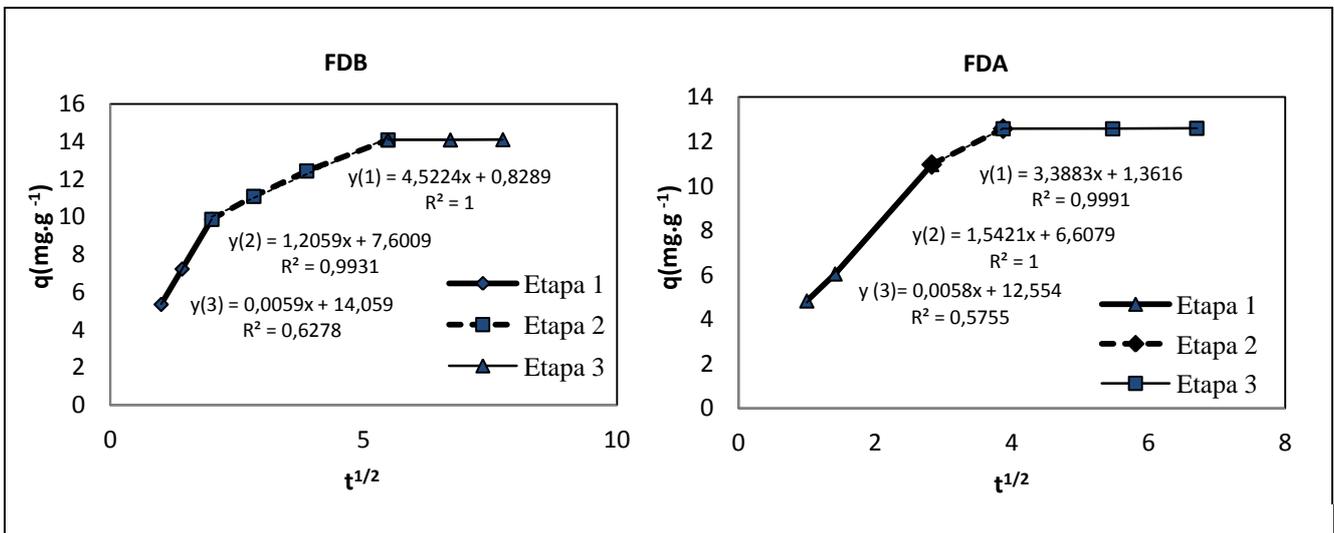
Fonte: Autor, 2018.

A Figura 15 e a tabela 8 mostram as etapas envolvidas na adsorção do íon Cu(II) e os valores dos parâmetros para as etapas 1 e 2 do adsorvente FDB. Verifica-se que para o intervalo de tempo de 1 - 4 minutos predominou a difusão intrafilme, pois na etapa 1 observa-se que o coeficiente linear é diferente de zero, sugerindo que a etapa que controla a adsorção é uma difusão intrafilme com uma espessura de filme igual a aproximadamente $0,83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. A constante de difusão para essa etapa é de $Kd_1 = 4,52 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$. Na etapa 2, intervalo de 4-30 minutos, observa-se uma redução na constante de difusão cujo valor encontrado foi de $Kd_2 = 1,21 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ e que a difusão intrafilme possui uma espessura de $7,60 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Este efeito indica a diminuição da difusão até o sistema alcançar o equilíbrio na etapa 3, intervalo de 30-60 minutos. É considerável também observarmos que o valor do coeficiente de difusão na etapa 1 ($D_1=1,94\times 10^{-4}$), diminui na etapa 2 ($D_2=1,38\times 10^{-5}$), essa taxa de difusão é menor no estágio posterior principalmente pela diminuição na disponibilidade dos sítios ativos de adsorção (SUN, 2003).

Enquanto que nas etapas iniciais a difusão intrafilme é predominante nas etapas subsequentes, depois de determinados tempos de contato, a difusão intrapartícula começa a concorrer. Observamos comportamento semelhante na FDA, porém é notável observarmos que o valor de Kd_1 na FDA é bem inferior ao valor de Kd_1 na FDB na etapa 1, o que justifica a menor adsorção do íon Cu(II) na FDA.

Rocha *et al.*, (2012) estudaram o processo de adsorção do corante cinza reativo BF-2R, utilizando mesocarpo de coco verde, e utilizaram o modelo cinético de Weber e Morris, a fim de se determinar qual etapa limita a adsorção. O modelo cinético foi tratado para determinar se a taxa de difusão intrapartícula é limitante e encontrar o parâmetro para difusão intrapartícula, k_d , o qual foi de $0,5447 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$. O valor de C foi de $16,52 \text{ mg g}^{-1}$, diferente de zero, o que indicou que a reta do gráfico qt versus $t^{1/2}$ não passou pela origem para o sistema em estudo. Portanto, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade e, no processo de transferência de massa, outros mecanismos devem atuar simultaneamente no controle do processo de adsorção.

Figura 15 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção do Cu(II) sobre a forragem da vagem da FDB e FDA, em solução sintética de 100 mg.L^{-1} .



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 8 – Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Weber-Morris no processo de adsorção do íon Cu(II) na forragem da vagem da FDB e FDA, em solução sintética de 100 mg.L^{-1} .

Weber e Morris	Parâmetro	FDB	FDA
	$Kd_1(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	4,522	3,388
	$C_1(\text{mg.g}^{-1})$	0,829	1,362
	$D_1(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$1,94 \times 10^{-4}$	$8,77 \times 10^{-5}$
	R_1	0,999	0,999
	$Kd_2(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	1,206	1,542
	$C_2(\text{mg.g}^{-1})$	7,601	6,6079
	$D_2(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	$1,38 \times 10^{-5}$	$1,82 \times 10^{-5}$
	R_2	0,993	1,000

Fonte: Autor, 2018.

4.4.2. Estudo cinético para o íon Pb(II)

4.4.2.1. Aplicação dos modelos cinéticos na adsorção do íon Pb(II)

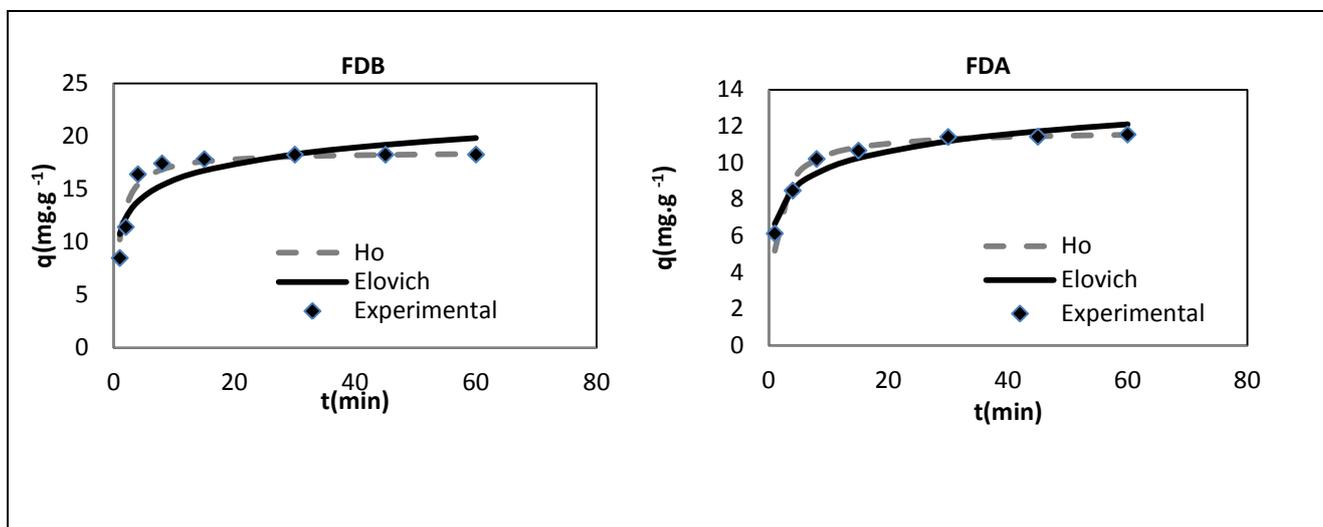
As curvas com os resultados experimentais e teóricos para o estudo de equilíbrio cinético para a adsorção do íon Pb(II) na FDB e FDA estão mostradas na Figura 16 na Tabela 9. Nesse estudo cinético aplicou-se a forma linearizada das equações para os modelos de Ho e Elovich e os dados experimentais foram comparados com os dados teóricos.

Observa-se que os modelos teóricos apresentam uma boa correlação com os dados experimentais para o íon Pb(II), tanto nos experimentos com a FDB quanto com FDA, verificando-se um tempo de equilíbrio em torno de 30min com capacidades experimentais de adsorção no equilíbrio de 18,27 mg.g⁻¹ e 11,54 mg.g⁻¹ (tabela 9), para a FDB e a FDA, respectivamente, em solução sintética de 100 mg.L⁻¹ do íon Pb(II), nos levando a inferir que a alcalinização da fava d'anta reduz sua capacidade de adsorção do íon Pb(II), devido a redução na disponibilidade dos sítios de adsorção.

Nos resultados obtidos, percebe-se uma eficiente correlação para o modelo de pseudo-segunda ordem, com um coeficiente de correlação r^2 de 0,999 e a boa concordância dos dados teóricos do modelo de Elovich com os dados experimentais asseguram a hipótese baseada na suposição de que o passo limitante do processo seja uma quimissorção envolvendo forças de valência compartilhando ou trocando elétrons entre o metal e o adsorvente (FENG *et al.*, 2011).

Na Tabela 9, observa-se que valores dos parâmetros obtidos pela equação de Elovich para adsorção do íon Pb(II) confirmam a boa afinidade que o adsorvente tem pelo metal estudado. Quando se observam elevados valores para alfa percebe-se que a fava d'anta interage quimicamente com os íons metálicos e seus complexos de forma bastante efetiva. Os pequenos valores de (β) indicam uma estabilidade das ligações entre o adsorvente e os metais, dados notadamente típicos de processos de quimissorção.

Figura 16 – Curvas experimentais e os modelos de Ho e Elovich no estudo cinético de adsorção do íon Pb(II) sobre a forragem da vagem da FDB e FDA, em solução sintética de 100 mg.L⁻¹.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 9 – Parâmetros dos modelos cinéticos de Ho e Elovich para adsorção do íon Pb(II) sobre a forragem da vagem da FDB e FDA, usando o método linear. Unidades das constantes: q (mg.g⁻¹), K_2 (g/mg.min), α (mg.g⁻¹.min⁻¹), β (mg.g⁻¹).

Adsorvente	Ho				Elovich			
	q_{exp}	q_{calc}	K_2	R^2	q_{calc}	α	β	R^2
FDB	18,27	18,59	0,066	0,999	19,83	57,594	0,451	0,783
FDA	11,54	11,78	0,067	0,999	12,10	110,621	0,751	0,937

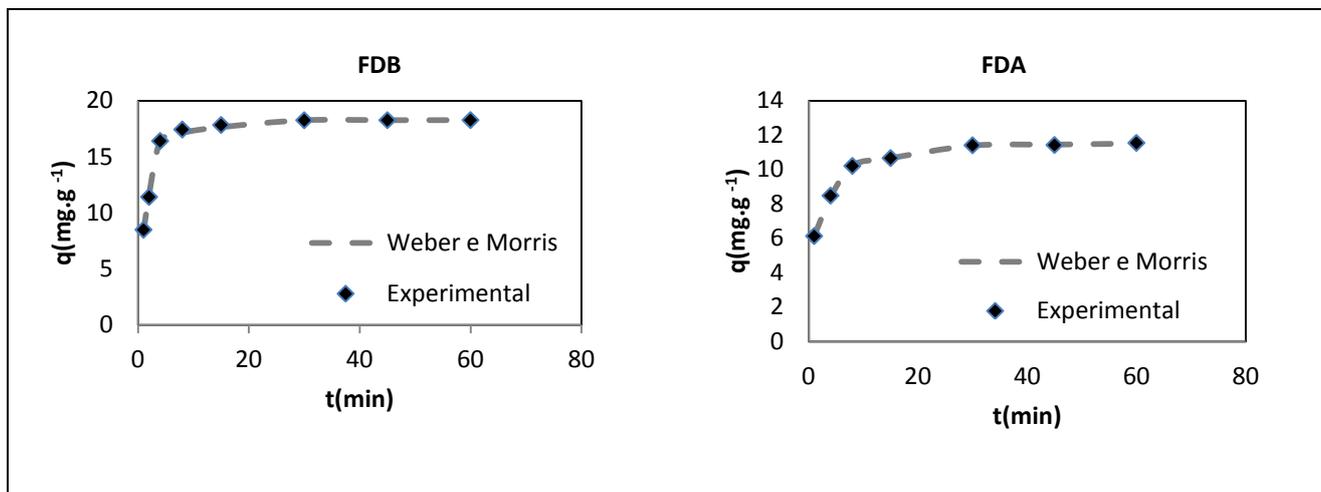
Fonte: Autor, 2018.

4.4.2.2. Aplicação do modelo de difusão de Weber e Morris na adsorção do íon Pb(II)

Para se obter informações sobre os mecanismos da cinética de adsorção do íon Pb(II), os resultados cinéticos experimentais foram aplicados ao modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber-Morris.

A Figura 17 mostra o modelo de difusão proposta por Weber-Morris. O gráfico mostra que há uma boa concordância entre os dados teóricos e experimentais indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção do íon Pb(II).

Figura 17- Modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris aplicado a adsorção do íon Pb(II) em soluções sintética de 100mg.L^{-1} sobre a forragem da vagem da FDB e FDA.



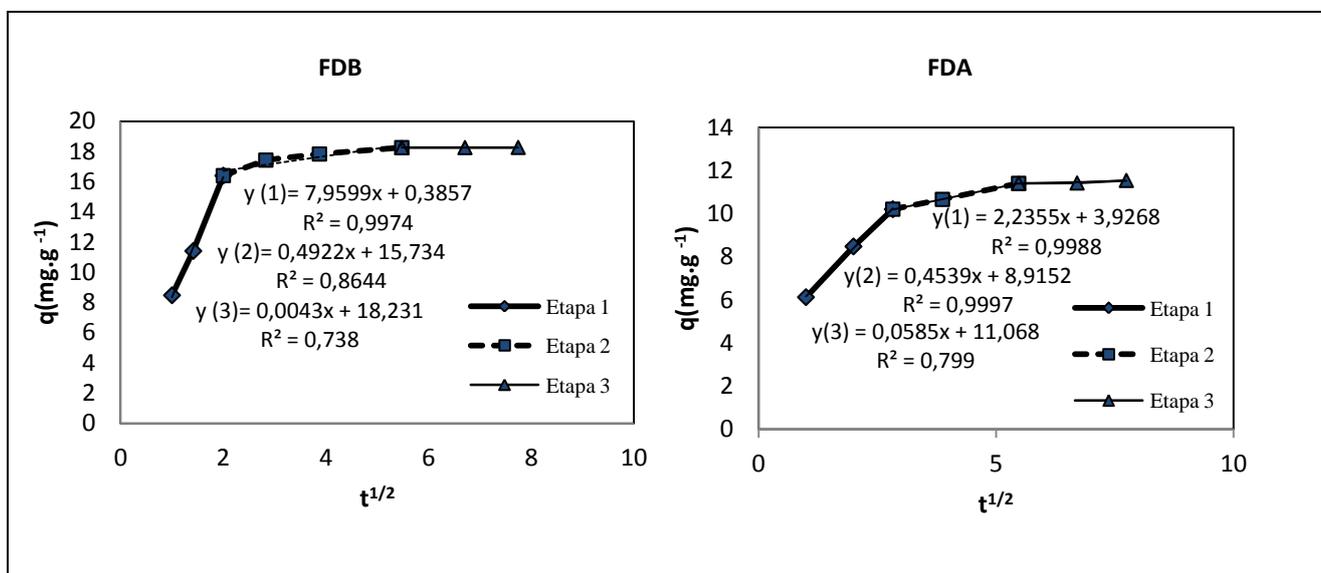
Fonte: Autor, 2018.

A Figura 18 e a Tabela 10 mostram as etapas envolvidas na adsorção do íon Pb(II) e os valores dos parâmetros para as etapas 1 e 2 do adsorvente FDB. Verifica-se que na etapa 1, para o intervalo de tempo de 1 - 4 minutos, predominou a difusão intrafilme, pois na etapa 1 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 $0,39\text{ mg.g}^{-1}$. A constante de difusão para essa etapa é de $Kd_1 = 7,96\text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$. Na etapa 2, de 4 - 30 minutos, observa-se uma redução na constante de difusão cujo valor encontrado foi de $Kd_2 = 0,49\text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ e que a difusão tem uma espessura de filme de $15,73\text{ mg.g}^{-1}$. Este efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio na etapa 3, de 30 - 60 minutos. É considerável também observarmos que o valor do coeficiente de difusão na etapa 1 ($D_1=9,63 \times 10^{-4}$) diminui na etapa 2 ($D_2=3,68 \times 10^{-6}$), devido a termos mecanismos distintos em cada etapa. Notamos, portanto que enquanto nas etapas iniciais a difusão intrafilme é predominante, nas etapas subsequentes, depois de determinados tempos de contato, a difusão intrapartícula começa a concorrer. Observamos comportamento semelhante na FDA, porém é notável observarmos que o valor de Kd_1 na FDA é bem inferior ao valor de Kd_1 na FDB na etapa 1, o que justifica a menor adsorção do Pb(II) da FDA.

De acordo com Melo *et al.* (2014), a adsorção entre materiais lignocelulósicos e metais envolvem processos de coordenação do íon metálico pelos oxigênios e outros sítios presentes na superfície do metal. Ainda segundo o autor, a cinética de adsorção é inicialmente rápida, pois o processo de adsorção se dá predominantemente no filme líquido externo,

seguida então de uma etapa mais lenta nos poros do material. Rápidas cinéticas de adsorção indicam que o processo é controlado por interações químicas ao invés da difusão.

Figura 18 – Modelo de difusão intrapartícula de Weber e Morris aplicado a adsorção do íon Pb(II) em solução sintética de 100 mg.L⁻¹ sobre a forragem da vagem da FDB e FDA.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 10 – Parâmetros dos mecanismos de difusão a partir dos modelos de Weber-Morris no processo de adsorção do íon Pb(II) na forragem da vagem da FDB e FDA em solução sintética de 100 mg.L⁻¹.

Weber e Morris	Parâmetro	FDB	FDA
	Kd ₁ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	7,960	2,236
	C ₁ (mg.g ⁻¹)	0,3857	3,927
	D ₁ (cm ² .min ⁻¹)	9,63x10 ⁻⁴	3,0x10 ⁻⁵
	R ₁	0,997	0,999
	Kd ₂ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,492	0,454
	C ₂ (mg.g ⁻¹)	15,734	8,915
	D ₂ (cm ² .min ⁻¹)	3,68x10 ⁻⁶	1,3x10 ⁻⁶
	R ₂	0,8644	0,999

Fonte: Autor, 2018.

4.5 Estudo de coluna de leito fixo

4.5.1 Caracterização do leito fixo de adsorção

Para estudo da adsorção em leito fixo das soluções sintéticas dos íons Cu(II) e Pb(II) usando como adsorvente a FDB em sistemas monoelementares, foi feita uma caracterização física do leito. Os resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11- Parâmetros físicos do adsorvente (FDB) empregado no estudo de adsorção em coluna de leito fixo.

Parâmetro	Cu(II)	Pb(II)
Altura da coluna (cm)	3,6	3,6
Diâmetro da coluna(cm)	1,8	1,8
Volume da coluna vazia(mL)	76,3	76,3
Massa do adsorvente na coluna(g)	5,0	5,0
Granulometria(mesh)	42	42
Fluxo da solução(mL.min ⁻¹)	5	5
Concentração afluyente (C ₀) (mg. L ⁻¹)	107,1	67,9

Fonte: Autor, 2018.

4.5.2 Parâmetros operacionais da coluna

4.5.2.1 Volumes de ruptura e de exaustão

Na Tabela 12 estão listados os volumes de ruptura e exaustão para cada adsorvente numa vazão de 5 mL.min⁻¹. Percebe-se através dos dados da tabela que o íon Pb(II) tem maior volume de ruptura a 5%(Ce/Co) e um maior volume de exaustão 90%(Ce/Co) em relação ao íon Cu(II). Na adsorção do íon Pb(II), a curva de ruptura é mais deslocada para a direita(Figura 20) , indicando um melhor desempenho nos estágios iniciais, um maior volume tratado até o ponto de exaustão e conseqüentemente melhor desempenho operacional, quando comparada a adsorção na coluna utilizando o íon Cu(II). Esse efeito pode ser atribuído a maior afinidade dos sítios ativos da FDB pelo íon Pb(II).

Tabela 12 - Dados operacionais de volumes da coluna de leito fixo

Parâmetros operacionais	Cu(II)	Pb(II)
Fluxo da solução(mL.min ⁻¹)	5	5
V _x (mL)(exaustão)(Ce/Co = 0,90)	380	770
V _b (mL)(ruptura)(Ce/Co = 0,05)	90	190

Fonte: Autor, 2018.

4.5.2.2 Parâmetros relacionados ao tempo e ao uso do adsorvente

De acordo com os dados da Tabela 13 , é notório que a formação e movimentação da zona de adsorção primária (ZAP) é mais lenta para íon Pb(II) do que para íon Cu(II), fato evidenciado pelo valores de t_x , t_δ e t_f , ocasionando um maior tempo de vida útil e um melhor desempenho operacional em relação ao íon Pb(II). Os valores da taxa de uso do adsorvente(UR) indicam que a quantidade de FDB requerida para tratar o mesmo volume de solução é menor para o íon Pb(II).

Tabela 13 - Dados operacionais de tempo e taxa de uso do adsorvente da coluna de leito fixo.

Parâmetros operacionais	Cu(II)	Pb(II)
Tempo para o estabelecimento da ZAP (t_x)(min)	76,0	154,0
Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t_δ)(min)	58,0	116,0
Tempo necessário para formação inicial da ZAP (t_f)(min)	30,4	59,3
Massa do adsorvente (g)	5,0	5,0
Taxa de uso do adsorvente(UR) (g.L ⁻¹)	55,6	26,3
V _b (ruptura) a 5% de Ce/Co (mL)	90	190

Fonte: Autor, 2018.

4.5.2.3 Desempenho operacional da coluna de leito fixo

De acordo com os dados da Tabela 14, observa-se maior remoção a coluna que opera com a solução do íon Pb(II), fato evidenciado pelos maiores valores de capacidade de adsorção e de eficiência de remoção do metal quando comparados a coluna que opera com o íon Cu(II). Observa-se que o percentual de saturação(S%) do íon Pb(II) é maior, porém ocorre em mais tempo do que na solução do íon Cu(II) (Tabela 13), garantindo em um melhor desempenho operacional para o íon Pb(II) na coluna de leito fixo. Os valores do comprimento da ZAP e da capacidade fracional do adsorvente apresentam valores próximos para os dois metais.

Tabela 14 - Dados operacionais de desempenho da coluna de leito fixo.

Parâmetro	Cu(II)	Pb(II)
Comprimento da ZAP, δ (cm)	4,6	4,4
Capacidade fracional do adsorvente (f)	0,476	0,488
Volume tratado da solução(mL)	380	770
Massa de metal bombeada para a coluna(mg)	40,7	52,3
Capacidade de adsorção da coluna (q_{exp})($mg \cdot g^{-1}$)	4,2	7,3
Eficiência de remoção	51,6%	69,8%
Saturação da coluna (%S)	33,3%	37,3%

Fonte: Autor, 2018.

4.5.3. Aplicação do modelo de Thomas

As Figuras 19 e 20 mostram a comparação entre as curvas experimentais e teóricas lineares de Thomas para a adsorção em coluna das soluções sintéticas dos íons Cu(II) e Pb(II) em sistemas monoelementares.

A Tabela 15 mostra os parâmetros obtidos empregando o modelo linear de Thomas. Os valores experimentais das capacidades de adsorção (q_{exp}) das colunas, utilizando como adsorvente a FDB, foram de 4,2 $mg \cdot g^{-1}$ e 7,3 $mg \cdot g^{-1}$ para os íons Cu(II) e Pb(II), respectivamente. Aplicando o modelo linear de Thomas os valores das capacidades máximas de adsorção (q_{max}) foram de 3,7 e 5,7 $mg \cdot g^{-1}$ para os íons Cu(II) e Pb(II), respectivamente. Os

valores das constantes de Thomas (k_{TH}) foram iguais a $6,5 \times 10^{-4}$ e $4,3 \times 10^{-4}$ para os íons Cu(II) e o íon Pb(II), respectivamente.

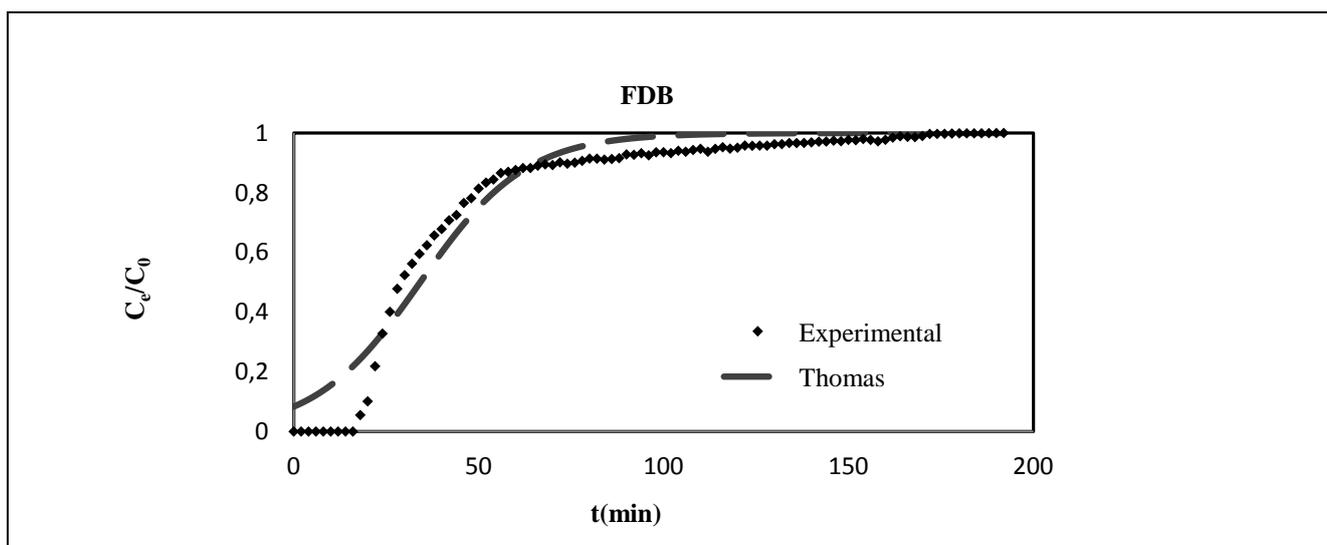
A proximidade dos valores das capacidades de adsorção experimentais e teóricas demonstram que o modelo de Thomas descreve de forma o processo de adsorção na FDB em coluna de leito fixo para os dois íons em estudo.

Tabela 15 - Parâmetros do modelo experimental e de Thomas na adsorção em coluna empregando a análise linear em sistema monoelmental. Os dados se referem a adsorção de Cu(II) e do íon Pb(II) na amostra de FDB. Condições experimentais: Efluente sintético em tampão acetato pH=5,5 T= 28°C .

Solução	Experimental	Thomas		
	q_{exp}	q_{max}	K_T	r^2
Cu(II)	4,2	3,7	0,00065	0,88
Pb(II)	7,3	5,7	0,00043	0,90

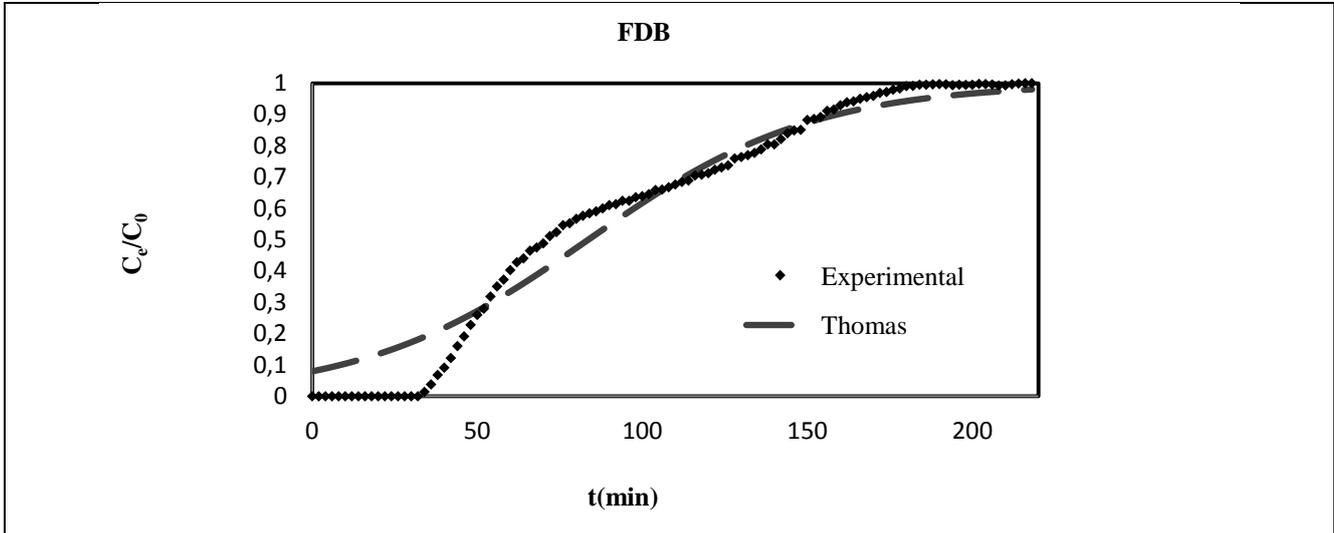
Fonte: Autor, 2018

Figura 19. Curva de ruptura experimental e a teórica linear de Thomas para a adsorção do íon Cu (II) , no adsorvente FDB, em sistemas monoelmentares. condições experimentais: Efluente sintético em tampão acetato pH=5,5 .T= 28°C .



Fonte: Autor, 2018.

Figura 20. Curva de ruptura experimental e a teórica linear de Thomas para a adsorção do íon Pb (II) , no adsorvente FDB, em sistemas monoelementares. condições experimentais: Efluente sintético em tampão acetato pH=5,5. T= 28°C .



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 16 - Comparação das capacidades de adsorção dos íons Cu(II) e Pb(II), utilizando diversos adsorventes em coluna de leito fixo C_0 (mg L^{-1})= concentração inicial; F_m (ml min^{-1})= Fluxo da solução; m (g) = Massa do adsorvente; h (cm)= Altura do leito; q (mg. g^{-1})=capacidade de adsorção do adsorvente.

Adsorvente	$q(\text{Cu})$	$q(\text{Pb})$	pH	C_0	F_m	m	h	Referências
Talos de mamoneira	33,92	-	5,5	245,5	1,0	1,95	10,0	Melo, 2015
Talos de mamoneira	-	27,32	5,5	300,0	1,75	1,48	7,96	Melo, 2015
Casca de coco verde	41,36	54,62	5,0	100,0	2,0	-	10,0	Sousa et al,2010
Fibra de tururi	16,3	6,3	5,5	100	2,5	2,0	9,5	Melo et al,2014
Palha de arroz	1,98	-	-	14,82	3,6	4,24	-	Han et al,2006
FDB	4,2	-	5,5	107,1	5,0	5,0	3,6	Presente estudo
FDB	-	7,3		67,9	5,0	5,0	3,6	Presente estudo

5. CONCLUSÕES

A caracterização do adsorvente:

- A espectroscopia da fava d'anta na região do Infravermelho (FTIR) revelou a presença de grupos funcionais hidroxila, carbonila, carboxila, aminas e amidas;
- O tratamento alcalino da fava d'anta não provocou alterações substanciais nos grupos funcionais dos principais responsáveis pela adsorção;
- A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou que a alcalinização da fava d'anta reduz a sua superfície de adsorção, diminuindo a disponibilidade de sítios de adsorção.

O Equilíbrio de adsorção:

- Houve melhor adequação dos dados experimentais ao modelo de Langmuir;
- As adsorções foram favoráveis diante dos parâmetros de Langmuir (R_L) e Freundlich(n);
- A alcalinização da fava d'anta diminuiu a adsorção devido a diminuição na disponibilidade de sítios de adsorção do adsorvente;
- Em sistema multielementar houve redução na adsorção devido a competição dos íons Cu(II) e Pb(II) pelos sítios de adsorção, com uma maior seletividade do adsorvente pelo íon Pb(II).

A aplicação dos modelos cinéticos de adsorção:

- Tempo de equilíbrio para os dois íons ocorreu aproximadamente em 30 minutos;
- Os dados experimentais tiveram melhor adequação ao modelo de Ho (Pseudo segunda ordem);
- A concordância dos dados teóricos do modelo Ho e da equação de Elovich com os dados experimentais sugerem que a adsorção dos íons Cu(II) e Pb(II) ocorrem preponderantemente por quimissorção.

A aplicação do modelo de difusão:

- Houve boa correlação dos dados experimentais com o modelo de difusão de Weber-Morris;
- O estudo do mecanismo de difusão intrapartícula revelou que os processos de adsorção estudados, para os dois íons, ocorrem em três etapas e a etapa limitante é a difusão intrafilme.

O estudo em coluna de leito fixo:

- Houve boa correlação dos dados experimentais com o modelo teórico de Thomas;
- A fava d'anta bruta teve melhor desempenho na adsorção do íon Pb(II), confirmando a maior afinidade dos sítios de adsorção por esse íon.
- A remoção dos íons metálicos pode ser realizada em colunas de leito fixo e posteriormente em escala piloto, pois a fava d'anta na forma bruta mostrou ser um eficiente adsorvente para o tratamento de efluentes sintéticos que contenham os íons metálicos Cu(II) e Pb(II).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON. A. W.; GAST. A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**, Wiley, New York, 1997, 6^a Edição.

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*, v. 49, p. 205-216, maio 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605003163>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

AKSU. Z.; ISOGLU, I. A. **Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp**. *Process Biochemistry*, v.40, n. 9, p. 3031-3044, 2005.

AKSU. Z.; GÖNEN. F. **Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves**. *Process Biochemistry*, 39, 599–613(2004).

AL-DEGS. Y.; KHRAISHEH. M. A. M.; ALLEN. S. J.; AHMAD. M. N. **Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactivedyes from textile effluent**. *Water Research*, 34, 927-935(2000).

ALEXANDER. F.; POOTS. V. J. P.; McKAY. G. **Adsorption Kinetics and Diffusional Mass Transfer Processes During Color Removal from Effluent Using Silica**. *Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development*, v.17, n. 4, p. 406-410, 1978.

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.

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).

ANWAR, F. et al. **Moringa oleifera: A food plant with multiple medicinal uses**. *Phytoterapy Research*, v.21, p. 17-25, 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).

ARAÚJO, C. S. T. et al. **Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents.** Water Science & Technology, v. 62, n. 9, p. 2198-2203, 2010. ATKINS. P; JONES. L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 5ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

ARECO. M. M. et al. **Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions.** J. Hazard. Mater., v. 123, p. 213-214, 2012.

BAES, Charles F.; MESMER, Robert E. **Hydrolysis of cations.** 1976.

BAIRD. C. **Química Ambiental.** 2ed. Porto Alegre: Bookman, 2004. 622p.

BAIRD. C. **Química Ambiental.** 2ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARBOSA. L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** Ed. UFV: Viçosa, 2007. 189 p.

BARRETO. A. C. H. et al. **Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites.** Composites: Part A, v. 42, p. 492-500, 2011.

BARROS. A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes.** Dissertação de Mestrado, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001, 89 p.

BARAKAT. M.A. **New trends in removing heavy metals from industrial wastewater** Arab. J. Chem, 4 (2011), pp. 361-377.

BENEDETTI. M. F et al. **Metal ion binding by humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model.** Environ Sci Technol. p.446-57, 1995

BRASIL. **Lei Nº 11.762, de 1º de agosto de 2008. Fixa o limite máximo de chumbo permitido na fabricação de tintas imobiliárias e de uso infantil e escolar, vernizes e materiais similares e dá outras providências.** Disponível em

<http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2008/lei/111762.htm>. Acesso em 28 dez. 2015.

BRASIL. **Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011.** Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 15. julho 2015.

CHAND, P et al. **Improved adsorption of cadmium ions from aqueous solution using chemically modified apple pomace: Mechanism, kinetics, and thermodynamics.** *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.90, p.8-16, 2014.

CLAUDINO. A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** Dissertação (Mestrado em engenharia química) Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, p-101, 2003.

COONEY. D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment.** Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.

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);

CONAMA. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011..** Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acesso em: 03 abr. 2018.

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

COSTA. C. T., SANTOS. E. F.; TAVARES. P. R. L. **Potencialidade da contaminação por metais pesados procedente da industria galvânica no município de juazeiro do norte/ce.** XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas Natal, 2008.

CORRÊA. M.P. **Dicionário de plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas.** Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, vol. II, p. 370-375, 1984.

CRINI. G.; **Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review.** *Biores. Technol.* 97: 1061, (2006).

CUNHA. P.L.R et al. **Isolation and characterization of galactomannan from *Dimorphandra gardneriana* Tul. seeds as a potential guar gum substitute.** Food Hydrocolloids, 23: 880-885, 2009.

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(2011).

DABROWSKI. A. **Adsorption from theory to practice.** Advances in Colloid and Interface Science. V. 93, p. 135-224, 2001.

DIZGE. N.C et al. **Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies.** Journal of Hazardous Materials, 2008, 3,150.

DO. D. D. **Adsorption analysis: equilibria and Kinetics.** London: Imperial College Press, 1998.

DOMINGUES. V. M. F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas.** Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005, 224 p.

DOGAN. M.; ALKAN. M.; DEMIRBAS. Ö. **Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite.** Chemical Engineering Journal. Turkey, 124, 89(2006).

EL-GEUNDI. **Mohammad S. Colour Removal from Textile Effluents by Adsorption Techniques.** Water Research, v. 25, n. 3, p. 271-273, 1991.

ÉROVIC. L. S. C et al. **Point of zero charge of different carbides.** Colloids and Surfaces 27, 1(2007).

FEBRIANTO. J et al. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies.** Journal of Hazardous Materials, 162, 616(2009).

FIGUEIREDO. . **Unidades fitoecológicas.** Atlas do Ceará. Fortaleza, Ed. IPLANCE, 1997.

FIGUEIREDO. P.S. **Fenologia e estratégias reprodutivas das espécies arbóreas em uma área marginal de cerrado, na transição para o semi-árido no nordeste do Maranhão, Brasil.** *Revista Tropicana – Ciências Agrárias e Biológicas*, 2(2):8-22, 2008.

FERREIRA. B. C. S. et al. **Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies.** *Industrial Crops and Products*, v.65, p.521-534, 2015.

FENG. N. et al. **Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011.

FOUST. S.A et al. **Princípios das Operações Unitárias.** Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2ª Edição, 1982.

FU. F.; WANG. Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review.** *Journal of Environmental Management* 92: 407-418, 2011.

GASPAR. A. T. F S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.

GARDEA-TORRESDEY , J. L. et al. **Use of hop (*Humulus lupulus*) agricultural by-products for the reduction of aqueous lead(II) environmental health hazards.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 91, n. 1-3, p. 95-112, 2002.

GOMES. S. C. F. **Argilas aplicações na indústria,** 2002.

GÓMEZ. D. N. **Potencial da casca de camarão para remediação de águas contaminadas com drenagem ácida mineral visando seu reuso secundário não potável.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de engenharia sanitária e ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014. 151f.

GOMIDE. R. **Operações Unitárias.** Edição do autor, São Paulo, 1980.

GONÇALVES. J. R. A. C. et al. **Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos.** *Química Nova*, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.

GOYER. R. A.; CLARKSON. T. W. **Toxic effects of metals**. 6th ed. New York: McGraw-Hill Medical Publishing Division. Chapter 23, p. 811 – 867, 2001.

GUO. X.; ZHANG. S.; SHAN. X. **Adsorption of metal ions on lignin**. Journal of Hazardous Materials 151,134(2008).

GUIBAL. V.E. **Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances**. Water Research. Vol. 36, September 2002, P. 3699-3710.

GUPTA, B. S et al. **Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss**. Journal of Environmental Management 90, 954(2009).

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. V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R. **Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material)**. *Water research*, v. 34, p. 1543-1550, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313549900322X>>. Acesso em: 18 jul. 2018.

HAN. R et al. **Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and metylene blue adsorption in batch mode**. Carbohydrate Polymers, v. 79, p. 1140 – 1149, 2010.

HAN. R. et al. **Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite**. J. Hazard. Mater. B., v. 137, p. 934-942, 2006.

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.

HO. Y. S.; McKAY. G. **Pseudo-second order model for sorption processes**. Process Biochemistry, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

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

HO, Y. S.; McKAY, G. **Sorption of copper(II) from aqueous solution by peat.** *Water Air and Soil Pollution*, v. 158, n. 1, p. 77-97. 2004.

HO, Y. S. **Review of second-order models for adsorption systems.** *J. Hazard. Mater. B1*, v.36, p. 681–689, 2006.

HOMEM. V. L. S. **Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices.** *Journal of Environmental Management*. Vol. 92, Issue 10, October 2011, Pages 2304-2347.

HOSSAIN. M. A. et al. **Competitive adsorption of metals on cabbage waste from multi-metal solutions.** *Bioresour Technol.* v.160, p. 79–88, 2014.

KALAVANTHY, M. H. et al. **Kinetics and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄ activated rubber wood sawdust.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 292, n. 3, p. 354 – 362, 2005.

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo.** *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil*, 2006.

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. et al. **Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue.** *Journal of Hazardous Materials*. 149,269(2007).

KOTRBA. P.; MACKOVA. M.; MACEK T. **Microbial Biosorption of Metals.** Springer Dordrecht Heidelberg London New York, 2011.

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 Science*, v. 290, p. 52-60, 1 out. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705003784>>. Acesso em: 18 jul. 2018.

IBRAHIM, N. A. et al. **Effect of fibertreatment on mechanical properties of kenaf fiberecoflex composites.** *J. Reinfor. Plast. Compos.*, v. 29, n. 14, p. 2192-2198, 2010.

JIMENEZ. R. S.; DAL. B. 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).

LANGMUIR. J. **The adsorption of gases on planes of glassmica and platinumium.** Journal of the American Chemical Society .40, 1361(1918).

LEE. J. D. **Química inorgânica não tão concisa.** 4ed, São Paulo : Edgard Blucher, São Paulo, 1996.

LEMO. J. L. S et al. **Revisão acerca da utilização de microrganismos na biorremediação de rejeitos industriais contendo metais pesados.** Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 65p, 2008.

LENZI. E.; FAVERO. L. O. B.; LUCHESE. E. B. **Introdução à química da água: ciência, vida e sobrevivência.** Rio de Janeiro: LTC, 2014.

LUO. F et al. **Biosorption of lead ion by chemically-modified biomass of marine brown algae Laminaria japonica.** Chemosphere 64, 1122(2006).

Ministério da Saúde. **Portaria n.º 2.914, de 12 de Dezembro de 2011.** Disponível em: < bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html > Acesso em: 03 abr. 2018.

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).

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).

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).

MALEK. A.; FAROOQ. S. **Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon.** *AIChE Journal*, 42(11), 3191-3201, 1996.

MATOUQ. M. N. et al. **The Adsorption Kinetics and Modeling for Heavy Metals removal from Wastewater by Moringa Pods.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2): 775-784, 2015.

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

MCKAY. G.; OTTERBURN. M. S.; SWEENEY, A. G. **The removal of colour from effluents using various adsorbents – III silica rate processes.** *Water Research*, v. 14, n. 1, p. 15–20, 1980.

MCKAY. G. **Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 32, n. 7-12, p. 759-772, 1982.

MELO. D. Q. et al. **Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions.** *Journal of Applied Polymer Science*. 43286 (1 of 22), DOI: 10.1002/app.43286. 2015.

MELO, D. Q et al. **Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, and Pb²⁺ ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent.** *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, p. 40883, 2014, doi: 10.1002/app.40883.

MELO. D. Q. et al. **Adsorption equilibria of Cu²⁺.Zn²⁺.and Cd²⁺ on EDTA-functionalized silica.** *J. Chem. Eng. Data*, v. 58, p. 798-806, 2013.

MELO. D.Q. **Uso de resíduos lignocelulósicos ativados como adsorventes na remoção de íons metálicos tóxicos: estudos de batelada e coluna utilizando planejamento experimental.** 171 f. : il. color.Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.

MENEGHEL, A. P. **Remediação de águas contaminadas por metais (Cd, Pb e Cr) utilizando torta de sementes de Moringa oleifera Lam. como adsorvente.** Dissertação

(Mestrado em agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2012. 165 p.

MISONO. M. *et al.*, **A new dual parameter scale for the strength of Lewis acids and bases with the evaluation of their softness.** Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v. 29, n. 11, p. 2685-2691, 1967.

MOHAN. D.; CHANDER. S. **Single component and multicomponent metal ions adsorption by activated carbons.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. V. 177, p. 183-196, fev. 2001. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775700006701>>. Acesso em: 3 abr. 2018.

MOHAPATRA. M. et al. **Sorption behavior of Pb(II) and Cd (II) on iron ore slime and characterization of metal ion loaded sorbent.** Journal of Hazardous Materials, v. 166, n. 2-3, p. 1506–1513, 2009.

MOREIRA. S. A et al. **Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju.** Química Nova (Online), 32,1717(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).

MONTANHER. S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas.** (Tese de Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009, 158 p.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. **Utilization of Agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions.** In: LEWINSKY, A. A. (Ed). Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis. Nova York: Nova Science Publishers, 2007, p. 51-78.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco.** (Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009, 86 p.

MONTOYA. V. H et al. **Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures.** Journal of environmental management, v. 116, p. 213-221, 2013.

NAJA. G.; VOLESKY. B. **Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column.** Environmental Science & Technology, 40, 3996(2006).

NASCIMENTO. R. F et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NETO. V. O. S. **Modificação química da casca do coco bruto (cocos nucifera) para remoção de Cu^{2+} de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo.** Tese de Doutorado Universidade Federal do Ceará- UFC, 2012.

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).

NGAH, W. S. W. HANFIAH, 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)

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);**

ORTIZ. N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} em solução.** 2000. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brasil, 2000.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. **Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions.** Journal of Hazardous Materials B, v. 98, n.1-3, p. 211- 224, 2003.

ÖZKAYA. B. **Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models.** Journal of Hazardous Materials, p 129-158 (2005).

PASCOAL. N. C. et al. **^{13}C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork.** Solid State Nuclear Magnetic Resonance, v. 4, n. 3, p. 143 – 151, 1995.

PARK. J. H. **Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions.** Chemosphere. 142, 77–83, 2016.

PAVAN. F. A. **Biometrias *in natura* e quimicamente modificadas: preparação, características e aplicações como biossorventes na remoção de metais tóxicos de água.** UFP: projeto de pesquisa, 2007.

PAVASANT. P et al. **Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*.** Bioresource Technology, 97(18), 2321-2329, 2006.

PEREIRA. J. E. S. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium occidentale L.*) e da carnaúba (*Copernicia prunifera*).** Dissertação (mestrado em engenharia química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 89p, Natal-RN, 2017.

PERUZZO. L.C. **Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 93f. Florianópolis – SC, 2003.

PINO. G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca do coco verde (*cocos nucifera*).** 2005. 113f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

RAMOS, S. N. C. et al. **Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II),copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a newcarboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study.** Industrial Crops and Products, v. 74, p. 357–371, 2015.

RAMOS. S. N. C et al. **Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II),copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a**

newcarboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. *Industrial Crops and Products*. V. 74, p. 357–371, 2015.

RAULINO. G. S. C. **Biossorção em sistema multielementar dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em solução aquosa usando a vagem seca do feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) modificada: otimização usando planejamento fatorial.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil: Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016. 163 f.

RAULINO. G.S.C. **Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde.** Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

ROCHA. O. R. S. et al. **Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R.** *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 7, p. 1369-1374, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n7/v35n7a16.pdf>>. Acesso em: 08 mar. 2018.

ROGINSKY. S. Z.; ZELDOVICH, J. *Acta Physicochim. USSR*, 1, 554 (1934).

ROMERO-GONZALEZ. J. et al. **Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass.** *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 37, n. 4, p. 343–347, 2005.

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.** *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, n. 33, p. 16514-16525, 2006.

RUTHVEN. D. M. **Principles of adsorption and adsorption processs.** New York: John Wiley & Sons, 464 p. 1984.

SATYANARAYANA. J.; MURTHY. G. S.; SASIDHAR, P. **Adsorption studies of caesium on zirconium molybdoarsenate.** *Waste Management*, 19, 427(1999);

SAEED. A.; AKHTER. M. W.; IQBAL. M. **Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent.** Separation and Purification Technology, v. 45, n.1, p. 25-31, 2005.

SCHWANKE, R. O. **Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y por métodos cromatográficos.** 2003. 115 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SEKHAR, K. C. et al. **Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control.** International Journal of Mineral Processing, V. 68, n. 1-4, p. 37-45. 2003.

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).

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).

SETYONO. D.; VALIYAVEETIL S. **Functionalized paper—A readily accessible adsorbent for removal of dissolved heavy metal salts and nanoparticles from water.** Journal of Hazardous Materials, v. 302, p. 120–128, 2016.

SHARMA. P. et al. **Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder.** Bioresource Technology, v. 97, n. 2, p. 299–305, 2006.

SHEN. J.; DUVNJAK. Z.; **Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob 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);

SHRIVER & ATKINS. **Química Inorgânica.** 4 ed. Guanabara Koogan, 2008.

SOUSA. F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2007.

SOETAREDJO. F. E. et al. **Incorporation of selectivity factor in modeling binary component adsorption isotherms for heavy metals-biomass system**. Chem. Eng. J. v. 219, p. 137–148, 2013.

SOUSA. F. W et al. **Single and multielementary isotherms of toxic metals in aqueous solution using treated coconut shell powder**. Desalination Water Treated,36,289(2011).

SOUSA. F. W et al. **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 et al. **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. **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. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil, 2007.

SOUSA, F. W. et al. **Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology**. J Environ Manage. v. 91, p. 1634-1640, 2010.

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, Brasil, 2007.

SOUSA. N. V. **Modificação química da casca do coco bruto (*Cocos nucifera*) para remoção de cobre(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo**. 2012. 170 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) -

Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/4428/1/2012_tese_vosousaneto.pdf>. Acesso em: 5 mai. 2018.

SOUSA. N. V. O et al. **Coconute Bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium** *Bioresources*. bioresources 7,1504(2012).

SOUSA N. V. O et al. **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).

SILVA. S.R. **Ecologia de População e Aspectos Etnobotânicos de *Dimorphandra gardneriana* Tullasne (Leguminosae-Mimosaceae) na Chapada do Araripe, Ceará-CE.** Tese de Doutorado, Departamento de Ecologia do Instituto de Ciências Biológicas, da Universidade de Brasília, 2007.

SPIRO. T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**. 2ed. São Paulo: Pearson, 2009.

SRIVASTAVA. V.C.; MALL. I.D.; MISHRA, I.M. **Modelling individual and competitive adsorption of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from aqueous solution onto bagasse fly ash.** *Separation Science and Technology*. V. 41, p. 2685–2710, 2006.

SRIVASTAVA, V. C. et al. **Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed.** *Industral & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 5, p. 1603-1613, 30 jan. 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0708475>>. Acesso em: 15 jul. 2018.

STUART. B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1 st ed. John Wiley and Sons, Inc., 2004. 224 p.

SUD. D.; MAHAJAN. G.; KAUR. M.P. **Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review.** *Bioresour. Technol.*, v. 99, p. 6017-6027, 2008.

SULAYMON. A. H.; EBRAHIM. S. E.; MOHAMMED. R. M. J. **Equilibrium, kinetic, and thermodynamic biosorption of Pb(II), Cr(III), and Cd(II) ions by dead anaerobic biomass from synthetic wastewater.** Environ. Sci. Pollut. R. 20(1), 175 – 187, 2013.

SUN. Q.; YANG. L. **The Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution on Modified Peat-Resin Particle.** Water Research, v. 37, p. 1535-1544, 2003.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering.** 1 ed., Amsterdam.(1990)

TARLEY. C. R. T.; ARRUDA. M. A. Z. **Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents.** Chemosphere, v. 54, n. 7, p. 987-995, 2004.

TARLEY. C. R. T.; ARRUDA. M. A. Z. **Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório.** Analytica, n. 4, p. 25-31, 2003.

TEIXEIRA, R. N. P. **Remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando o sistema híbrido adsorção-eletroflotação-coagulação.** Tese (doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015. 185p.

VIEIRA. I.G.P. **Estudo químico de *Dimorphandra* ssp (Leguminosae) e preparação de complexos flavonóides com fosfolipídios.** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

VIJAYARAGHAVAN. K.; PALANIVELU. K.; VELAN. M. **Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles.** Bioresource Technology, v. 97, p. 1411- 1419, 2006.

VIJAYARAGHAVAN. K. et al. **Continuous sorption of copper and cobalt by crab shell particles in a packed column.** *Environmental Technology*, v. 26, p. 267-276, 2005. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593332608618566#.VAhhaWMefHg>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

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

VOLESKY. B. **Biosorption of heavy metals,** Boca Raton, Flórida: CRC Press, 1990. 396 p.

XIANGLIANG. P.; JIANLONG, W.; DAOYONG, Z. **Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel.** *Process Biochemistry*, v. 40, n. 8, p. 2799 - 2803, 2005.

YAN. G.; VIRARAGHAVAN, T. **Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M.rouxii* biomass.** *Bioresource Technology*, v. 78, p. 243-249, jul. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852401000207>>. Acesso em: 12 jul. 2018.

YASEMIN. B.; ZEKI. T. **Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption.** *Journal of Environmental Sciences* 19,160(2007).

WATANABE. M et al. **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).

WHITTEN. K. W.; GAILEY. K. D. **General Chemistry** Saunders College Publishing. Philadelphia, PA, p. 477, 1981.

WITEK-KROWIAK. A.; SZAFRAN. R. G.; MODELSKI. S. **Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent.** *Desalination*, v. 265, n. 1-3, p. 126–134, 2011.