



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL

CAMPUS ERECHIM

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

FRANCINE CALDART

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} DE EFLUENTE
SINTÉTICO UTILIZANDO COCO DE JERIVÁ (*Syagrus romanzoffiana*) COMO
ADSORVENTE – REATOR BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO.**

ERECHIM-RS

2018

FRANCINE CALDART

**REMOÇÃO DE METAIS PESADOS Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} DE EFLUENTE
SINTÉTICO UTILIZANDO COCO DE JERIVÁ (*Syagrusromanzoffiana*) COMO
ADSORVENTE – REATOR BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS como requisito da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, sob orientação da Profa. Dra. Adriana Dervanoski.

ERECHIM-RS

2018

RESUMO

O descarte de efluentes contendo metais pesados acima do permitido pela legislação em recursos hídricos é um problema ambiental preocupante devido à toxicidade desses metais. Dentre os metais pesados mais comumente usados e mais nocivos se encontram o cádmio, cromo, zinco, cobre e níquel. O presente trabalho estudou a remoção destes metais em reator batelada e coluna de leito fixo, utilizando como adsorvente o coco de Jerivá (*Syagrusromanzoffiana*). O adsorvente foi caracterizado físico-quimicamente, além da realização dos testes BET, BJH e MEV. As isotermas de adsorção foram realizadas com 0,2 g de adsorvente, sob agitação de 150 rpm, $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e sob concentrações de 20 à 100 mg L⁻¹. Os dados experimentais foram ajustados por dois modelos de isotermas de adsorção, sendo que o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais. A maior capacidade de adsorção em reator batelada foi encontrada para o Cd²⁺, seguido pelo Cu²⁺, Zn²⁺ e Ni²⁺. Os experimentos em coluna de leito fixo foram realizados para cada metal com uma concentração de 25 mg L⁻¹, 7 cm de altura de leito e uma vazão de 10 mL min⁻¹. Com os dados experimentais da coluna foi possível determinar parâmetros operacionais como: volume de ruptura e exaustão, comprimento da ZTM, profundidade do leito e capacidade de adsorção da coluna. Os íons Cu²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ apresentaram discrepância entre os valores da capacidade de adsorção em reator batelada e coluna de leito fixo. Para o Cu²⁺ a capacidade máxima de adsorção em reator batelada foi de 16,02 mg g⁻¹ e em coluna de leito fixo foi de 3,21 mg g⁻¹. Para o Cd²⁺ a capacidade máxima de adsorção em reator batelada foi de 16,38 mg g⁻¹ e em coluna de leito fixo foi de 1,90 mg g⁻¹. Para o Zn²⁺ a capacidade máxima de adsorção foi de 7,71 em reator batelada e 4,5 mg g⁻¹ em coluna de leito fixo. O Ni²⁺ apresentou resultados semelhantes para os dois tipos de sistemas, sendo 5,5 e 5,34 mg g⁻¹ para o reator batelada e coluna de leito fixo respectivamente.

Palavras-chave: adsorção em leito fixo; metais pesados; coco de Jerivá.

ABSTRACT

The disposal of effluents containing heavy metals above that permitted by legislation in water resources is a worrying environmental problem due to the toxicity of these metals. Among the most commonly used and most harmful heavy metals are cadmium, chromium, zinc, copper and nickel. The present work studied the removal of these metals in batch reactor and fixed bed column, using as adsorbent the coconut of Jerivá (*Syagrusromanzoffiana*). The adsorbent was physico-chemically characterized, in addition to the BET, BJH and MEV tests. The adsorption isotherms were performed with 0.2 g of adsorbent, under agitation of 150 rpm, 23 ± 1 ° C and under concentrations of 20 to 100 mg L⁻¹. The experimental data were adjusted by two models of adsorption isotherms, and the Langmuir model was better fitted to the experimental data. The highest adsorption capacity in batch reactor was found for Cd²⁺, followed by Cu²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺. The fixed bed column experiments were performed for each metal at a concentration of 25 mg L⁻¹. 7 cm bed height and a 10 mL min⁻¹ flow rate. With the experimental data of the column it was possible to determine operational parameters such as: rupture and exhaustion volume, ZTM length, bed depth and column adsorption capacity. The Cu²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ ions presented discrepancies between the adsorption capacity values in batch reactor and fixed bed column. For Cu²⁺ the maximum adsorption capacity in batch reactor was 16,02 mg g⁻¹ and in fixed bed column was 3,21 mg g⁻¹. For Cd²⁺ the maximum adsorption capacity in batch reactor was 16, 38 mg g⁻¹ and fixed bed column was 1,90 mg g⁻¹. For Zn²⁺ the maximum adsorption capacity was 7,71 in batch reactor and 4,5 mg g⁻¹ in fixed bed column. Ni²⁺ presented similar results for both types of systems, being 5,5 and 5,34 mg g⁻¹ for the batch reactor and fixed bed column respectively.

Keywords: adsorption in fixed bed; heavy metals; coconut of Jerivá.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Isotermas de adsorção.	11
Figura 2: Curva típica de saturação de adsorvente em coluna de leito fixo.	15
Figura 3: Syagrusromanzoffiana.	20
Figura 4: Solubilidade de metais em função do pH.	24
Figura 5: Esquema de sistema de coluna de leito fixo.	25
Figura 6: Ponto de carga zero do adsorvente produzido a partir do coco de Jerivá.	26
Figura 7: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas ampliações de 500 e 1000 vezes.	28
Figura 8: Isoterma de adsorção dos metais em solução aquosa utilizando o adsorvente desenvolvido.	29
Figura 9: Curva de ruptura para Zn^{2+}	31
Figura 10: Curva de ruptura para Ni^{2+}	31
Figura 11: Curva de ruptura para o Cu^{2+}	32
Figura 12: Curva de ruptura para Cd^{2+}	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fator de separação R_L	12
Tabela 2 : Adsorventes de baixo custo e sua capacidade de adsorção.	13
Tabela 3: Isotermas de Langmuir e Freundlich.	29
Tabela 4: Fator de separação de Langmuir, R_L	29
Tabela 5: Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo.	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	8
2 OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1 MATERIAIS	20
3.2 MÉTODOS.....	21
3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	21
3.2.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	23
3.3.3 COLUNA DE LEITO FIXO	24
4 RESULTADOS	26
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	26
4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	28
4.3 COLUNA DE LEITO FIXO	30
5. CONCLUSÕES	36
REFERÊNCIAS	37

1 INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos por metais pesados é um problema ambiental cada vez mais preocupante devido a sua toxicidade e não-biodegradabilidade. (BAE; LEE; CHOI, 2016). Concentrações de metais pesados acima do permitido pela legislação são comumente dispostos nos recursos hídricos (MEENA et al., 2005).

Metais pesados compreendem os elementos metálicos que possuem alto teor de toxicidade ou são nocivos até em baixas concentrações. Dentre os metais pesados que mais prejudicam o meio ambiente se encontram o cádmio, cromo, zinco, cobre e níquel (PEREIRA, 2008). Diversos processos industriais contribuem no despejo de íons metálicos em corpos d'água, dentre eles se encontram a galvanoplastia, mineradoras, produção e recuperação de catalisadores, tinturaria e processos de extração, produção, tratamento ou limpeza de metais (MOREIRA, 2008).

O zinco possui origem natural na composição de rochas associado a outros metais (chumbo, cádmio, cobre e ferro), além de estar presente nas águas subterrâneas e do mar. Ainda pode ser introduzido na natureza por meios antropogênicos tais como incineração de resíduos, combustão de madeira, efluentes domésticos e produção de zinco (VILAR, 2006).

Dentre os principais usos do zinco podemos citar o uso para revestimento anti-corrosão, fabricação de ligas, componentes de precisão (peças de carros, computadores, utensílios domésticos), formação de óxido de zinco para ser utilizado na produção de borracha, pneus e pigmentos de tinta e por fim para saúde humana (WIERCINSKI, 2015).

Quando sais de zinco são ingeridos podem provocar problemas no trato intestinal, febre e anemia (MOREIRA, 2008). Segundo o CONAMA Nº 430/11 para o descarte final de efluentes, a concentração de zinco total deve ser no máximo 5 mg L^{-1} .

O níquel pode ser encontrado na natureza na forma de minérios de sulfeto e associado também com ferro e cobre. É um metal que possui resistência a corrosão e oxidação, sendo assim muito utilizado na indústria e principalmente na indústria de galvanoplastia (BENVENUTTI, 2012). Suas aplicações na indústria envolvem a

confeção de moedas, ligas metálicas, recobrimento de superfícies metálicas, baterias e nas ligas de aço (HOMEM, 2001).

O níquel é um metal fundamental para o organismo em concentrações baixas e tóxico em concentrações altas. Quando o níquel é inalado pode causar problemas como asma, enfisema pulmonar, bronquite crônica e câncer. Uma vez entrado em contato com a pele pode causar irritação e inflamação (MOREIRA, 2008). Segundo a Resolução CONAMA 430/11, o descarte de efluentes não podem ultrapassar a concentração máxima de 2 mg L^{-1} de níquel.

O cobre é comumente utilizado na indústria de componentes e aparelhos elétricos, na fabricação de ligas e de catalisadores. O uso de sais de cobre é empregado na indústria têxtil, cerâmica, inseticida e fotográfica. Além disso, são associados em tintas para impossibilitar o crescimento de algas e invertebrados (VILAR, 2006).

O cobre é um elemento essencial para os seres vivos. No ser humano ele age na formação de hemácias e leucócitos, além de ser componente de diversas enzimas. A ingestão diária de cobre na alimentação varia de 4 a 5 mg, sendo que a sua deficiência em animais gera a incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, ocasionando anemia. O excesso de cobre no organismo pode provocar problemas como ulcera gástrica, problemas renais e necroses no fígado (MOREIRA, 2008). Segundo a Resolução CONAMA 430/11, a concentração de cobre dissolvido em efluentes não pode ultrapassar $1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

O cádmio tem por características ser um metal branco acinzentado, volátil, maleável e dúctil. Esse metal é encontrado combinado a outros elementos, como oxigênio, cloro e enxofre. É comumente utilizado na eletrodeposição de película protetora em diversos objetos, aumentando a resistência à corrosão. Além disso, é utilizado na fabricação de pilhas e baterias, fabricação de telas de televisão, células fotovoltaicas e na produção de pigmentos para tintas (MOREIRA, 2008).

A exposição elevada ao cádmio pode ocasionar problemas como irritações pulmonares, disfunções renais, lesões no fígado, fibroses, hipertensão e edemas na faringe (MOREIRA, 2008). Segundo a Resolução CONAMA 430/11, a concentração máxima permitida de cádmio para o descarte de efluente é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

Os métodos empregados para o tratamento de metais pesados em efluentes compreendem a precipitação química, troca iônica, eletrofloculação, osmose reversa, separação por membrana, dentre outros. A desvantagem desses métodos é o alto custo de implantação e operação, sendo assim necessária a busca por outro método tratamento. A operação de adsorção com adsorvente de baixo custo tem sido uma alternativa para a remoção de metais pesados em efluentes (NGAH; HANAFIAH, 2007).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, onde um componente é removido da fase líquida para ser inserido em uma fase sólida. Nesta operação o adsorbato é o componente que está sendo retirado da fase líquida e o adsorvente é a fase sólida, onde o adsorbato é armazenado (METCALF; EDDY, 2003). Para completar a operação o componente adsorvido deve ser removido da fase líquida (FOUST, 1982). Dentre os processos utilizados para tratamento de efluentes, a adsorção serve como uma etapa de polimento (METCALF; EDDY, 2003).

Um dos pontos a serem estudados na adsorção é a cinética de adsorção. A cinética expõe a velocidade de remoção do soluto, que depende das características químicas e físicas do adsorvente e adsorbato (METCALF; EDDY, 2003).

Um dos principais interesses na adsorção é determinar a quantidade de adsorbato que pode ser capturado pelo adsorvente. Características do adsorbato como solubilidade, massa molar, estrutura molecular e polaridade influenciam no processo de adsorção. A quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvente é calculada através da função da concentração em solução em uma temperatura constante estabelecida, função chamada de isoterma de adsorção (METCALF; EDDY, 2003).

Para obter a isoterma de adsorção é necessário que uma massa pré-estabelecida seja adicionada em determinado volume de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Com isso, depois de um determinado tempo é obtida a concentração final de equilíbrio na fase líquida e pelo balanço de massa (Eq. 1), determina-se a concentração final de equilíbrio na fase sólida (NACIMENTO et al., 2014):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \text{ Eq. (1)}$$

Onde:

q_e : Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida (mg g^{-1});

C_0 : concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio do adsorbato na solução (mg L^{-1});

V : volume da solução (L);

m : massa do adsorvente (g).

Com os dados da concentração do adsorbato na solução em equilíbrio e com a capacidade de adsorção pode-se gerar gráficos que fornecem informações sobre o processo de adsorção. Abaixo os tipos de isotermas de adsorção que podem ser gerados:

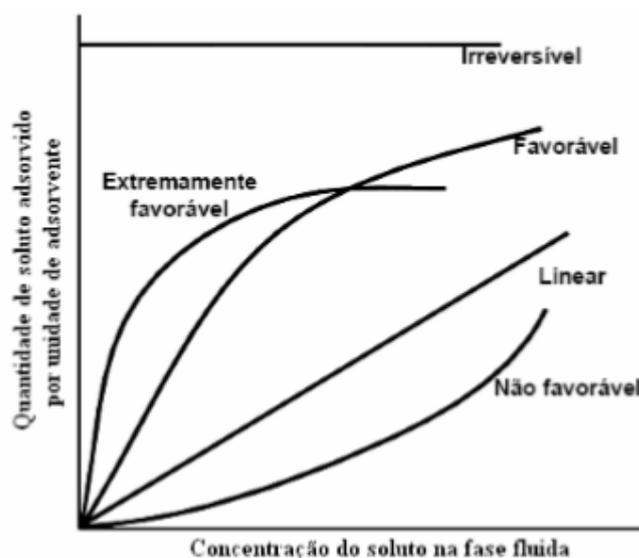


Figura 1: Isotermas de adsorção.

Fonte: Pereira, 2008

Se a isoterma for linear, a capacidade de adsorção vai ser proporcional a concentração em equilíbrio, não mostrando um limite máximo de capacidade do adsorvente. Para as isotermas com concavidade para baixo (favorável e extremamente favorável) a capacidade de remoção do adsorvente é alta, mesmo quando há condições de baixa concentração do adsorbato em solução. Para as isotermas com concavidade para cima a capacidade do adsorvente só é satisfatória quando a concentração do adsorbato em solução for alta (HOMEM, 2001).

Os modelos mais utilizados para tratamento de dados de isothermas são os de Langmuir e Freundlich (VILLAR, 2006).

O modelo de Langmuir considera os seguintes fatores: há um número definido de sítios, os sítios possuem energia equivalente e as moléculas que são adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em monocamada; e cada sítio pode suportar somente uma molécula adsorvida (NASCIMENTO, et al., 2014). A seguir a equação da isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_{max}b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad Eq. (2)$$

Onde:

q : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$);

q_{max} : capacidade máxima de adsorção ($mg\ g^{-1}$);

b_L : constante de interação adsorvato/adsorvente ($L\ g^{-1}$);

C_e : concentração de adsorvato no equilíbrio ($mg\ L^{-1}$).

O modelo de Langmuir utiliza um indicativo sobre o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, o fator de separação (R_L). Esse fator é obtido utilizando os resultados de C_0 e b_L . O valor de R_L é obtido através da seguinte equação (NASCIMENTO, et al., 2014; LUZ, 2012):

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L C_0} \quad Eq. (3)$$

Obtido o valor de R_L , se obtêm a forma da isoterma, de acordo com a tabela abaixo:

Tabela 1: Fator de separação R_L .

Fator de Separação R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: LUZ, 2012.

O modelo de isoterma de Freundlich pode ser aplicado para sistemas não ideais, com adsorção multicamada em superfícies heterogêneas. Além disso, o modelo considera o sólido heterogêneo, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos tipos de sítios de adsorção, que possuem diferentes energias adsorvidas. A seguir a equação da isoterma de Freundlich (NASCIMENTO, et al., 2014; LUZ,2012):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad Eq. (4)$$

Onde:

q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)}(\text{g-1}).\text{L}^{1/n}$).

A determinação dos parâmetros K_F e $1/n$ são obtidas através da regressão linear, onde um gráfico de q versus $\log C_e$ apresentará uma inclinação de $1/n$ e uma interceptação de $\log K_F$. No modelo de Freundlich, quando a adsorção é favorável o valor de n (constante de Freundlich) se encontra entre 1 e 10 (NASCIMENTO, et al., 2014).

Dentre os adsorventes mais comumente utilizados se encontram o carvão ativado, sílica, alumina e óxido de ferro devido a suas altas capacidades de adsorção. Porém esses adsorventes possuem alto custo comercial, sendo assim necessária a pesquisa de um adsorvente mais acessível (MOHAN; GANDHIMATHI, 2009). Os materiais adsorventes de baixo custo em sua maioria são aqueles que se encontram em abundância na natureza e necessitam de pouco ou nenhum processo prévio para sua utilização (MOREIRA, 2008). Abaixo a Tabela 1 apresenta os materiais adsorventes de baixo custo e a sua capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$):

Tabela 2 : Adsorventes de baixo custo e sua capacidade de adsorção.

Adsorvente	Autores	Metais	$Q_{\text{máx}}$
Cinza de carvão	Mohan e Gandhimathi (2009)	Cu, Mn, Pb, Zn e Cd	mg g^{-1}

Hibiscus Cannabinus	Borna et al. (2016)	Cr (VI)	582 $\mu\text{g g}^{-1}$
Quitosana	Mende et al. (2016)	Cu, Fe e Ni	80 mg g^{-1}
Casca de amendoim	Ali et al. (2016)	Cu	14,13 mg g^{-1}
Farelo de arroz cru	Oliveira et al. (2005)	Cr (VI) e Ni	0,15 mg g^{-1}
Vagem <i>Moringa</i>	Matouq et al. (2015)	Cu, Ni e Cr	6,07; 5,53; 5, 497 mg g^{-1}
Serragem de carvalho	Argun et al. (2007)	Cu, Ni e Cr	3,22; 3,29; 1,70 mg g^{-1}

A adsorção pode ser realizada em sistemas dinâmicos, refletindo assim o comportamento real do processo envolvendo o fluxo contínuo do líquido. Em experimentos em batelada ocorre variação do processo somente com o tempo, enquanto experimentos em coluna variam com o tempo e comprimento da coluna de adsorção (MOREIRA, 2008).

A coluna de leito fixo é um sistema convencional onde partículas do adsorvente são dispostas na coluna e entram em contato com a solução a ser tratada. A concentração do efluente na coluna aumenta à medida que o adsorvente capta a partícula de interesse. Quando a coluna atinge a saturação é necessário o processo de dessorção. O processo de dessorção consiste em retirar as moléculas do contaminante do efluente, tornando a coluna reutilizável para outro ciclo (GASPAR, 2003).

A eficiência da coluna de leito fixo, assim como seu comportamento dinâmico são dados através da concentração jusante/ a montante (C_e/C_o) versus o tempo, gerando a curva de ruptura ou curva de breakthrough (SOUZA NETO, 2012).

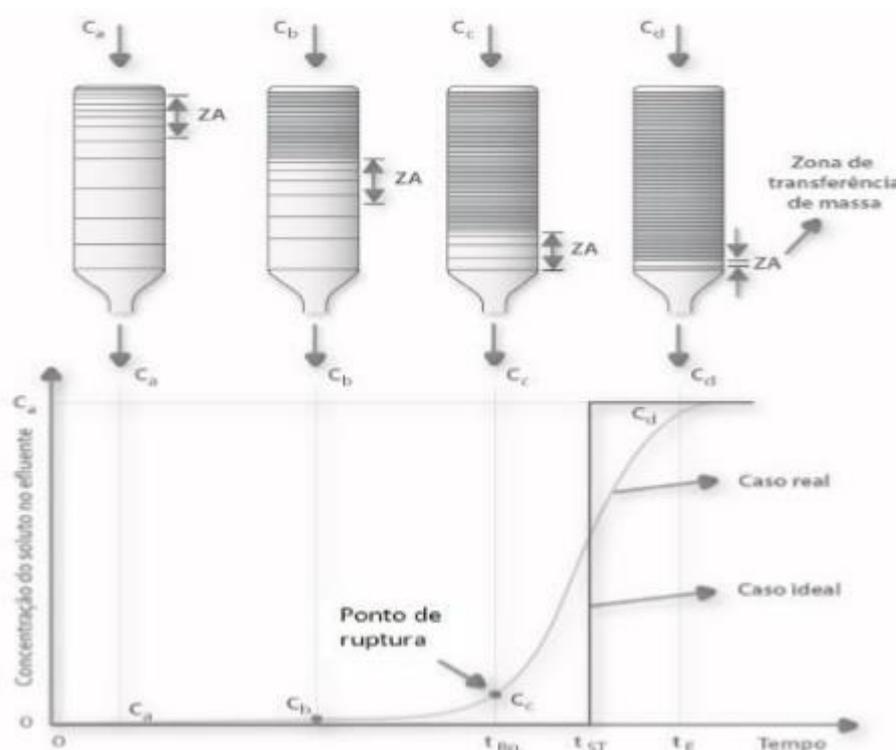


Figura 2: Curva típica de saturação de adsorvente em coluna de leito fixo.

Fonte: SOUZA NETO, 2012.

A remoção do adsorbato, numa curva de ruptura ideal, é completa na etapa inicial de operação. O ponto de ruptura (C_b) é o ponto em que a concentração do adsorbato na coluna seja 5% do total contido no efluente. Já o ponto de exaustão (C_x) corresponde a 90% da concentração do adsorbato (NACIMENTO et al., 2014).

A região onde a curva de ruptura apresenta um comportamento curvilíneo é a região do leito onde está ocorrendo à adsorção, definida como a zona de transferência de massa (ZTM). O desempenho da coluna de leito fixo está interligado com a forma e comprimento da ZTM durante a adsorção (MOREIRA, 2008). A ZTM também pode ser considerada a região da coluna onde a concentração do adsorbato varia de 5% a 90% do valor do efluente de alimentação. Se o formato da curva da ZTM for mais aberto, maior é a resistência a transferência de massa, quanto mais fechada à resistência a transferência de massa diminui. Quanto menor a região da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema fica, acarretando maior o tempo de uso da coluna durante a etapa de alimentação e a dessorção dos metais é mais completa (NASCIMENTO et al., 2014).

Em estudos de colunas de adsorção, parâmetros operacionais que descrevem o comportamento da curva de ruptura e da zona de transferência de massa podem ser

obtidos através de dados experimentais. Esses parâmetros são (NASCIMENTO et al.,2014; MOREIRA, 2008):

Tempo para o estabelecimento da ZTM (t_x)

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \text{ Eq. (6)}$$

Onde:

t_x : tempo total para o estabelecimento da ZTM (min.);

F_m : fluxo volumétrico (mL min^{-1});

V_x : volume de exaustão (mL).

Tempo necessário para mover a zona de adsorção primária ZAP (t_δ)

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \text{ Eq. (7)}$$

Onde:

t_δ : tempo necessário para mover a ZTM na coluna (min.);

V_x : volume de exaustão (mL);

V_b : volume de ruptura (mL);

F_m : fluxo volumétrico (mL min^{-1}).

Tempo necessário para formação inicial da ZTM (t_f)

$$t_f = (1 - F)t_\delta \text{ Eq. (8)}$$

Onde:

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

Capacidade fracional do adsorvente (F)

$$F = \frac{\int_{V_b}^V (C_0 - C) d_v}{C_0(V_x - V_b)} \text{ Eq. (9)}$$

Onde:

C_0 : concentração inicial (mg L^{-1});

C : concentração do adsorbato;

V_x : volume de exaustão;

V_b : volume de ruptura.

Razão de profundidade do leito do adsorvente (U)

$$U = \frac{t_\delta}{t_x - t_f} \text{ Eq. (10)}$$

Onde:

D : diâmetro da coluna (cm).

Capacidade de remoção da coluna (Q)

$$Q = \frac{C_0 \times F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \text{ Eq. (12)}$$

Onde:

Q : capacidade máxima de adsorção na coluna (mg g^{-1});

C_0 : concentração inicial da solução;

C : concentração do metal num determinado volume;

m_s : massa de adsorvente em gramas (g);

F_m : fluxo volumétrico em (L min^{-1});

T : tempo (min.).

A adsorção de metais pesados é de suma importância devido à alta toxicidade dos metais para o meio ambiente e a saúde humana. Apesar da inexistência de artigos

publicados que tenham relatado a produção de carvão ativado de coco de Jerivá, há necessidade de pesquisa neste campo para compreender os mecanismos de produção e aplicação deste adsorvente. Diante do cenário atual e da busca por tratamentos eficientes na remoção de compostos metálicos tóxicos de efluentes, são necessários maiores estudos voltados à prática da adsorção, já que o processo adsorptivo tem se mostrado efetivo e viável economicamente. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é a caracterização de um novo adsorvente do coco de Jerivá tratado termicamente, barato, acessível e com valorização potencial aplicado a remoção de metais pesados em reator batelada e coluna de leito fixo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência de remoção de íons metálicos tóxicos tais como Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} em efluentes sintéticos pelo processo de adsorção utilizando como de Jerivá (*Syagrusromanzoffiana*) como adsorvente.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar físico-quimicamente o adsorvente;
- Construir as isotermas de adsorção em reator batelada em temperatura ambiente;
- Avaliar as cinéticas de adsorção aplicadas à remoção dos íons Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} monocomponentes em coluna de leito fixo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

As soluções de íons metálicos foram preparadas com água deionizada a partir de seus respectivos sais: $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Vetec), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (marca Dinâmica), sendo o pH em torno de 5.5. O adsorvente utilizado foi obtido através da fruta, na fase verde, da planta *Syagrusromanzoffiana*, (Figura 3), conhecida popularmente como jerivá, coqueiro, baba-de-boi, entre outros. A palmeira pode chegar a medir de 8 a 15 m de altura. Seus frutos são ovóides, de cor amarela ou alaranjada, com um exocarpo e mesocarpo fibroso e adocicado, envolvendo uma semente (BEGNINI, 2008).

O fruto foi coletado na região Norte do Rio Grande do Sul – Brasil. Para leitura da concentração dos metais remanescente na solução, após a adsorção, foi utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Atômica - EAA de fonte contínua de alta resolução, combinado com amostrador automático (AnalytikJena -ContrAA 700).



Figura 3: *Syagrusromanzoffiana*.

Fonte: BEGNINI, 2008.

Após a colheita, o fruto foi secado em estufa. Em sequência o fruto foi moído, gaseificado e pirolisado a 500°C, por um período de 2 h e 30 min. O adsorvente foi peneirado em peneira 60 mesh e harmonizado em dessecador.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente *Syagrusromanzoffiana* foi caracterizado tanto quimicamente como fisicamente. As análises realizadas para a caracterização física e química foram: tamanho de partícula, teor de umidade, material volátil, cinzas, carbono fixo, determinação de grupos funcionais e ponto de carga zero do adsorvente.

A determinação do tamanho da partícula foi determinada através da análise granulométrica, dispondo 100 ou 200 g de carvão em peneiras com abertura padrão MESH TYLER, que são mecanicamente agitadas por cerca de 15 minutos. O carvão retido em cada peneira é separado e armazenado.

Para os testes de teor de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo, foi seguido o procedimento prescrito na Norma ABNT MB-15, 1949. O teor de umidade do carvão foi mensurado através do aquecimento de massa conhecida a temperatura de 105°C em estufa, até atingir estabilização de peso. Através da diferença de peso da amostra inicial e final se obteve o teor de umidade. Posteriormente a amostra foi posta ao forno mufla a 950°C, por entorno de 5 a 7 min., sendo resfriada em dessecador e pesada em seguida, encontrando assim a quantidade de material volátil. Com o material residual da análise anterior encontrou-se o conteúdo de cinzas, levando o material para o forno mufla até a temperatura de 800 °C. Com o resíduo resfriado em dessecador e pesado, pôde se obter o conteúdo de cinzas e carbono fixo.

A determinação dos grupos funcionais da superfície seguiu o método titulométrico de Boehm (ZAGO, 2010), onde 2 g de amostra de carvão foram colocados em contato com 50 mL de 0,1 N das seguintes soluções: NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ e HCl. Os erlenmeyers contendo a solução foram selados e agitados em por 24 h, a 140 rpm. Posteriormente, as amostras foram filtradas e retiradas alíquotas de 10 mL. Para a alíquota de NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃ foram adicionadas respectivamente

15 mL, 15 mL e 20 mL da solução de padrão de HCl (0,1N) em conjunto com o indicador fenolftaleína, realizando a titulação de retorno com a solução de NaOH (0,1N). Na alíquota de HCl, foi adicionada fenolftaleína com posterior titulação com solução padrão de NaOH (0,1N). Para os testes em branco (sem carvão ativado), o mesmo procedimento descrito anteriormente foi utilizado. O número de grupos ácidos foi determinado, usando a consideração de que NaOH neutraliza grupos carboxilas, lactonas e fenólicos; Na₂CO₃ neutraliza grupos carboxílicos e lactonas; e NaHCO₃ neutraliza somente os grupos carboxílicos. Os grupos carboxílicos foram determinados através da titulação da alíquota de Na₂CO₃. Para a determinação dos grupos lactônicos, foi feita a diferença entre a quantidade dos resultados da titulação de Na₂CO₃ e NaHCO₃. A determinação dos grupos fenólicos foi realizada através da diferença dos resultados encontrados na titulação NaOH e NaHCO₃. O número de sítios básicos foi calculado considerando-se a quantidade de HCl que reagiu com o carvão. Todas as soluções foram padronizadas antes dos ensaios titulométricos. Para os cálculos dos grupos ácidos foi utilizada a Equação (1):

$$mEq_{g(GA)} = \frac{Vt * Na * (Vam - Vb)}{Val} \quad (13)$$

Onde: Vb e Vam são os volumes de solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da alíquota, respectivamente (mL); Vt= volume da solução de HCL usado na adsorção (mL); Val= volume da alíquota filtrada tomada para a titulação (mL); Nb = concentração da solução de NaOH.

Para o número de grupos básicos, foram utilizados os resultados obtidos na titulação da alíquota de HCl, utilizando a seguinte equação:

$$mEq_{g(GB)} = \frac{Vt * Nb * (Vb - Vam)}{Val} \quad (14)$$

O ponto de carga zero tem por função indicar o valor do pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, denominado por pH_{PZC} . Quando o valor de pH for igual ao pH_{PZC} , a superfície do adsorvente será neutra. Em valores de pH acima do pH_{PZC} , o adsorvente se encontra carregado negativamente, e em valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a superfície do adsorvente terá uma carga positiva (ZAGO, 2010).

Para a determinação do pH_{PZC} foram utilizadas duas metodologias. A primeira consistiu na realização de 12 soluções de 50 mL de água deionizada, adicionadas de quantidades de HCl e NaOH para atingir o pH de 1 a 12. Na sequência foi adicionado 0,1g do adsorvente em cada frasco, sob agitação em shaker a 140 rpm, por 24 h em temperatura ambiente. Após o período de tempo, fez-se a medição do pH em cada frasco (SOUZA, 2009). Na segunda metodologia, utilizou-se 1g de adsorvente em Erlenmeyer contendo 20 mL de água deionizada. As amostras foram submetidas à agitação em shaker a 140 rpm, por 7 dias. O valor do pH foi medido no final do experimento. O experimento foi realizado em triplicata.

Os testes BET e BJH foram realizados com o intuito de conhecer a área superficial do adsorvente, volume de poros, distribuição do tamanho de poros e irregularidades da partícula. Também foi feita a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o objetivo de se obter as micrografias da estrutura física.

3.2.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foi realizado um estudo de equilíbrio termodinâmico em reator batelada entre o adsorvente e os adsorbato. Para tal foi adicionado 0,2 g de adsorvente em 9 Erlenmeyer de 100 mL, com agitação de 150 rpm. As concentrações dos componentes em cada Erlenmeyer foram as seguintes: 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg L⁻¹.

O pH do efluente sintético foi definido segundo o seguinte gráfico:

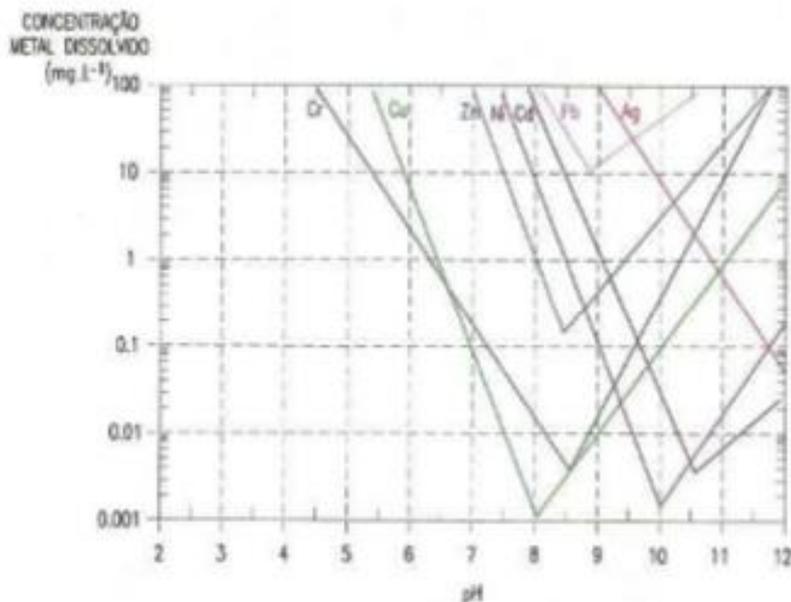


Figura 4: Solubilidade de metais em função do pH.

Fonte: GARCIA, 2012.

A região côncava delimita as zonas onde ocorre a precipitação de cada metal, e as zonas fora dessa região apresentam a solubilidades dos metais. Foi analisada a zona onde todos os metais (Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+}) encontram-se solúveis. O pH escolhido foi de 5,5. Foram analisados todos os metais do gráfico para uma futura aplicação do adsorvente para adsorção de multicomponentes. As amostras de cada Erlenmeyer foram analisadas utilizando a Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).

Assim a quantidade de contaminante removido por unidade de massa do sólido adsorvente foi determinada através do uso da Equação (1). Todos os resultados obtidos experimentalmente para o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos foram ajustados usando o método dos mínimos quadrados com o software STATISTICA 10, seguindo os modelos Langmuir e Freundlich.

3.3.3 COLUNA DE LEITO FIXO

As cinéticas de adsorção foram realizadas em coluna de vidro de 15 cm de comprimento, por 2,04cm de diâmetro interno. A altura de leito adotada foi de 7 cm. A massa de adsorvente utilizada foi de 8,1g, dispostas ao longo da coluna. A figura 5 apresenta o esquema de funcionamento da coluna de leito fixo.

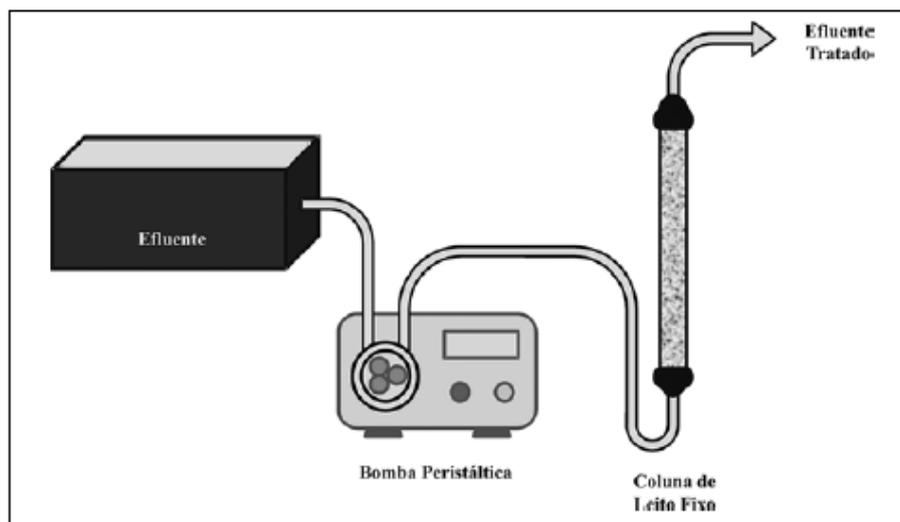


Figura 5: Esquema de sistema de coluna de leito fixo.

Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2014).

O pH se manteve igual ao experimento em batelada. Para definição da concentração também foi analisado o gráfico da Figura 4, escolhendo-se uma concentração de 25 mg L^{-1} .

O efluente sintético, com pH 5,5 e 25 mg L^{-1} do metal estudado, foi bombeado a partir de um reservatório em fluxo ascendente na vazão volumétrica de 10 ml min^{-1} . As amostras foram coletadas manualmente na saída (topo) da coluna. As coletas foram realizadas a cada 1 h para o Zi^{2+} e Ni^{2+} , pois possuem um tempo de saturação mais rápido (dado obtido de testes preliminares). Para o Cd^{2+} e Cu^{2+} as coletas foram a cada 2 h, exceto nas últimas 2 h, onde a coleta foi realizada a cada 1 hora. As amostras coletadas foram analisadas utilizando a Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA).

Com os resultados experimentais, foram geradas as curvas de ruptura e os cálculos dos parâmetros operacionais da coluna. Todos os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata utilizando-se um limite de confiança de 95%.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Após a gaseificação e pirólise do adsorvente, o mesmo foi selecionado numa faixa de granulometria média de 60 mesh, granulometria que apresentou melhor resultado de adsorção observada nos testes preliminares. Através do procedimento da Norma ABNT MB-15, 1949, o adsorvente apresentou baixa umidade (1,17%), 26,47% de material volátil, baixo conteúdo de cinzas (13,53%) e elevado conteúdo de carbono fixo (58,83%).

Para a determinação dos grupos funcionais de superfície, seguiu-se o Método Titulométrico de Boehm. Através dos resultados obtidos observou-se que o carvão ativado utilizado apresentou maior quantidade de grupos funcionais básicos ($9,58 \times 10^{-4}$ mEq/g), comparado com os grupos ácidos ($2,82 \times 10^{-4}$ mEq/g). Dentre os grupos ácidos o carvão ativado apresentou maior quantidade de grupos lactonas ($2,16 \times 10^{-4}$ mEq/g) comparados com os grupos carboxílicos e fenólicos ($2,5 \times 10^{-5}$ mEq/g e $4,16 \times 10^{-5}$, respectivamente).

O ponto de carga zero para a primeira metodologia foi encontrado através do gráfico do valor de pH inicial pela diferença do pH final e inicial. O pH_{PCZ} é o valor onde a curva corta o eixo x.

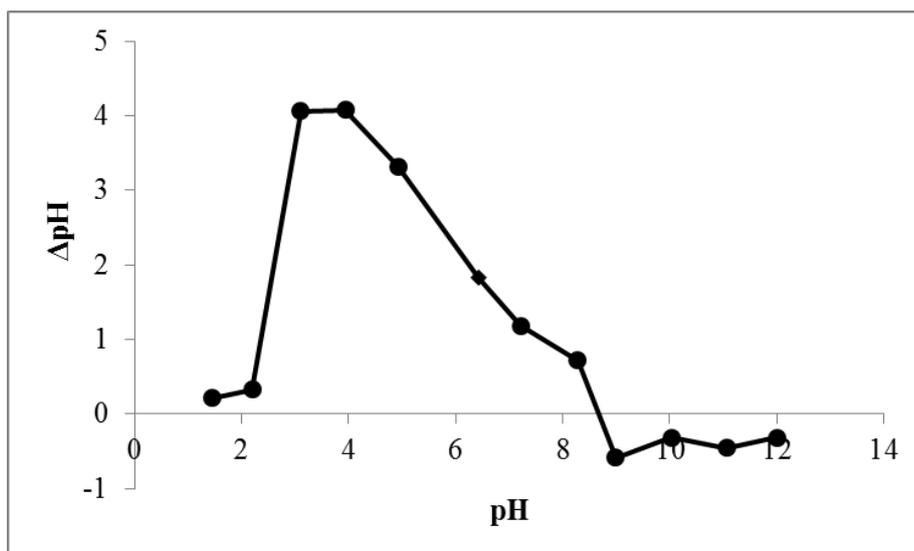


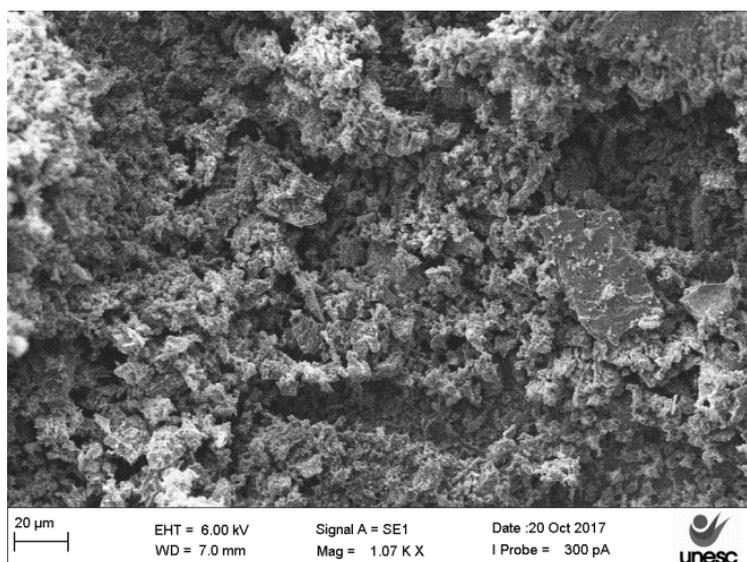
Figura 6: Ponto de carga zero do adsorvente produzido a partir do coco de Jerivá.

O pH_{PCZ} encontrado para a primeira metodologia ficou em torno do valor de 8,6. Na segunda metodologia a média do pH_{PCZ} foi de 9,33. O ponto de carga zero representa o

caráter do carvão estudado, podendo ser ácido, básico ou neutro, que neste caso apresenta caráter ácido, maior quantidade de cargas positivas na superfície.

O adsorvente apresentou uma área superficial de $107,57 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Para a microporosidade, foram encontrados os valores: volume de poro = $0,048 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$; diâmetro médio dos poros = $34,5 \text{ \AA}$; área interna dos poros = $18,31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e o tamanho distribuído do poro, o qual ficou distribuído entre o valor mínimo de 18 \AA e o valor máximo = 400 \AA com a maioria dos poros entre 20 e 50 \AA . A densidade do adsorvente encontrada foi de $1530 \pm 0,0004 \text{ kgm}^{-3}$.

As imagens da superfície do carvão ativado, obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura, na ampliação de 500 e 1000 vezes está apresentada na Figura 6. O tamanho de poros no adsorvente varia entre 20 a 50 nanômetros, sendo predominante os mesoporos (diâmetro médio em torno de 34,5 nanômetros).



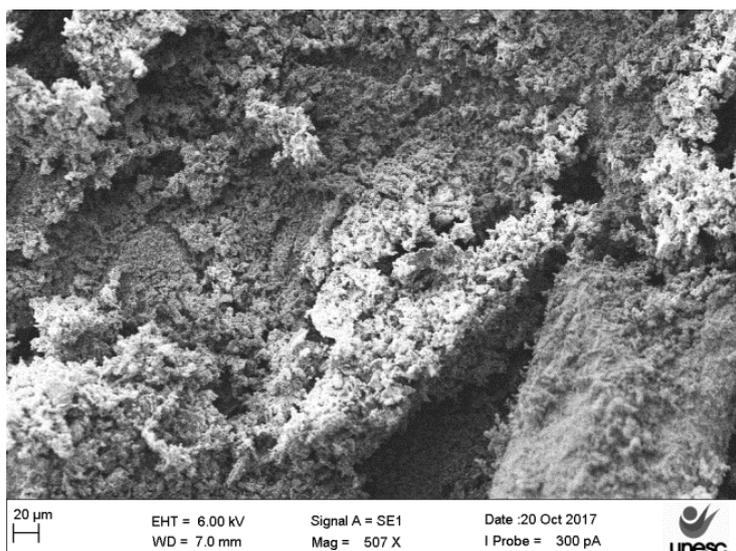
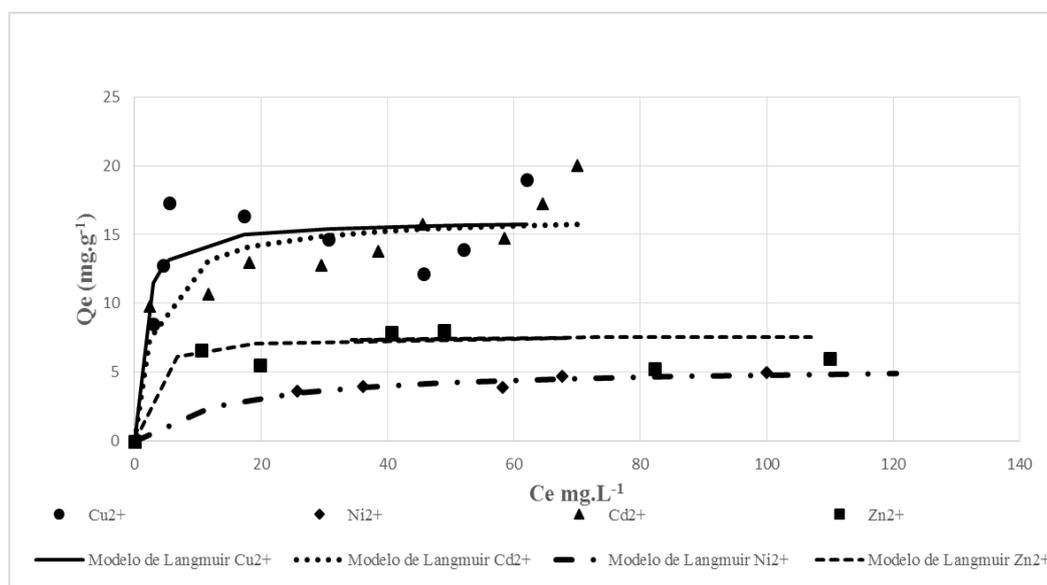


Figura 7: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas ampliações de 500 e 1000 vezes.

4.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção utilizando carvão ativado desenvolvido a partir de coco de Jerivá, com pH 5,5, temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e 150 rpm de agitação, estão apresentadas na Figura 7. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados para tratamentos dos dados experimentais.

(a)



(b)

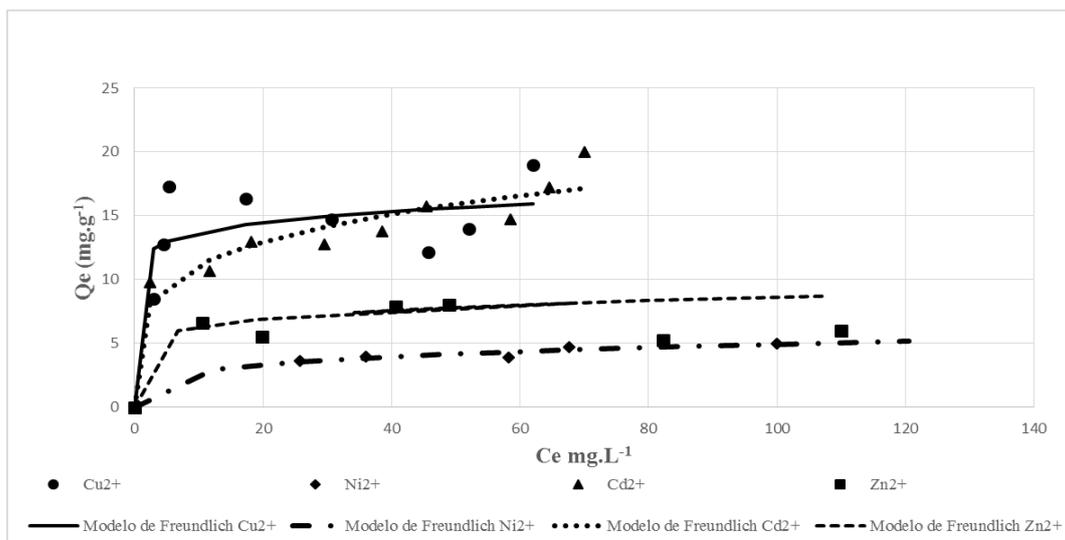


Figura 8: Isoterma de adsorção dos metais em solução aquosa utilizando o adsorvente desenvolvido.

Os parâmetros relativos a cada modelo de isoterma estão apresentados nas tabelas a seguir:

Tabela 3: Isotermas de Langmuir e Freundlich à $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹)	b_L (L g ⁻¹)	R ²	n_F	k_F	R ²
Cu ²⁺	16,01	0,85	0,89	12,12	11,32	0,87
Ni ²⁺	5,55	0,07	0,99	4,15	1,63	0,99
Cd ²⁺	16,38	0,34	0,98	4,52	6,69	0,96
Zn ²⁺	7,71	0,57	0,97	7,33	4,60	0,87

Tabela 4: Fator de separação de Langmuir, R_L .

	Co (mg.L ⁻¹)									
	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
Cu ²⁺	0,06	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	
Ni ²⁺	0,43	0,33	0,28	0,23	0,20	0,18	0,16	0,14	0,13	
Cd ²⁺	0,13	0,09	0,07	0,06	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02	
Zn ²⁺	0,08	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	

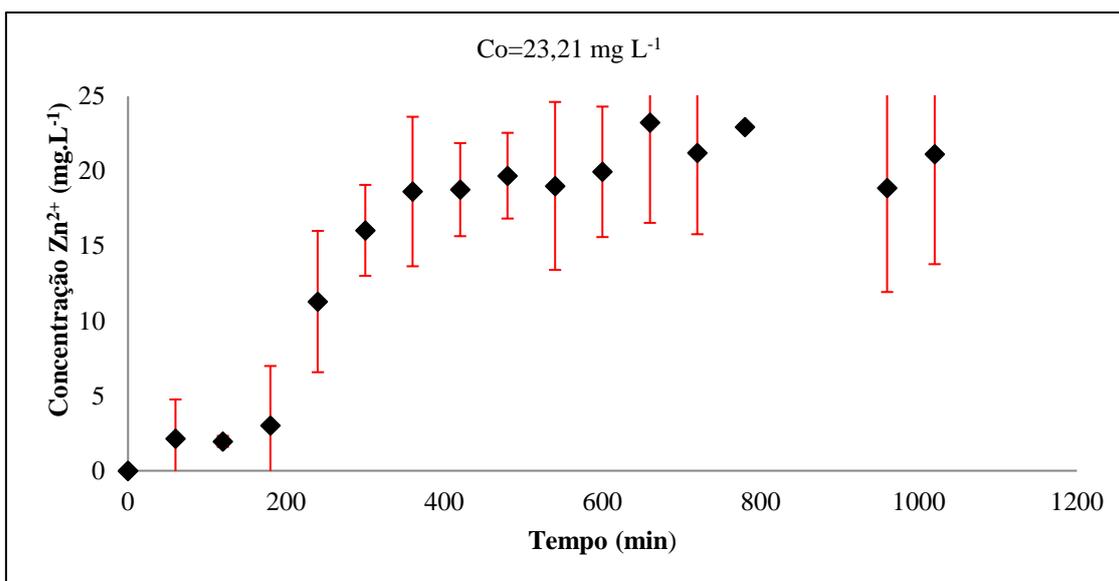
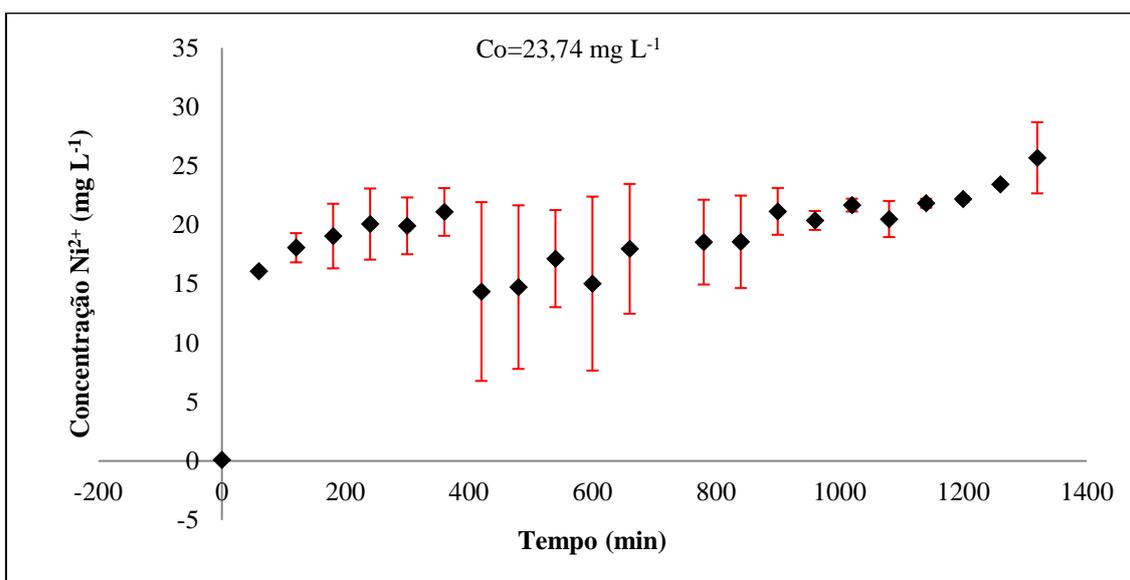
O fator de separação R_L variou de 0,01 a 0,13 para todos os metais. Com isso pode-se concluir que a isoterma, pelo modelo de Langmuir, para todos os metais mostra-se favorável, uma vez que o valor de R_L se encontrou menor que 1 e maior que 0.

As isotermas tratadas pelo modelo de Freundlich também se mostraram favoráveis para o Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , uma vez que apresentaram valores de n_F entre 1 e 10. Somente para o Cu^{2+} não se mostrou favorável, uma vez que o valor obtido foi de 12,12.

Comparado com outros estudos com adsorvente de baixo custo, o adsorvente testado obteve resultados semelhantes para o $q_{máx}$. No estudo de Souza (2007), o resultados de $q_{máx}$ para Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} foram de respectivamente 10,45, 6,71, 17,51 e 11,78 $mg\ g^{-1}$, mostrando-se muito semelhante ao adsorvente estudado neste trabalho, sendo que é também uma espécie de adsorvente obtido do coco. Outro estudo que apresenta resultados semelhantes ao adsorvente estudado é o de Krishnani et al. (2008), onde o adsorvente testado é a casca de arroz tratada. Nesse estudo o $q_{máx}$ para Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} foram de respectivamente 10,80, 5,40, 14,40 e 7,47 $mg\ g^{-1}$. Comparando com o estudo de Moreira (2008), onde o adsorvente estudado foi bagaço do pedúnculo de caju, o adsorvente do presente estudo mostrou-se inferior para o Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , apresentando valores de 33,11, 11,59 e 26,95 $mg\ g^{-1}$. Somente o desempenho para o Cd^{2+} foi melhor comparado ao estudo de Moreira (2008) que obteve o resultado de 7,70 $mg\ g^{-1}$. O valor de $q_{máx}$ para o Cu^{2+} se mostrou semelhante no estudo de Mende et al. (2016), onde o adsorvente de casca de amendoim apresentou um $q_{máx}$ de 14,13 $mg\ g^{-1}$.

4.3 COLUNA DE LEITO FIXO

As Figuras 9, 10, 11 e 12 representam as curvas de rupturas obtidas para os quatro metais estudados em coluna de leito fixo utilizando-se carvão ativado de coco de Jerivá como adsorvente, altura de leito fixo de 7,0 cm, 25 $mg\ L^{-1}$ de cada íon metálico em solução monocomponente e pH 5,5.

Figura 9: Curva de ruptura para Zn²⁺.Figura 10: Curva de ruptura para Ni²⁺.

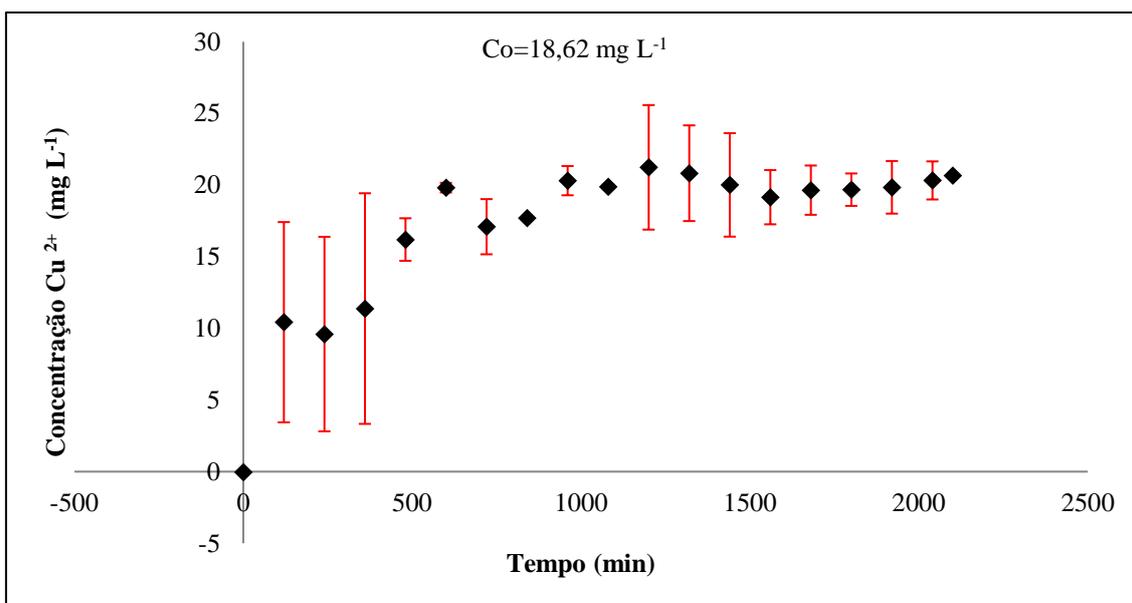


Figura 11: Curva de ruptura para o Cu²⁺.

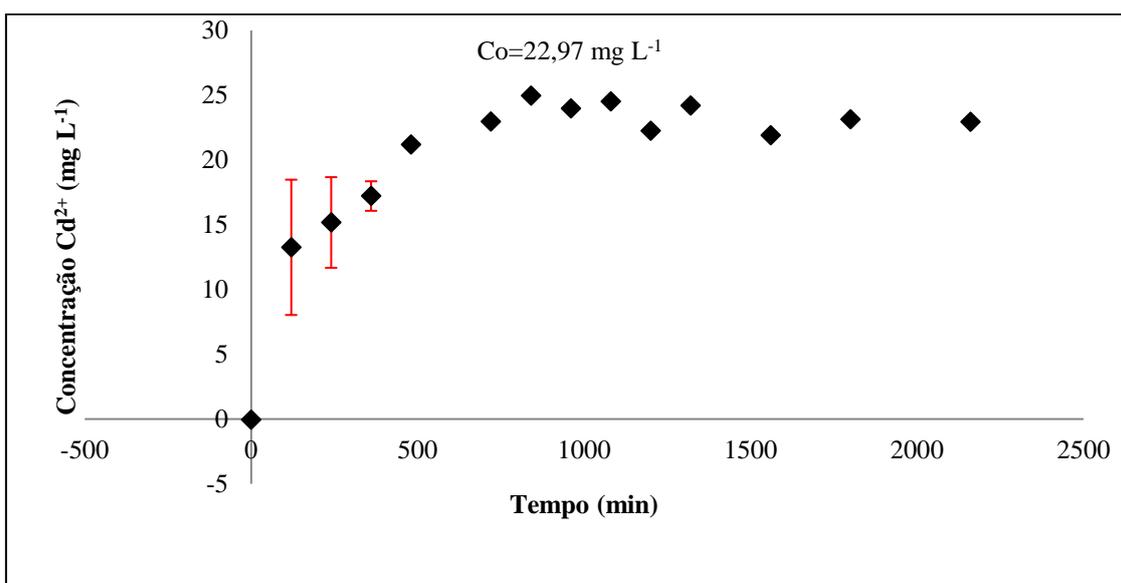


Figura 12: Curva de ruptura para Cd²⁺.

Analisando as curvas de ruptura de cada metal estudado, o Zn²⁺ atingiu a saturação da coluna mais rápido do que os outros metais (660 min). O Cu²⁺ e o Cd²⁺ levaram cerca de 960 min e 720 min para atingir a saturação da coluna respectivamente, levando menos tempo que o Ni²⁺ (1320 min.). Esse resultado não era esperado, já que o resultado do $q_{m\acute{a}x}$ obtido em batelada para o Ni²⁺ foi o menor para os quatro metais, seguido do Zn²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺. Com isso esperava-se que o Ni²⁺ leva-se menos tempo para atingir a saturação.

Tabela 5: Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo.

	Ni²⁺	Cu²⁺	Zi²⁺	Cd²⁺
C ₀ (mg L ⁻¹)	23,74	18,62	23,21	22,97
Vazão (mL min ⁻¹)	10	10	10	10
V _i (L)	13,8	21,6	11,4	21,60
V _b (L)	0,041	0,041	0,330	0,300
V _x (L)	9,456	9,456	6,168	4,639
t _x (min.)	945,66	498,56	616,88	463,99
t _δ (min.)	941,55	487,39	583,82	433,98
F	0,00827	0,02027	0,026	0,02337
t _f (min.)	933,75	477,51	568,64	423,84
U	79,10	23,15	12,10	10,80
δ (cm)	553,72	162,08	84,72	75,66
Q (mg g ⁻¹)	5,34	3,21	4,5	1,90

Comparando os metais estudados, o Ni²⁺ apresentou maior volume de exaustão (V_x), seguido pelo Zi²⁺, Cu²⁺ e Cd²⁺. Com isso pode-se concluir que o Ni²⁺ necessita de maior volume de efluente para chegar à exaustão da coluna, ou seja, para atingir a saturação. Isso vai contra o esperado, uma vez que em reator batelada o q_{máx} do Ni²⁺ possuía o menor valor dentre metais, esperando-se então que a coluna saturaria com um volume e tempo menor.

Para a capacidade fracional do adsorvente, que representa a capacidade em continuar removendo o adsorbato após o ponto de ruptura, apresentou-se maior para Zi²⁺, seguido do Cd²⁺, Cu²⁺ e Ni²⁺. Portanto, o adsorvente apresenta maior capacidade de remover o íon metálico Zn²⁺ após o saturamento.

No estudo de Souza et al. (2010) utilizando casca de coco verde como adsorvente, a capacidade fracional para o Ni²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ apresentou-se maior do que o adsorvente de coco de Jerivá. Portanto o adsorvente utilizado no estudo de Souza et al. (2010) tem maior capacidade de remover o adsorbato após a saturação da coluna.

A capacidade de remoção da coluna (Q) obtida para o Ni^{2+} ($5,3 \text{ mg g}^{-1}$) foi semelhante ao $q_{\text{máx}}$ do experimento em batelada ($5,5 \text{ mg g}^{-1}$). Entretanto para o Zn^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} houve maior discrepância entre os dois sistemas adotados. O Zn^{2+} obteve o $q_{\text{máx}}$ de $7,71 \text{ mg g}^{-1}$ em reator batelada e em coluna de leito fixo obteve um Q de $4,5 \text{ mg g}^{-1}$. O Cu^{2+} apresentou o valor de $16,01 \text{ mg g}^{-1}$ para o reator batelada e $3,21 \text{ mg g}^{-1}$ para a coluna de leito fixo. O Cd^{2+} apresentou maior discrepância entre os resultados do sistema de reator batelada e coluna de leito fixo, obtendo valores de $16,38$ e $1,90 \text{ mg g}^{-1}$ respectivamente.

No estudo de Nguyen et al. (2015) também ocorreu diferença da capacidade de remoção do reator batelada e coluna de leito fixo. Os parâmetros utilizados foram semelhantes ao do presente trabalho, utilizando 12 cm de altura de leito, $2,5 \text{ cm}$ de diâmetros e uma alimentação da coluna de 8 ml min^{-1} . O adsorvente utilizado no estudo de Nguyen et al. (2015) foi zeólita revestida de ferro e os adsorbatos foram Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cr^{3+} . A diferença entre reator batelada e coluna de leito fixo foi grande, uma vez que os resultados de capacidade de remoção para batelada ficaram entre $5,47$ a $11,16 \text{ mg g}^{-1}$, e para coluna de leito fixo foi de $1,17$ a $2,28 \text{ mg g}^{-1}$.

Nguyen et al. (2015) atribui a diferença entre os dois sistemas a duas prováveis razões. A primeira é que os metais que estão fluindo pela coluna não atingiram o equilíbrio diferentemente do experimento de equilíbrio em batelada. A segunda razão é o fato de que a concentração do efluente que alimentava a coluna era menor do que as concentrações de metais onde o $q_{\text{máx}}$ de Langmuir foi determinado. No estudo de Abdolali et al. (2017) foram testadas diferentes concentrações de metais pesados em coluna de leito fixo e foi constatado que quanto maior a concentração do metal em solução, maior é a capacidade de adsorção. De acordo com Borba (2006), o aumento da concentração do íon aumenta o número de colisões entre o adsorvente o íon, aumentando a capacidade de adsorção. Hayati et al. (2018) afirma que o aumento da concentração do metal faz com que a taxa de remoção aumente devido ao aumento da força motriz para a transferência de massa, uma vez que o aumento da concentração fornece uma grande força motriz para o processo de adsorção.

Por outro lado no estudo de Souza et al. (2010) a capacidade de remoção em coluna de leito fixo apresentou melhores resultados do que em reator batelada. Os autores atribuem esse fato devido ao gradiente contínuo de concentração na interface da

zona de adsorção na coluna, enquanto o gradiente de concentração em reator batelada diminui com o tempo. Vale ressaltar que a concentração estudada em coluna no trabalho de Souza et al. (2010) foi de 100 mg L^{-1} .

Outros fatores descritos por Hayati et al. (2018), Abdolali et al. (2017) e Jin et al. (2018), que influenciam a capacidade máxima de adsorção em coluna é o fluxo de alimentação da coluna e a altura do leito. Segundo os autores, o aumento do fluxo diminui a capacidade máxima de adsorção, já que em fluxos mais baixos os íons metálicos possuem mais tempo para interagir com o adsorvente. Ainda segundo os autores, quanto maior a altura do leito maior será a capacidade máxima de adsorção da coluna, uma vez que o íon terá mais tempo de interação com o adsorvente.

Portanto a escolha de concentração inicial, altura de leito e fluxo podem ter influenciado no resultado obtido para a capacidade máxima de adsorção.

5. CONCLUSÕES

O adsorvente estudado pode ser uma alternativa viável de baixo custo para tratamento de água contaminada por metais pesados, uma vez que o adsorvente é obtido através de matéria prima de fonte natural.

A adsorção dos metais pesados no adsorvente estudado se adequou melhor ao modelo de isoterma de Langmuir, se mostrando favorável a remoção de todos os metais pesados testados. A capacidade máxima de adsorção no adsorvente desenvolvido foi maior para o Cd^{2+} , seguido pelo Cu^{2+} , Zn^{2+} e Ni^{2+} .

Os resultados obtidos em coluna de leito fixo para o Zn^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+} se mostraram o contrário do esperado, já que a capacidade de adsorção para esses metais mostrou-se diferente nos sistemas de reator batelada e coluna de leito fixo. Para o Ni^{2+} a capacidade de adsorção se deu semelhante para os dois sistemas estudados. Com os dados do reator batelada era esperado que a capacidade de adsorção em leito fixo se desse na seguinte ordem $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, porém o resultado foi $\text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

O volume de exaustão obtido para Ni^{2+} foi maior do que para os outros metais. Esse resultado não era esperado, uma vez que o resultado da capacidade máxima de adsorção do Ni^{2+} em batelada apresentou menor valor dentre os metais, esperando-se que para este metal o volume necessário para a exaustão da coluna fosse o menor.

Com os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que para o adsorvente testado o sistema adotado (reator batelada e coluna de leito fixo) influencia na capacidade de adsorção. Para os íons Cu^{2+} e Cd^{2+} essa influencia é mais significativa, uma vez que a diferença entre os sistemas se deu maior para esses metais. O Ni^{2+} apresentou pouca diferença entre as capacidades de remoção, mostrando que o sistema de remoção adotado não possui influencia significativa para esse metal.

De forma geral, quando comparado os resultados obtidos em reator batelada e coluna de leito fixo com outros trabalhos na literatura, apresentaram uma adsorção eficiente na remoção dos metais estudados.

REFERÊNCIAS

ABDOLALI, Atefeh et al. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 229, p.78-87, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.016>.

ALI, Rehab M. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, [s.l.], v. 91, n. 1, p.317-332, June 2016.

ARGUN, Mehmet Emin et al. Heavy metal adsorption by modified oak saw dust: Thermodynamics and kinetics. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 141, n. 1, p.77-85, 6 mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.095>.

BAE, Ji Young; LEE, Ha-jin; CHOI, Won San. Cube sugar-like sponge/polymer brush composites for portable and user-friendly heavy metal ion adsorbents. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 320, p.133-142, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.067>.

BEGNINI, Romualdo Morelato. **O Jerivá - Syagrus romanzoffiana (Cham.) Glassman (Arecaceae) - fenologia e interações com a fauna no Parque Municipal da Lagoa do Peri, Florianópolis, SC**. 2008. 103 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

BENVENUTI, Tatiane. **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

BORBA, Carlos Eduardo. **Modelagem da remoção e metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BORNA, Mohammad Omidvar et al. Batch and column studies for the adsorption of chromium(VI) on low-cost Hibiscus Cannabinus kenaf, a green adsorbent. **Journal Of**

The Taiwan Institute Of Chemical Engineers, [s.l.], v. 68, p.80-89, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2016.09.022>.

FOUST, A. S. Princípios das operações unitárias. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982

GASPAR, Ana Teresa Ferreira da Silva. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

HAYATI, Bagher et al. Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 346, p.258-270, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.172>.

HOMEM, Eduardo Machado. **Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado**. 2001. 132 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

JIN, Yu et al. Batch and fixed-bed biosorption of Cd(II) from aqueous solution using immobilized *Pleurotus ostreatus* spent substrate. **Chemosphere**, [s.l.], v. 191, p.799-808, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.154>.

KRISHNANI, K et al. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 153, n. 3, p.1222-1234, 30 maio 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.113>.

LUZ, Adriana Dervanoski da. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012. 193 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Cap. 193.

MATOUQ, Mohammed et al. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 3, n. 2, p.775-784, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.03.027>.

MEENA, Ajay Kumar et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbonaerogel as an adsorbent. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 122, n. 1-2, p.161-170, jun. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.024>.

MENDE, Mandy et al. Simultaneous adsorption of heavy metal ions and an ions from aqueous solution on chitosan—Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis. **Colloids And Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 510, p.275-282, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.033>.

METCALF; EDDY. Inc. **Wastewater Engineering treatment Disposal Reuse**. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1815p. 2003.

MOHAN, S.; GANDHIMATHI, R.. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal flyash as an adsorbent. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 169, n. 1-3, p.351-359, set. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.104>.

MOREIRA, Sarah de Abreu. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço de pendúculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em:

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

NGUYEN, Thuy Chung et al. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 270, p.393-404, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.047>

NGAH, W.s. Wan; HANAFIAH, M.a.k.m.. Removal of heavy metal ions from waste water by chemically modified plan twastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 10, p.3935-3948, jul. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.011>.

OLIVEIRA, E.a. et al. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. **Process Biochemistry**, [s.l.], v. 40, n. 11, p.3485-3490, nov. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2005.02.026>.

PEREIRA, Flaviane Vilela. **Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente**. 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p.

SOUSA, Francisco W. et al. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 91, n. 8, p.1634-1640, ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.02.011>.

SOUSA, Francisco Wagner de. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil. Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

SOUSA NETO, V. O. et al. Use of Coconut Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Bioresources*, v. 6, p. 3376-3395, 2012.

VILAR, Vitor Jorge Pais. **Remoção de íões metálicos em solução aquosa por resíduo da indústria de extração de agar**. 2006. 560 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2006.

WIERCINSKI, Adriano. **Galvanoplastia: melhorias no processo de zincagem eletrolítica**. 2015. 71 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Industrial, Departamento de Ciências Exatas e Engenharias, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Panambi, 2015. Cap. 71. Disponível em:

ZAGO, J. F. 202 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos)- Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

Acadêmica: Francine Caldart

Orientadora: Profa.Dra. Adriana Dervanoski