



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – UFFS

CAMPUS ERECHIM

CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

DANIELI BRANDLER

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE DE BAIXO
CUSTO PARA A ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES**

ERECHIM - RS

2018

DANIELI BRANDLER

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE DE BAIXO
CUSTO PARA A ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS -
Campus de Erechim, como parte das exigências
para obtenção do título de Engenheira Ambiental
e Sanitária.

Orientadora: Prof^a Dr.^a. Adriana Dervanoski

Co-Orientadora: Prof^a Dr.^a Gean Delise Pasquali Vargas

Erechim – RS

2018

DANIELI BRANDLER

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE DE BAIXO
CUSTO PARA A ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à
Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS -
Campus de Erechim, como parte das exigências
para obtenção do título de Engenheira Ambiental
e Sanitária.

Aprovada em ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Adriana Dervanoski (Orientadora)
UFFS – Erechim

Prof. Dr. Paulo Afonso Hartmann
UFFS – Erechim

Prof^a Dr^a Gean Delise L. P. Vargas (Co-
orientadora)
UFFS – Erechim

Prof. Dr. Eduardo Pavan Korf
UFFS – Erechim

Erechim, RS, julho, 2018

Dedico esse trabalho à minha família, por sua capacidade de acreditar e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foi que deram, a esperança para seguir. Pai, sua presença significou segurança e certeza de que não estou sozinha nessa caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que iluminou o caminho e permitiu que este momento pudesse se tornar realidade.

Agradeço especialmente aos meus pais (Emilio e Juraci) por sempre acreditarem na minha capacidade, não medindo esforços para me encorajar a ir atrás de meus sonhos, e todo o suporte dado, peço desculpas pelas ausências nos momentos em família quando tinha inúmeras tarefas da faculdade para realizar e quando fui realizar meu intercâmbio, a saudade foi imensa. Agradeço também à presença e ajuda de meus irmãos. Agradeço muito a minha irmã, Daiani, por acreditar na minha capacidade e nunca me deixar esquecer dos meus sonhos, obrigada de todo o coração pelo imensurável suporte. Agradeço também aos meus irmãos Douglas e Denilso, por todas as vezes que foram me buscar quando estava chovendo, pelos risos nos finais de semana, pelas comemorações nos finais de semestre e por todo o suporte.

Agradeço também a Universidade Federal da Fronteira Sul pela oportunidade concedida de poder cursar uma graduação de qualidade e por ter uma equipe de profissionais sempre dispostos a auxiliar e a compartilhar experiências com todos nós.

Agradeço às minhas professoras-orientadoras, Adriana Dervanoski e Gean Delise Pasquali Vargas por toda a orientação que me repassaram, não só ensinando, mas me fazendo realmente aprender. Por terem se dedicado juntamente na elaboração desse trabalho que se concretiza agora, depois de tantos esforços.

Agradeço também ao Gabriel André Tochetto por todos os momentos compartilhados no laboratório, por sempre estar disposto a me ajudar, a passar muitas manhãs e tardes no laboratório, meu muito obrigada por todo esforço e dedicação. Agradeço também a Joceane, pela ajuda na execução do meu Projeto de Conclusão de Curso, por todas as análises realizadas, por todo ensinamento compartilhado. Enfim, agradeço a todos que de alguma forma ou outra contribuíram e me auxiliaram na concretização desse sonho. A todos vocês, o meu muito obrigado!

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano.”

Isaac Newton

RESUMO

Neste estudo foi realizado o desenvolvimento de um carvão vegetal a partir de tratamento térmico do coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). O adsorvente desenvolvido demonstrou potencial de aplicação na remoção de íons metálicos tóxicos presentes em efluentes. No adsorvente foram realizadas as caracterizações química e física. Os testes BET e BJH feitos com o objetivo de conhecer a área superficial do material estudado, volume de poros, distribuição do tamanho de poros e irregularidade da partícula. A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de se obter as micrografias da estrutura física. Após caracterização do material adsorvente desenvolvido, foram realizados ensaios de adsorção, afim de verificar a eficiência do material na remoção de contaminantes metálicos presentes em águas. Neste estudo foi realizada a adsorção de níquel, cádmio, cobre e zinco monocomponentes e multicomponentes em reator batelada, em solução aquosa utilizando-se o adsorvente desenvolvido. Os ensaios de adsorção mostraram que o adsorvente apresenta afinidade pelos metais estudados. Através das isotermas de adsorção verificou-se que o melhor ajuste aos dados experimentais foi pela isoterma de Langmuir ($R^2= 0,96$) e a maior capacidade de adsorção foi encontrada para o Ni^{2+} seguido pelo Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} . Os testes foram realizados para três diferentes temperaturas onde a adsorção apresentou comportamento endotérmico. Isso pode ser atribuído ao aumento do número de sítios ativos na superfície do adsorvente com o aumento da temperatura. A adsorção se mostrou favorável energeticamente ($1 < n_f < 10$ e $0 < R_L < 1$). Os parâmetros termodinâmicos tais como ΔH° , ΔS° e ΔG° confirmaram o processo endotérmico, favorável para os íons Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , porém não espontâneo para o íon Cu^{2+} , podendo este novo adsorvente ser utilizado para remoção de metais pesados de águas de abastecimento. Para o sistema multicomponentes o adsorvente de coco de Jerivá se apresentou como efeito antagônico no processo de adsorção tendo maior preferência o Cu^{2+} , seguido do Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , a ordem de preferência para captação é justificada com base no valor de eletronegatividade, valor de dureza/maciez, raios iônicos, energia de hidratação e afinidade eletrônica, etc. dos íons metálicos.

Palavras-Chave: Remoção de metais pesados. Multicomponentes. Carvão ativado. Tratamentos de efluentes.

ABSTRACT

In this study, the removal of Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions from industrial effluent was investigated using a new adsorbent coconut of Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*). This adsorbent can be used for the removal of toxic metallic ions present in effluents. The surface functionality, morphology, crystallinity, thermal stability and charge of the *Syagrus romanzoffiana* was studied. The BET and BJH tests were conducted with the objective of knowing the surface area of the studied material, pore volume, pore size distribution and particle irregularity. The Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis was performed with the purpose of obtaining the micrographics of the physical structure. The adsorption assays showed that the adsorbent developed has affinity for the studied metals. By adsorption isotherms, the best fit to the experimental data was the Langmuir isotherm ($R^2 = 0.96$) and the highest adsorption capacity was found for Ni^{2+} followed by Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} . The tests were performed at three different temperatures where the adsorption presented endothermic behavior. This can be attributed to the increase in the number of active sites on the surface of the adsorbent resulting in an increased temperature. The adsorption was energetically favorable ($1 < n_f < 10$ and $0 < R_L < 1$). The thermodynamic parameters such as ΔH° , ΔS° and ΔG° have confirmed the favorable to the ions Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} but not spontaneous endothermic process to Cu^{2+} , and this new adsorbent can be used to remove heavy metals from the water supply. For the multicomponent system, the adsorbent of the Jerivá coconut had an antagonistic effect in the adsorption process with Cu^{2+} , followed by Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} , the order of preference for uptake is justified based on the electronegativity value, hardness/softness, ionic radius, hydration energy and electronic affinity, etc. of metal ions.

Keywords: Heavy metals removal. Multicomponent. Activated carbon. Wastewater treatment.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 MATERIAIS E MÉTODOS | 13 |
| 2.1 Desenvolvimento e caracterização do adsorvente | 13 |
| 2.2 Estudos de adsorção monocomponente | 15 |
| 2.3 Cinética de adsorção | 16 |
| 2.4 Equilíbrio termodinâmico de adsorção | 17 |
| 2.5 Estudo de adsorção multicomponente | 18 |
| 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 19 |
| 3.1 Caracterização do adsorvente | 19 |
| 3.1.1 Composição química e propriedades superficiais | 19 |
| 3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, Brunauer, Emmett, Teller - BET e Barret, Joyner e Halenda - BJH | 20 |
| 3.1.3 Grupos Funcionais presentes na superfície do adsorvente desenvolvido | 21 |
| 3.1.4 Ponto de carga zero (pH_{pzc}) | 22 |
| 3.2 Estudos de adsorção | 23 |
| 3.2.1 Cinética de adsorção | 23 |
| 3.2.2 Estudo cinético | 25 |
| 3.2.4 Termodinâmica de adsorção | 27 |
| 3.2.3 Investigação dos parâmetros termodinâmicos | 30 |
| 3.2.4. Estudo de adsorção multicomponente | 32 |
| 4 CONCLUSÃO | 35 |
| REFERÊNCIAS | 36 |

1 INTRODUÇÃO

A rápida industrialização dos centros urbanos tem resultado em um aumento crescente no lançamento de efluentes contendo metais pesados não tratados no meio ambiente (DONG *et al.*, 2016; HUANG; PAN, 2016; PUTRO *et al.*, 2017; SHARIFPOUR *et al.*, 2018). A inserção destes metais pesados no meio ambiente tem impactado severamente, a fauna, flora e o próprio ser humano (HACKBARTH *et al.*, 2015; WU *et al.*, 2017), prejudicando consideravelmente a qualidade de vida das populações (ABDEL SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011; HUANG; PAN, 2016; TAHA *et al.*, 2016).

Os metais pesados como o cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), zinco (Zn), manganês (Mn) e níquel (Ni) são constantemente detectados em efluentes industriais. São oriundos de atividades de metalização, mineração, fundição, fabricação de bateria, curtumes, refino de petróleo, fabricação de tinta, pesticidas, pigmentos, etc (ABDEL SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011; HEGAZI, 2013; MAHMOUD *et al.*, 2010; MEENA *et al.*, 2005, 2008a, 2008b; NADEEM *et al.*, 2013; PALMA; FREER; BAEZA, 2003; PAWAR *et al.*, 2016; TAHA *et al.*, 2016; WAN NGAH; HANAFIAH, 2008). Para as indústrias, a busca por novas tecnologias está na necessidade de processos mais eficientes na remoção destes contaminantes, processos menos onerosos de menor custo de instalação e operação, unidades mais compactas que operem com maior flexibilidade e com bom desempenho na remoção dos compostos tóxicos (MALIK; DAHIYA; LATA, 2017; TAHA *et al.*, 2016).

Os metais pesados encontram-se no solo, no ar e na água devido principalmente a fontes antropogênicas (GLATSTEIN; FRANCISCA, 2015), quando liberados no meio ambiente em concentrações acima do estabelecido na legislação vigente, iniciam-se processos de degradação dos recursos naturais, levando a grandes e preocupantes consequências à vida humana e ao meio ambiente. Os metais pesados não são biodegradáveis e eles podem ser acumulados em tecidos vivos, causando diversas doenças e distúrbios, por isso eles devem ser removidos antes da descarga e lançamento do efluente em corpos receptores (ABDELFATTAH *et al.*, 2016; GLATSTEIN; FRANCISCA, 2015; KAMARI *et al.*, 2014; PARK *et al.*, 2016; SHAKER; ALBISHRI, 2014; TAHA *et al.*, 2016; TEODORO *et al.*, 2017).

Várias são as tecnologias de tratamentos para a remoção desses compostos metálicos tóxicos em efluentes aquosos, tais como: filtração por membrana (osmose reversa, nanofiltração, etc.), precipitação química (hidróxidos, sulfetos, etc.), redução eletrolítica, extração com solvente, troca iônica e adsorção (ABDEL SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011; AMUDA; GIWA; BELLO, 2007; GUIZA, 2017; SHARIFPOUR *et al.*, 2018; TAHA *et al.*,

2016; ZHANG *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2018). Entretanto, o método de adsorção seria o mais efetivo para o tratamento desses efluentes (TAN; HAMEED, 2017), devido à sua alta eficiência, flexibilidade técnica e custo-benefício (DONG *et al.*, 2016; HUBADILLAH *et al.*, 2017), além disso, os outros processos geralmente são caros (TAYLOR *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2018) e muitas vezes não conseguem alcançar os limites estabelecidos pelas legislações para a concentração do efluente descartado nos corpos d'água.

O processo de adsorção para remoção de metais pesados é um método alternativo e eficiente. Neste processo, os adsorventes ainda podem ser regenerados por dessorção, que é uma técnica reversível, e o adsorvente regenerado pode ser reutilizado para vários ciclos de adsorção ou para diversas outras finalidades. E com base neste mecanismo de regeneração, a adsorção se torna um método ambientalmente aceitável e conseqüentemente, o processo de adsorção torna-se uma das principais técnicas no tratamento de águas residuais (CAROLIN *et al.*, 2017). Além disso, a adsorção pode ser realizada em reator batelada ou coluna de leito fixo, mono ou multicomponente sendo que a escolha do mecanismo depende do tipo de aplicação e dos requisitos a serem considerados (AGUAYO-VILLARREAL; BONILLA-PETRICIOLET; MUÑIZ-VALENCIA, 2017; BOUHAMED *et al.*, 2016; KAVAND *et al.*, 2017).

Desde os primeiros estudos realizados para remoção de íons metálicos, o carvão ativado foi sem dúvida o mais popular e amplamente utilizado como adsorvente para aplicações em tratamento de água em todo o mundo. Apesar do seu vasto uso, o carvão ativado continua sendo um material relativamente caro, pois quanto melhor for sua qualidade, maior seu custo. Contudo, há um interesse crescente em encontrar adsorventes alternativos, buscando redução no custo da operação, sem que haja diminuição da eficiência do processo de adsorção (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016).

Desta forma materiais alternativos obtidos de fontes naturais, apresentam-se como potenciais adsorventes de baixo custo, pois estes estão disponíveis em grandes quantidades. Quando obtidos a partir de operações resíduos de operações agrícolas (BABEL; KURNIAWAN, 2003; HUBADILLAH *et al.*, 2017; SUHAS *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2018), estes resíduos, tais como cascas, serragem e farelo de trigo, oferecem baixo valor econômico, e possuem uma problemática quanto à disposição (ABDEL SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011; SUHAS *et al.*, 2016; TIRYAKI *et al.*, 2014). Diversos autores relatam a adsorção de metais pesados usando uma variedade de carvões ativados de baixo custo produzidos a partir de bagaço de cana (ARANDA *et al.*, 2016), casca de amendoim (ABDEL SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011), casca de amêndoas (TIRYAKI *et al.*, 2014), fibra e casca de coco (MALIK;

DAHIYA; LATA, 2017; WU et al., 2017), cinza de cascas de arroz (TIRYAKI *et al.*, 2014), celulose (SUHAS *et al.*, 2016), entre outros.

No presente estudo, um material de baixo custo, coco de Jerivá, tem sido usado para o desenvolvimento de carvão ativado. Coco de Jerivá tem um baixo valor econômico e o processo adotado para ativação do carbono é simples e economicamente viável. O trabalho apresenta novos dados e o processo de remoção foi otimizado para vários parâmetros de reação. Cinética e equilíbrio de remoção da adsorção de metais pesados (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}) sobre carvão ativado de coco de Jerivá foram realizados neste trabalho. Estudos termodinâmicos também foram realizados para entender os processos de remoção de metais pesados. Os resultados mostram que o adsorvente pode ser uma alternativa segura para materiais caros, incluindo carvão ativado.

Diante do cenário e da busca por tratamentos eficientes na remoção de compostos metálicos tóxicos presentes em efluentes, são necessários maiores estudos voltados à prática da adsorção mono e multicomponente, já que o processo adsorptivo tem se mostrado efetivo e viável tanto economicamente, quanto ambientalmente. Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento e caracterização do adsorvente desenvolvido através da fruta de coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) para a remoção mono e multicomponente de metais pesados em efluentes industriais em reator batelada, visando atender adequadamente à legislação vigente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Desenvolvimento e caracterização do adsorvente

O adsorvente utilizado foi obtido através da fruta, na fase verde, da planta *Syagrus romanzoffiana* também conhecida como Jerivá, este foi coletado na região Norte do Rio Grande do Sul. Após a colheita, o fruto foi levado para a secagem em estufa, após secagem, o material foi moído, gaseificado e pirolisado a 500°C durante 2 horas e 30 min. (tempo obtido através de testes preliminares). Após a ativação o adsorvente foi peneirado em peneira 60 mesh, acondicionado em frascos de polietileno e armazenado em dessecador.

A caracterização do adsorvente foi realizada através dos testes de tamanho de partícula, umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo. Também foram realizados experimentos para determinação dos grupos funcionais de superfície e ponto de carga zero (PCZ) do carvão ativado. Os testes Brunauer, Emmett, Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH) foram feitos com o objetivo de conhecer a área superficial do material estudado, volume de poros, distribuição do tamanho de poros e irregularidade da partícula. A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de se obter as micrografias da estrutura física da amostra.

Os teores de cinza e umidade das amostras foram determinados com base nos métodos padrão (NBR 10664, 1989). O ponto de carga zero (pHpzc) foi determinado usando o método já referenciado (FIOL; VILLAESCUSA, 2009; MILONJIĆ; RUVARAC; ŠUŠIĆ, 1975).

A determinação dos grupos funcionais da superfície seguiu o método titulométrico de Boehm (BOEHM, 1994), onde 2g de amostra de carvão foram colocados em contato com 50 mL de 0,1 N das seguintes soluções: NaOH (para determinação dos ácidos totais), Na₂CO₃ (para determinação dos grupos carboxílicos e lactônicos), NaHCO₃ (para determinação dos grupos carboxílicos) e HCl. Os frascos foram selados e agitados em agitador orbital por 24 h. Após este período, as amostras foram filtradas e obtidas 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), juntamente com o indicador fenolftaleína, realizando a titulação de retorno com a solução de NaOH (0,1N). Para a alíquota de HCl, foi adicionada fenolftaleína com posterior titulação com solução padrão de NaOH (0,1N). Os testes em branco (sem carvão ativado) foram realizados seguindo a mesma metodologia descrita. Todas as soluções foram padronizadas antes dos ensaios titulométricos. Para os cálculos dos grupos ácidos foi utilizada a Equação 1:

$$mEq_{g(GA)} = \frac{Vt * Na * (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde: V_b e V_{am} são os volumes de solução padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da alíquota, respectivamente (mL); V_t = volume da solução de HCL usado na adsorção (mL); V_{al} = volume da alíquota filtrada tomada para a titulação (mL); N_b = concentração da solução de NaOH.

O número de grupos básicos foi determinado através da titulação da alíquota de HCl. Para os cálculos dos grupos básicos foi utilizada Equação 2:

$$mEq_{g(GB)} = \frac{Vt * N_b * (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad \text{Equação 2}$$

A determinação dos grupos funcionais de superfície nas amostras foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Total de Fourier Atenuada - FTIR da marca Shimadzu. Os espectros foram registrados nas varreduras de 4000 a 200 cm^{-1} .

Para realização do ensaio de adsorção B.E.T., foram pesados aproximadamente 100 mg da amostra e colocadas em uma célula de cristal de quartzo, as amostras foram preparadas de forma a retirar a umidade residual e demais voláteis presentes. Para isso, as amostras passaram por um processo de degaseificação em uma estação de gás do equipamento, em que permaneceram por 20 horas, à 200°C e sob vácuo de 0,1 mmHg. Após este tratamento, a amostra foi acondicionada em uma estação de análise. Na estação de análise, a amostra permaneceu mergulhada em nitrogênio líquido durante todo o ensaio para manutenção da estabilidade térmica.

Barret, Joyner e Halenda em 1951 apresentaram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição de tamanho de poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido, com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto na adsorção, quanto na dessorção, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95, ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação. Este método fornece a porosidade, volume do poro e tamanho do poro distribuído. Os testes de B.E.T. e BJH foram realizados no Instituto de Engenharia e Tecnologia da UNESC - SC.

Também foi realizada a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, afim de se obter informações estruturais das amostras. A mesma consiste na aplicação de um feixe fino de elétrons de alta energia que irá incidir na superfície da amostra onde, ocorrerá uma interação em que parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) – imagem de elétrons retro-espalhados – ou nesta interação a amostra emite o elétron produzindo a chama imagem de ES (elétrons secundários). As imagens microscópicas foram obtidas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura ZEISS, modelo EVO MA10, Instituto de Engenharia e tecnologia da UNESC - SC.

2.2 Estudos de adsorção monocomponente

Os reagentes químicos utilizados foram de grau de analítico (PA), sendo as soluções de íons metálicos 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), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Dinâmica). O pH das soluções foram ajustados aos valores desejados utilizando soluções de HCl e NaOH. 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. O adsorvente utilizado foi desenvolvido no laboratório de efluentes da Universidade Federal da Fronteira Sul -UFFS em parceria com a Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC.

Os experimentos de adsorção foram realizados em sistema batelada adicionando uma quantidade de amostra adsorvente em 100 mL de soluções com concentrações iniciais conhecidas de Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} . As amostras foram agitadas a 150 rpm e após um período determinado, foram filtradas e a concentração dos íons metálicos nos sobrenadantes foram determinados por Espectrofotometria de Absorção Atômica. A remoção de íons metálicos foi investigada em função de parâmetros como: pH (5,0–6,0), concentração inicial de adsorvente (0,2–2 g/100mL), tempo de contato (1–30 min), temperatura (23°C, 33°C e 43°C) e concentração inicial de metal (20-100 mg/L). A quantidade dos íons metálicos adsorvidos no equilíbrio, q_e , em cada Erlenmeyer, foi calculada pela Equação 3 obtida através de um balanço de massa.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Equação 3

Onde o q_e é a concentração da fase adsorvente após o equilíbrio (mg de íons metálicos/g adsorvente), C_0 e C_e são as concentrações inicial e final (equilíbrio) de íons metálicos em solução (mg L^{-1}), V é a volume de solução (L) e m é a massa de adsorvente (g). Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

2.3 Cinética de adsorção

As cinéticas de adsorção definem a eficiência dos processos adsortivos, através dela é possível determinar o modelo que representa o processo adsortivo (SOLIMAN *et al.*, 2017). Diversos modelos podem ser aplicados para a adsorção de íons metálicos em superfícies sólidas em soluções aquosas, os modelos mais utilizados são as cinéticas Pseudo 1° ordem, cinética Pseudo 2° ordem e difusão intrapartícula (HO; MCKAY, 1999, 1998a; MCKAY, 1982). A Tabela 1 sumariza as equações e modelos utilizados neste trabalho.

Tabela 1- Modelos utilizados para a avaliação do processo de adsorção de metais pesados.

| Modelo | Equação Linear | Parâmetro | Referência |
|--------------------------|--|---|---------------------------------------|
| <i>Modelos Cinéticos</i> | | | |
| Cinética Pseudo 1º ordem | $\log(q_e - qt) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t$ | qt é a quantidade de íons metálicos adsorvidos no tempo (t) (mg.g^{-1}); q_e é a quantidade de íons metálicos adsorvido no equilíbrio k_1 é uma constante de velocidade de adsorção de cinética pseudo 1º ordem (L.h^{-1}). k_2 e q_2 podem ser obtidos do gráfico de $t, t/q$ versus t . | (HO; MCKAY, 1999, 1998a; MCKAY, 1982) |
| Cinética Pseudo 2º ordem | $\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}$ | k_2 é a constante da velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}$); q_2 é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}). q_t é a quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}) em um tempo t (min), | (HO; MCKAY, 1999, 1998a; MCKAY, 1982) |
| Difusão Intrapartícula | $q_t = K_{in} t^{1/2} + C$ | K_{in} representa o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$) C é uma constante relacionada à espessura da camada limite. | (HO; MCKAY, 1999, 1998a; MCKAY, 1982) |

2.4 Equilíbrio termodinâmico de adsorção

O equilíbrio de adsorção fornece informações fundamentais para explicar a aplicabilidade do processo de adsorção (YEDDOU; BENSMAILI, 2007). A taxa de adsorção, encontrada nos estudos cinéticos, anteriormente citados, é utilizada para determinar as variações da energia livre de Gibbs (ΔG_{ads}), da entalpia (ΔH_{ads}) e da entropia (ΔS_{ads}) que são importantes parâmetros termodinâmicos (GUPTA; SEN, 2017). As isotermas de equilíbrio de adsorção indicam como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se pode ser obtida a purificação requerida, ainda fornecem uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá. Os modelos isotérmicos de Langmuir e Freundlich (Tabela 2) são

amplamente utilizados (WANG *et al.*, 2017) para representar dados de equilíbrio de adsorção de fase líquida (PUTRO *et al.*, 2017).

Tabela 2 - Modelos isotérmicos utilizados para a avaliação do processo de adsorção de metais pesados.

| Modelo | Equação Linear | Parâmetro | Referência |
|----------------------------|---|--|----------------------------|
| <i>Modelos Isotérmicos</i> | | | |
| Langmuir | $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{\theta^\circ b} + \frac{C_e}{\theta^\circ}$ | As constantes de Langmuir b e θ° podem ser encontrados através do gráfico $1/q_e$ versus $1/C_e$. | (ARMBRUSTER; AUSTIN, 1944) |
| Freundlich | $\ln(q_e) = \frac{1}{n} \ln(C_e) + \ln(k)$ | As constantes de Freundlich k e $1/n$ são calculadas pelo gráfico de $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$. | (ARMBRUSTER; AUSTIN, 1944) |

2.5 Estudo de adsorção multicomponente

Os experimentos de adsorção multicomponentes foram realizados em um sistema batelada adicionando 0,2 g de adsorvente em 100 mL de soluções com concentrações iniciais conhecidas dos íons Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} , nas mesmas condições operacionais utilizadas para as análises monocomponentes.

O modelo estendido de Langmuir pode ser usado para descrever os dados de adsorção multicomponentes, onde baseia-se na interação entre as espécies, de acordo com a Equação 4:

$$q_{ei} = \frac{q_{max,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^k b_{L,j} C_{e,j}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde k é o número de componentes na mistura e as constantes $q_{max,i}$ e $b_{L,i}$ são obtidas dos dados monocomponentes da espécie “i”, C_e é a concentração de equilíbrio da espécie “i” no sistema multicomponente (ARMBRUSTER; AUSTIN, 1944). Todos os dados obtidos foram tratados com o auxílio do software Statistica.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização do adsorvente

3.1.1 Composição química e propriedades superficiais

A Tabela 3 apresenta as propriedades químicas e superficiais do adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*).

Tabela 3 - Características químicas e superficiais do adsorvente produzido.

| | | |
|----------------------------------|--|-------------------|
| Composição estrutural | Material Volátil (%) | 26,47 |
| | Umidade (%) | 1,17 |
| | Teor de cinzas (%) | 13,53 |
| | Carbono Fixo (%) | 58,83 |
| Propriedades superficiais | Volume total de poros (g cm^{-3}) | 0,048 |
| | Área interna dos poros ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | 18,31 |
| | Área específica da superfície ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | 107,57 |
| | Diâmetro médio dos poros (Å) | 34,50 |
| Densidade | Densidade real (g cm^{-3}) | $1,53 \pm 0,0004$ |
| Granulometria | Faixa (mm) | 0,250 |

Após gaseificação e pirólise o adsorvente foi peneirado em uma faixa de granulometria média de 0,250 mm, no qual apresentou melhores resultados nos testes preliminares. A influência do tamanho da partícula é aumentar a capacidade de adsorção conforme diminui-se a granulometria do adsorvente, devido ao aumento da área superficial (MALIK; DAHIYA; LATA, 2017).

Através da caracterização, descrita na Tabela 3, o adsorvente desenvolvido apresentou baixa umidade, baixo conteúdo de cinzas e elevado conteúdo de carbono fixo, resultados semelhantes foram encontrados na remoção de p-cresol em carvão ativado de casca de coco (ZHU; KOLAR, 2016).

Neste estudo o carvão ativado desenvolvido a partir do coco de Jerivá apresentou uma área superficial de $107,57 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ o que demonstra potencial para a utilização como adsorvente para a remoção de contaminantes em água. No estudos realizado por Singh e Balomajumder (2016) para a remoção de fenol e cianeto com carvão ativado de casca de coco, os mesmos

obtiveram uma área superficial de $81,82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, estes afirmam que com este valor de área para o carvão ativado de casca de coco pode ser utilizado como adsorvente.

3.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, Brunauer, Emmett, Teller - BET e Barret, Joyner e Halenda - BJH

As imagens da superfície do carvão ativado foram obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, na ampliação de 500 a 2000 vezes e são apresentadas na Figura 1. Através da Figura 1 e dos testes de BET e BJH é possível verificar a presença de um grande número de poros existentes confirmando os resultados da caracterização estrutural no qual se obteve que a distribuição do tamanho de poros varia entre 20 a 50 nanômetros, sendo que predominam os mesoporos (diâmetro médio em torno de 34,5 nanômetros). Malik; Dahiya; Lata, (2017) em seu estudo de adsorção através de carvão de coco encontraram também uma morfologia densa e porosa.

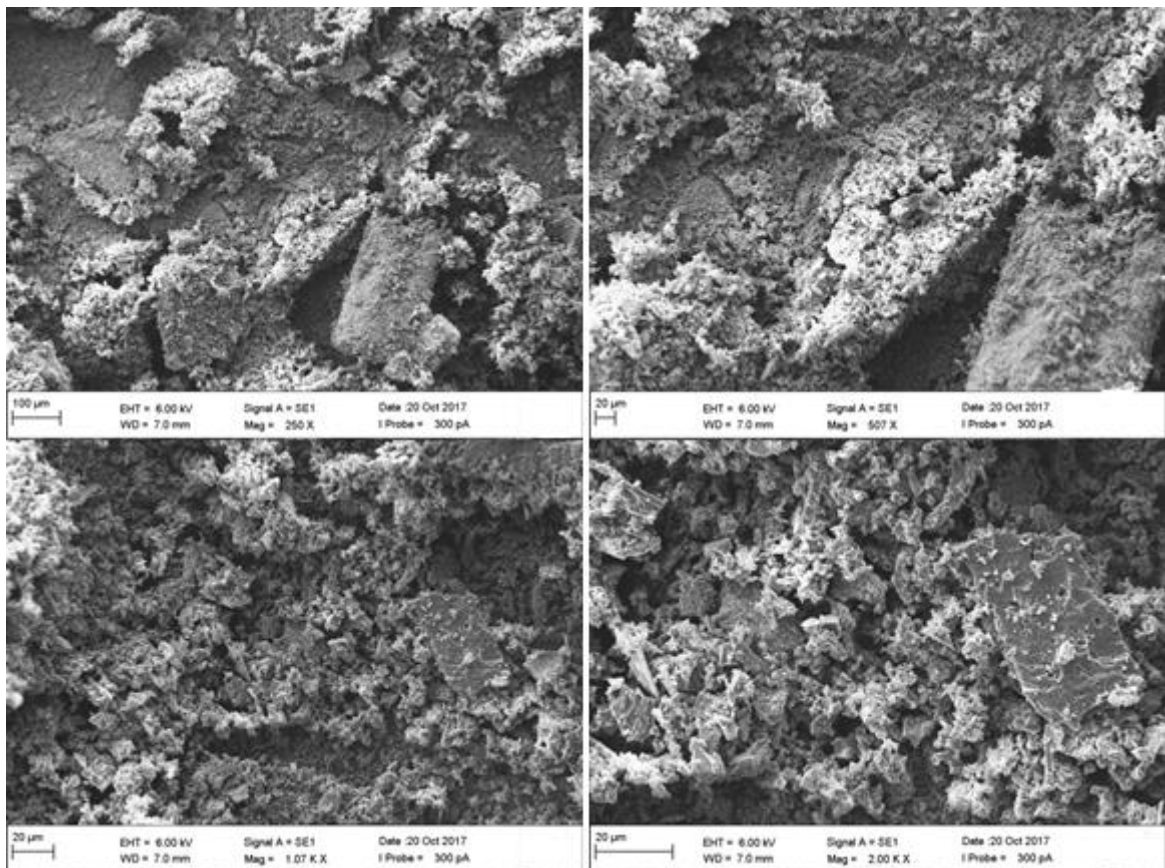


Figura 1- Microscopia Eletrônica de Varredura MEV nas ampliações de 250, 600, 1000 e 2000 vezes.

A estrutura porosa favorece a difusão de íons metálicos do exterior para o interior do adsorvente e proporciona uma área superficial específica mais elevada e mais ligantes para a adsorção de íons metálicos (BANERJEE; SHARMA, 2013; GUPTA; GUPTA; KHARAT, 2018).

3.1.3 Grupos Funcionais presentes na superfície do adsorvente desenvolvido

O espectro de FTIR para a análise dos grupos funcionais pode ser observado na Figura 2. A presença de grupos funcionais como C – O, C = O, C – H e O – H é uma das principais características atribuídas à presença de celulose, hemiceluloses e lignina, o que é característica das fibras naturais (SREEKALA; KUMARAN; THOMAS, 1997).

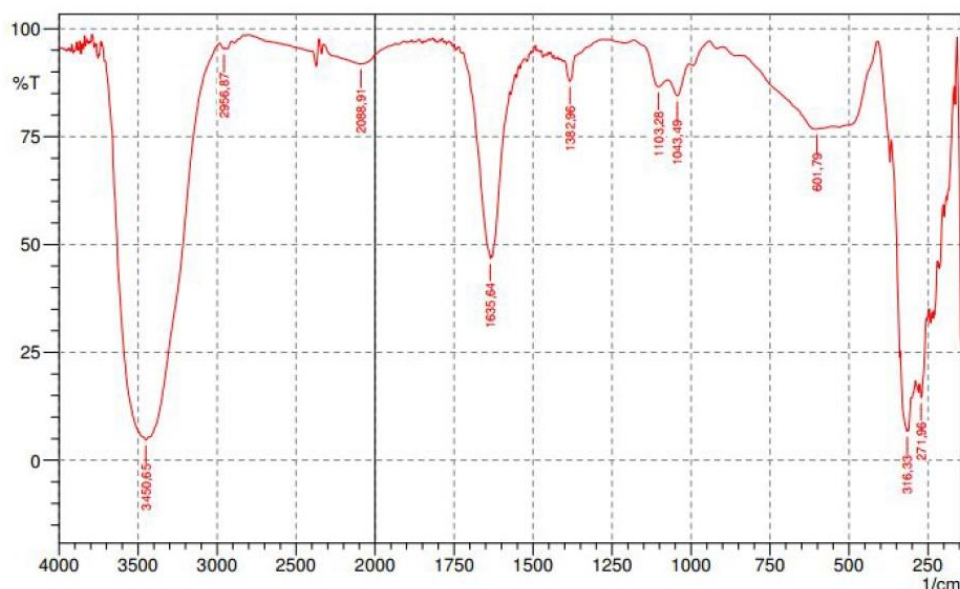


Figura 2 - Espectro de FTIR para o adsorvente.

O espectro mostra picos característicos que correspondem a grupos funcionais típicos de carvão ativado. A faixa de absorção ampla, maximizando a $3450,65\text{ cm}^{-1}$, tem origem nas vibrações de deformação O – H dos grupos hidroxila envolvidos na construção de pontes de hidrogênio (MARTINS *et al.*, 2015; PAP *et al.*, 2017). As bandas de $1635,54\text{ cm}^{-1}$ e 316 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento C=O em carboxila, grupos alcenos e anéis aromáticos, a banda vibracional em $1382,36\text{ cm}^{-1}$ é devido à curvatura CH (CHANGMAI *et al.*, 2018). Já as bandas entre 1260 e 1050 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento de C – O em ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e ésteres (HOSEINZADEH HESAS *et al.*, 2013). O pico

em torno de 1040 cm^{-1} representa as vibrações de estiramento de C–O de éteres e álcoois (CHANGMAI *et al.*, 2018; ENNIYA; RGHIQUI; JOURANI, 2018). Estes grupos funcionais têm uma alta afinidade em relação aos íons de metais pesados (PAP *et al.*, 2017).

O método de Boehm tem sido aplicado em estudos de carbonos ativados, pois fornece informações qualitativas e quantitativas sobre grupos oxigenados presentes na superfície de materiais carbonados. Este método assume que grupos de diferentes acidez podem ser neutralizados por bases de diferentes forças. O NaOH neutraliza todos os grupos ácidos (carboxílico, lactônico e fenólico), o Na_2CO_3 reage com os grupos carboxílico e lactônico, o NaHCO_3 neutraliza apenas os grupos carboxílicos e o HCl neutraliza todos os grupos básicos (BOEHM, 1994). Logo, através do método de Boehm, Tabela 4, observou-se que o carvão ativado utilizado apresentou maior quantidade de grupos funcionais básicos, comparado com os grupos ácidos. Dentre os grupos ácidos o carvão ativado apresentou maior quantidade de grupos lactonas, comparados com os grupos carboxílicos e fenólicos. Estudos similares encontraram, também, através da titulação de Boehm um adsorvente rico em grupos funcionais básicos, onde foram realizados estudos para a remoção de p-cresol em carvão ativado de casca de coco (ZHU; KOLAR, 2016).

Tabela 4 - Grupos funcionais de acordo com o método de Boehm.

| Adsorvente | Grupos | Grupos | Grupos | Grupos | Grupos |
|------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--|-------------------------------------|
| | Básicos (mEq g ⁻¹) | Ácidos (mEq g ⁻¹) | Lactonas (mEq g ⁻¹) | Carboxílicos (mEq g ⁻¹) | Fenólicos (mEq g ⁻¹) |
| | $9,58 \times 10^{-4}$ | $2,82 \times 10^{-4}$ | $2,16 \times 10^{-4}$ | $2,5 \times 10^{-5}$ | $4,16 \times 10^{-5}$ |

3.1.4 Ponto de carga zero (pH_{pzc})

O valor de pH_{pzc} fornece informações sobre interações eletrostáticas entre adsorventes e espécies metálicas em solução, em $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, a carga superficial é positiva e possivelmente interage com espécies negativas, enquanto em $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ a carga superficial é negativa e pode interagir com espécies positivas em solução (FIOL; VILLAESCUSA, 2009; KEBEDE *et al.*, 2018). Com mudanças de pH a carga superficial do adsorvente tende a variar também (RENGARAJ; MOON, 2002). O pH_{PCZ} é o valor onde a curva corta o eixo x, Figura 3.

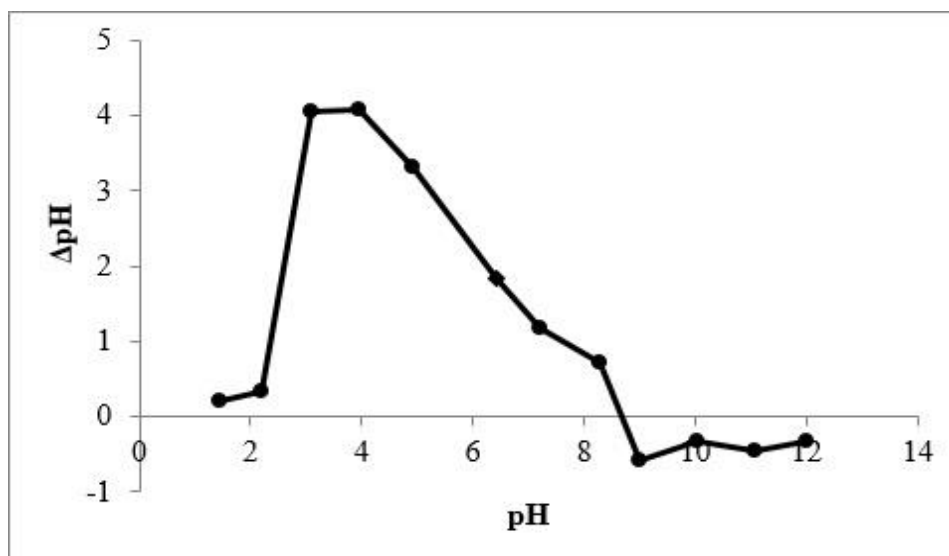


Figura 3 - Gráfico do Ponto de Carga Zero.

A análise de ponto de carga zero é importante, uma vez que o pH afeta na adsorção de íons metálicos. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme as cargas da superfície do adsorvente, que dependem da sua composição e características (LOPIČIĆ *et al.*, 2017). O ponto de carga zero de 8,6 foi encontrado através do gráfico do valor de pH inicial pela diferença do pH final e inicial. Em pH baixo, a superfície dos adsorventes seria circundada por grandes quantidades de íons hidrônio (H_3O^+). Por outro lado, em valores de pH mais altos, a superfície dos adsorventes seria cercada por grandes quantidades de íons de hidróxido (OH^-) (CHANGMAI *et al.*, 2018).

3.2 Estudos de adsorção

Para avaliar a eficiência do processo de adsorção, é necessário determinar os efeitos de diferentes parâmetros operacionais, como: pH, concentração de adsorvente, concentração de metal e tempo de contato.

3.2.1 Cinética de adsorção

Os testes cinéticos em batelada são realizados com o objetivo de determinar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente, conhecido como equilíbrio de adsorção. A cinética de adsorção descreve a taxa de adsorção do soluto na interface

sólido líquido e fornece informações valiosas sobre os caminhos e mecanismos de reação (ALI et al., 2016).

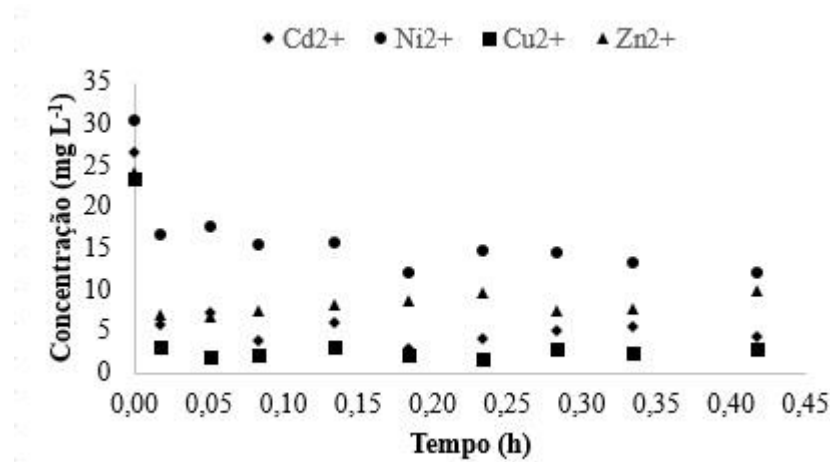


Figura 4 - Cinética de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa ($m=0,2$ g; $C_{in}=25$ mg L⁻¹; 150 rpm)

A Figura 4 apresenta as cinéticas de adsorção para o sistema monocomponente dos íons metálicos em solução aquosa. A concentração estudada foi de aproximadamente 25 mg L⁻¹, a temperatura foi mantida constante em 23°C e o pH inicial de adsorção foi de 5,5. A concentração de 25 mg L⁻¹ foi escolhida levando-se em consideração os futuros ensaios multicomponentes, pois na mistura não se deve ultrapassar 100 mg L⁻¹ dos metais, podendo comprometer a solubilidade dos íons em solução e promover a sua precipitação.

Para os quatro metais estudados, a velocidade de adsorção foi considerada rápida (em torno de 15 min). Um dos motivos pode estar relacionado a granulometria do adsorvente, (60 mesh), adsorção na superfície e no macroporo. Outro motivo da rápida adsorção pode estar relacionado à forte agitação (150 rpm), no qual diminui a espessura da camada limite, diminuindo as resistências e promovendo uma rápida transferência de massa da fase fluida para a superfície do adsorvente.

3.2.2 Estudo cinético

Modelos cinéticos listados na Tabela 1 foram aplicados aos dados experimentais obtidos e os parâmetros cinéticos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos para adsorção dos íons metálicos monocomponente.

| | Cd²⁺ | Zn²⁺ | Cu²⁺ | Ni²⁺ |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| q_{exp} (mg g⁻¹) | 11,84 | 8,67 | 10,74 | 9,15 |
| <i>Cinética Pseudo 1° Ordem</i> | | | | |
| q_t (mg g⁻¹) | 4,72 | 3,07 | 2,40 | 4,03 |
| k₁ (1 min⁻¹) | 4,93 | 8,50 | 7,26 | 5,51 |
| R² | 0,63 | 0,49 | 0,53 | 0,73 |
| <i>Cinética Pseudo 2° Ordem</i> | | | | |
| q_t (mg g⁻¹) | 10,98 | 7,48 | 10,36 | 8,97 |
| k₂ (g mg⁻¹h⁻¹) | 103,51 | 22,32 | 46,72 | 8,29 |
| R² | 0,99 | 0,99 | 0,99 | 0,99 |
| <i>Difusão Intrapartícula</i> | | | | |
| k_{in} (mg g⁻¹min^{-1/2}) | 37,15 | -3,38 | 49,85 | 8,48 |
| R² | 0,78 | 0,87 | 0,86 | 0,96 |

A Cinética Pseudo 1ª Ordem é um dos modelos mais utilizados para descrever a cinética de adsorção de um soluto a partir de soluções aquosas. A equação de Pseudo 1ª Ordem é utilizada para a adsorção em um sistema líquido/sólido com base na capacidade do adsorvente e assume que a taxa de mudança na absorção do adsorvente com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e na quantidade de adsorção sólida com o tempo (ALI *et al.*, 2016). Através dos resultados apresentados na Tabela 5 e na Figura 5

especialmente os valores de R^2 pode-se concluir que este ajuste não pode ser utilizado para descrever o processo de adsorção do adsorvente desenvolvido.

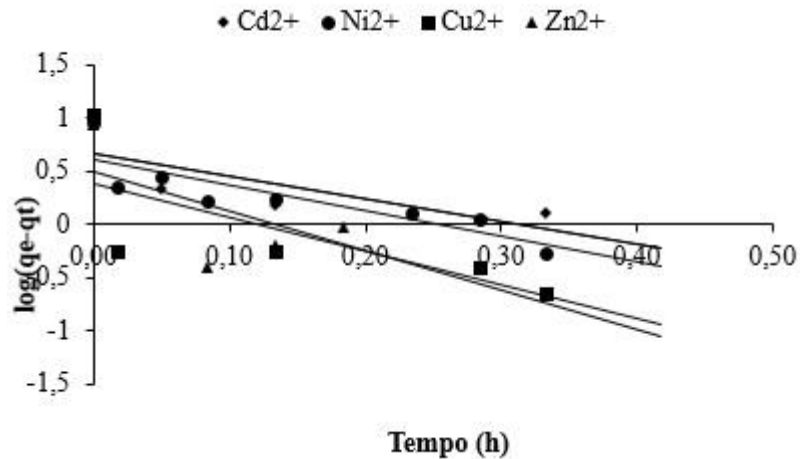


Figura 5 - Cinética Pseudo 1^o ordem.

A equação de Pseudo 2^a Ordem é baseada na capacidade de adsorção da fase sólida. Esta equação é fundamentada na capacidade de equilíbrio de adsorção onde é pressuposto que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados. A taxa de adsorção está relacionada à concentração dos sítios ativos na superfície do adsorvente (ALI *et al.*, 2016).

Considerando os excelentes valores de R^2 (próximos à unidade $R^2 = 0,99$, Tabela 5, Figura 6) obtidos a partir do modelo de Pseudo 2^a Ordem e o fato de q_t calculados estarem muito próximos do q_{exp} experimental, pode-se concluir que a adsorção de todos os metais segue este modelo. A aplicabilidade desse modelo cinético indica que a adsorção de todos os metais avaliados neste estudo envolve mecanismos de complexação e troca iônica (OUYANG *et al.*, 2014; PADMAVATHY; VASUDEVAN; DHINGRA, 2003; SEBASTIAN; NANGIA; PRASAD, 2018; ZHONG *et al.*, 2012).

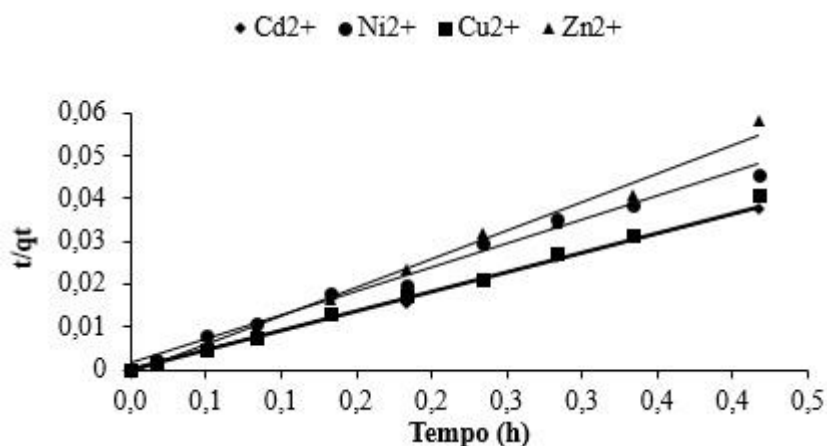


Figura 6 - Cinética Pseudo 2º ordem.

A etapa que limita os processos adsorptivos pode ser atribuída à difusão intrapartícula muito lenta, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (ALI *et al.*, 2016; HO; MCKAY, 1998b).

O modelo de difusão intrapartícula é usado para investigar o mecanismo de difusão de íons metálicos no adsorvente (ALI *et al.*, 2016; AN *et al.*, 2017). As curvas resultantes podem apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo adsorptivo. A primeira porção linear representa a adsorção da superfície externa, considerada um processo rápido. A segunda porção é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro das partículas é a etapa que limita o processo. A terceira porção linear é o estágio de equilíbrio final, na qual a difusão intrapartícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorvente (CHEN; WU; CHONG, 2003). Se a porção linear passar pela origem então a difusão dentro das partículas é o único processo limitador da taxa adsorptiva. Caso contrário, a limitação inclui outros mecanismos além da difusão intrapartícula (WANG *et al.*, 2017).

3.2.4 Termodinâmica de adsorção

Os dados obtidos dos experimentos de adsorção foram submetidos à modelagem de equilíbrio, a fim de compreender o mecanismo do processo de adsorção, sendo ajustados por modelos de dois parâmetros, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich (modelos e equações são apresentados na Tabela 2). As isotermas experimentais foram determinadas para uma concentração de metal de 20 a 100 mg L^{-1} durante 15 min (tempo de equilíbrio obtido dos resultados cinéticos) em pH 5,5. Os parâmetros obtidos estão resumidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de Langmuir, Freundlich para a adsorção de íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} .

| | T (°C) | Langmuir | | | Freundlich | | |
|------------------|--------|----------------------------------|----------------------------|-------|------------|-------|-------|
| | | q_{\max} (mg g ⁻¹) | R_L (L g ⁻¹) | R^2 | n_F | k_F | R^2 |
| Cu^{2+} | 23 | 16.01 | 0.85 | 0.89 | 12.12 | 11.32 | 0.87 |
| | 33 | 22.76 | 0.38 | 0.87 | 4.66 | 9.55 | 0.84 |
| | 43 | 25.08 | 0.30 | 0.90 | 0.22 | 10.27 | 0.85 |
| Ni^{2+} | 23 | 5.55 | 0.05 | 0.99 | 4.15 | 1.63 | 0.99 |
| | 33 | 29.07 | 0.07 | 0.87 | 2.12 | 3.15 | 0.61 |
| | 43 | 36.99 | 0.11 | 0.81 | 2.39 | 7.18 | 0.75 |
| Cd^{2+} | 23 | 16.38 | 0.34 | 0.98 | 4.52 | 6.69 | 0.96 |
| | 33 | 16.23 | 0.87 | 0.87 | 7.92 | 9.91 | 0.88 |
| | 43 | 16.50 | 0.90 | 0.90 | 14.65 | 13.12 | 0.91 |
| Zn^{2+} | 23 | 7.71 | 0.57 | 0.97 | 7.33 | 4.60 | 0.87 |
| | 33 | 8.01 | 0.74 | 0.74 | 11.40 | 7.90 | 0.74 |
| | 43 | 9.71 | 0.98 | 0.90 | 18.38 | 7.60 | 0.72 |

O equilíbrio de adsorção é estabelecido quando a concentração de adsorbato na solução em massa está em equilíbrio dinâmico com a da interface (BUENO *et al.*, 2008). Além disso, os estudos de adsorção em equilíbrio determinam a capacidade do adsorvente, que pode ser descrita por uma isoterma de adsorção, caracterizada por certas constantes cujos valores informam as propriedades da superfície, heterogeneidade, intensidade de adsorção e afinidade do adsorvente particular (MALIK; DAHIYA; LATA, 2017).

O modelo de Langmuir (Tabela 2) baseia-se em assumir que a energia de adsorção sobre a superfície é uniforme sem que haja nenhuma transmigração do adsorbato sobre a superfície (ARMBRUSTER; AUSTIN, 1944). Assim, a adsorção de íons Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} sobre o adsorvente (Tabela 6), mostrou que o modelo de isoterma de Langmuir obteve melhor ajuste com os dados de equilíbrio e apresentou altos valores de R^2 (variando entre 0,89 e 0,99). A adsorção dos íons metálicos estudados sob o adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá se mostrou endotérmica. Os parâmetros obtidos na Tabela 6 mostram uma melhor capacidade de adsorção para o Ni^{2+} (36.99 mg g⁻¹) seguido do Cu^{2+} (25.08 mg g⁻¹), Cd^{2+} (16.50 mg g⁻¹), e Zn^{2+} (9.71 mg g⁻¹) para a maior temperatura estudada (43°C).

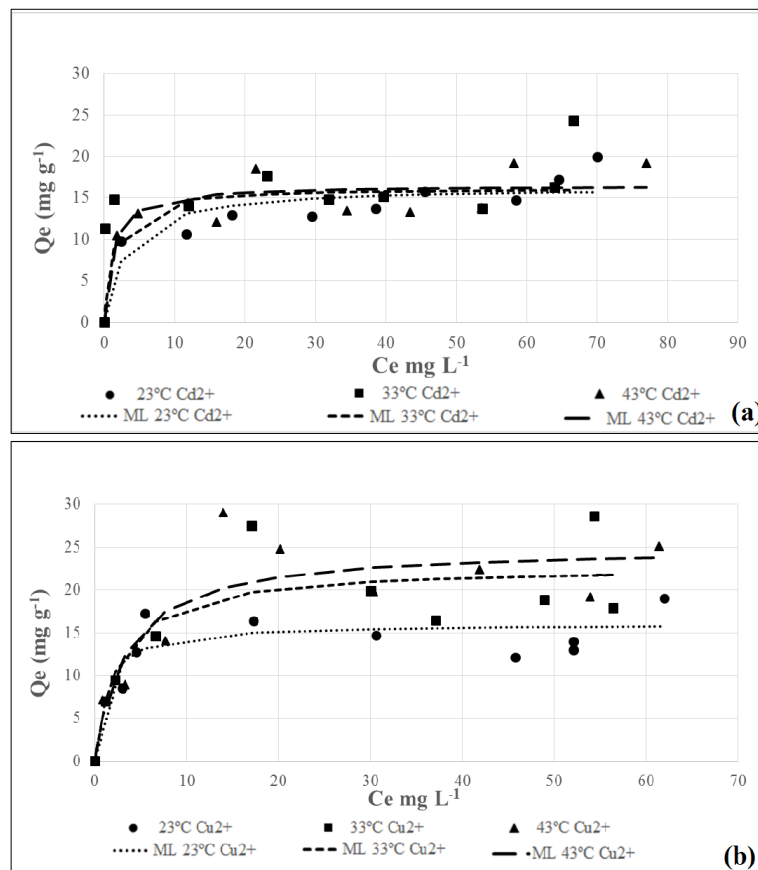
As características essenciais do fator de separação ou do parâmetro de equilíbrio, R_L , é definido pela Equação 5:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_{1L} * C_0}$$

Equação 5

Os resultados do presente trabalho indicaram que os valores de R_L para o processo de adsorção de Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} com carvão ativado de Jerivá variaram entre 0 e 1, o que mostra que o processo de adsorção é favorável.

A Figura 7 (a-d) apresentam os resultados das isotermas de adsorção experimentais para os metais estudados, onde os melhores resultados de ajustes, foram obtidos pelo modelo de Langmuir



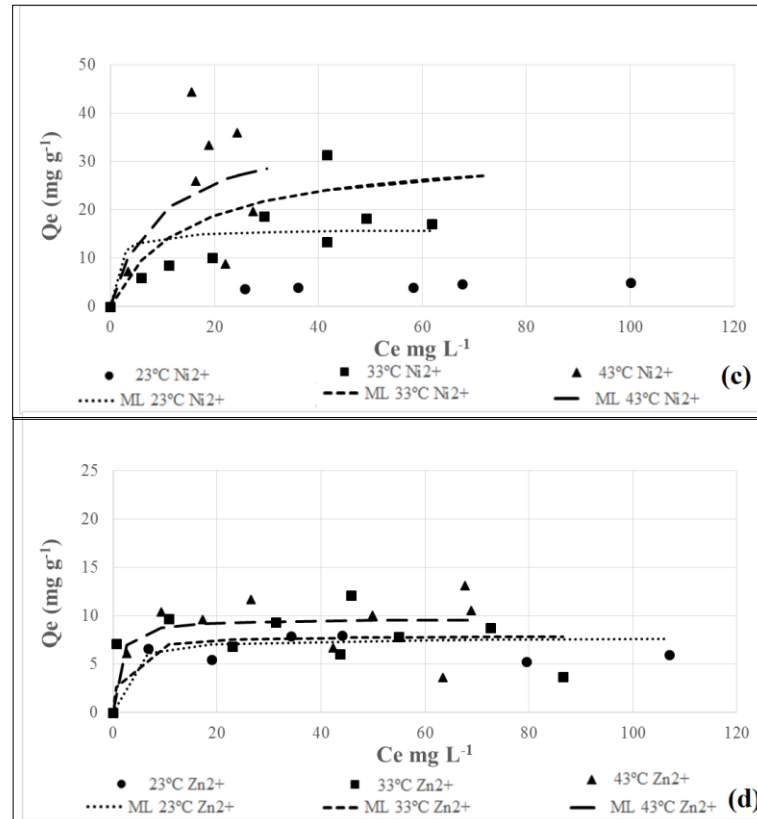


Figura 7 (a-d) - Isotermas de adsorção dos íons metálicos em solução aquosa utilizando o adsorvente desenvolvido, ajustadas pelo modelo de Langmuir; $T = [(23, 33 \text{ e } 43) \pm 1^\circ\text{C}]$; $w = 0.2 \text{ g}$; $\text{pH} = 5.5$ e 150 rpm .

A isoterma de Freundlich (Tabela 2), pode ser aplicada em superfície não uniformes, pois se assume que energias de adsorção heterogêneas atuam na superfície do adsorvente (WANG *et al.*, 2017). As constantes isotérmicas de Freundlich (n) e seus coeficientes de correlação R^2 estão resumidas na Tabela 6. O modelo de isoterma de Freundlich para adsorção de Ni^{2+} e Cd^{2+} foi o que teve melhor ajuste com os dados de equilíbrio, pois apresentou altos valores de R^2 (0,99 e 0,96), enquanto o modelo de isoterma de Freundlich para adsorção de Cu^{2+} e Zn^{2+} comparado com os íons Ni^{2+} e Cd^{2+} no equilíbrio, apresentaram valores de R^2 igual a 0,87. Para quase todos os valores de " n " os íons em temperatura 23°C estiveram entre 2 e 10, o que caracteriza um comportamento favorável de adsorção (ABDELFAH *et al.*, 2016).

3.2.3 Investigação dos parâmetros termodinâmicos

A Figura 8 apresenta o plote de $\ln K_c$ versus $1/T$ para os metais estudados sob o carvão obtido do coco de Jerivá. A adsorção dos íons metálicos apresentou um aumento progressivo conforme aumenta-se a temperatura de 23 para 43°C . Sabe-se também que a temperatura

aumenta a energia cinética dos íons metálicos na solução e resulta numa taxa mais rápida de difusão de moléculas de adsorvato da solução para o adsorvente (Figura 4). No entanto, a temperatura também apresenta um impacto negativo na remoção dos íons metálicos especificamente para o processo de adsorção, que é principalmente dominado pela fisissorção (KEBEDE *et al.*, 2018).

Os parâmetros termodinâmicos, tais como ΔH° (variação de entalpia) e ΔS° (variação de entropia) de adsorção foram determinadas através da inclinação e intercepção do gráfico de Vant Hoff de $\ln K_c$ versus $1/T$ (Figura 8).

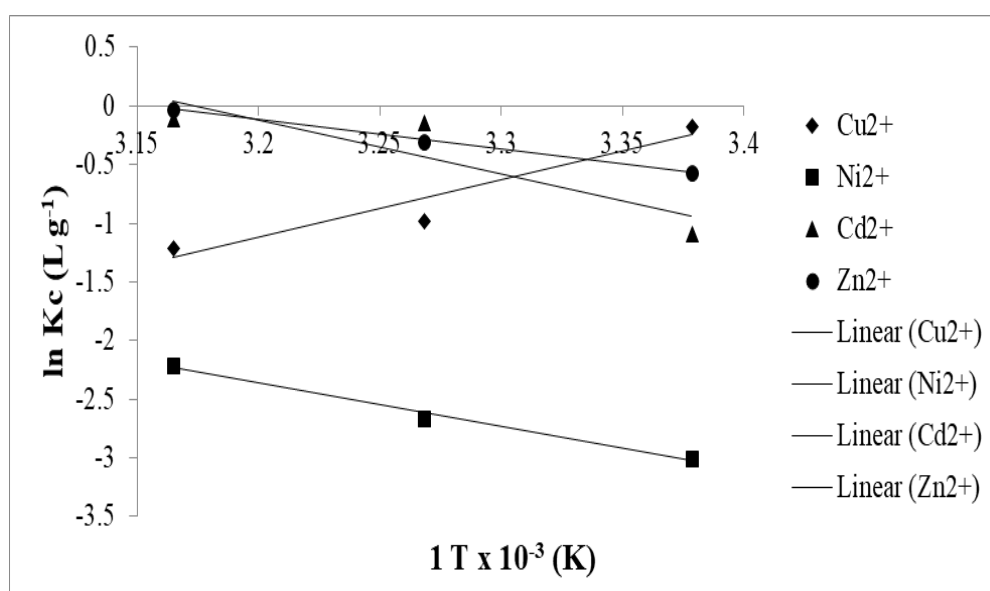


Figura 8 - Gráfico de Vant Hoff para adsorção dos íons metálicos.

Na Tabela 7 estão apresentados os parâmetros termodinâmicos, onde os valores negativos de ΔG° revelam que o processo de adsorção é espontâneo e termodinamicamente favorável (PAP *et al.*, 2017). O ΔS° positivo indica que o processo de adsorção é conduzido por entropia e não por entalpia, e o distúrbio é aumentado na interface sólido/líquido durante o processo de adsorção (BANERJEE; SHARMA, 2013). Além disso, o valor positivo de ΔH° para o Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ também confirmam a natureza endotérmica da adsorção em coco de Jerivá, efeito este reforçado quando observou-se que o aumento da temperatura favorece o processo de adsorção.

Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos íons metálicos.

| | T (K) | Parâmetros Termodinâmicos | | |
|------------------|-------|--|--|--|
| | | ΔG° (Kj mol ⁻¹ k ⁻¹) | ΔH° (kj mol ⁻¹) | ΔS° (Kj mol ⁻¹ k ⁻¹) |
| Cu ²⁺ | 296 | 41,29 | -0,04 | -0,14 |
| | 306 | 42,73 | | |
| | 316 | 44,08 | | |
| Ni ²⁺ | 296 | -23,13 | 0,03 | 0,08 |
| | 306 | -23,92 | | |
| | 316 | -24,70 | | |
| Cd ²⁺ | 296 | -35,97 | 0,04 | 0,12 |
| | 306 | -37,09 | | |
| | 316 | -38,30 | | |
| Zn ²⁺ | 296 | -19,63 | 0,02 | 0,07 |
| | 306 | -20,30 | | |
| | 316 | 20,96 | | |

O valor de entalpia negativo de $\Delta H^\circ < 0$ kJ mol⁻¹ para Cu²⁺ confirma que a adsorção é exotérmica, sendo a adsorção de Cu²⁺ é de natureza física. Capacidades de adsorção significativamente menores para o Cu²⁺ podem ser atribuídas ao fato de que a fisissorção ocorre principalmente na superfície do adsorvente (PAP *et al.*, 2017), logo para tal processo, o aumento da temperatura enfraquecerá a interação entre íons metálicos e sítios ativos, uma vez que a interação é controlada por um processo exotérmico (KEBEDE *et al.*, 2018).

3.2.4. Estudo de adsorção multicomponente

A presença simultânea de diversos metais causa interferência e competição entre estes, e ainda entre metais e solventes, bem como os metais e o local de adsorção (FEBRIANTO *et al.*, 2009; MOHAN; CHANDER, 2001). No sistema multicomponente, existem três tipos de efeitos exibidos: 1) Sinergismo - o efeito da mistura do componente na solução é maior que o seu efeito individual. 2) Antagonismo - o efeito da mistura do componente na solução é menor que o seu efeito individual. 3) Não interação - o efeito da mistura do componente na solução não é nem menor nem maior que o do seu efeito individual (AGARWAL; BALOMAJUMDER; THAKUR, 2013).

A adsorção máxima de íons metálicos monocomponente, q_e , é 36.99 mg.g⁻¹ para Ni²⁺, 25.08 mg.g⁻¹ para Cu²⁺, 16.50 mg.g⁻¹ para Cd²⁺ e 9.71 mg.g⁻¹ para o Zn²⁺, no sistema

multicomponente a adsorção máxima é, q_e , é $5,00 \text{ mg g}^{-1}$ para o Cu^{2+} , $2,35 \text{ mg g}^{-1}$ para o Zn^{2+} , $2,22 \text{ mg g}^{-1}$ para o Cd^{2+} e $1,11 \text{ mg g}^{-1}$ para o Ni^{2+} , o que caracteriza uma adsorção antagonista. Guijarro-Aldaco *et al.* (2011) mostraram que há uma adsorção antagonista desses metais pesados na remoção multicomponente. Além disso, diversos estudos relataram que a presença de co-íons na solução pode reduzir a remoção de metais pesados devido à adsorção de competição entre esses poluentes (AGARWAL; BALOMAJUMDER; THAKUR, 2013; AGARWAL; THAKUR; BALOMAJUMDER, 2013; REYNEL-AVILA; MENDOZA-CASTILLO; HERNÁNDEZ-MONTOYA, 2010; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2008). Em nossos experimentos foi observado que, em particular, Ni^{2+} e Cd^{2+} parecem ser mais afetados pela presença de outras espécies metálicas na solução, Figura 9.

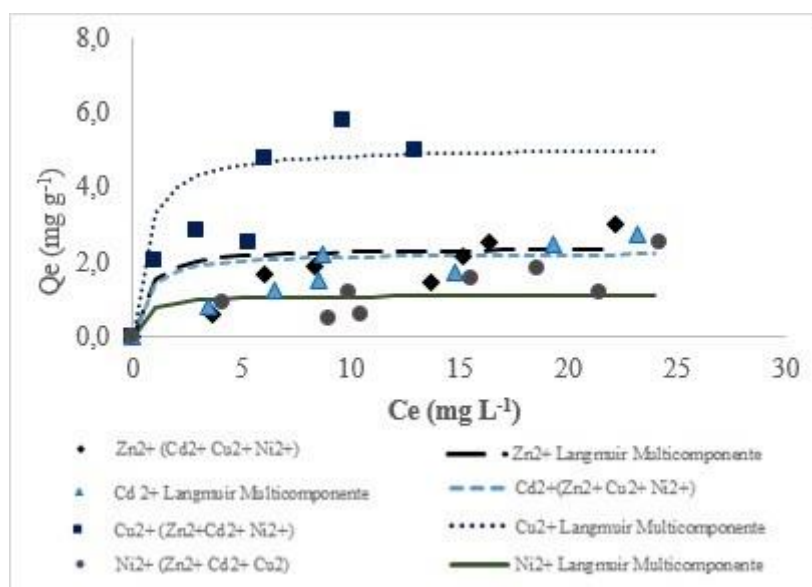


Figura 9 - Ajuste isoterma de adsorção multicomponente

A ordem de preferência para captação é justificada através das propriedades físico-químicas dos íons metálicos, pois estas provam ser um fator importante na decisão da ligação de íons metálicos em adsorventes. Devido às interações químicas entre espécies de íons metálicos em misturas de múltiplos componentes, o componente que possui maior afinidade será prontamente adsorvido nos locais de adsorção disponíveis (BUENO *et al.*, 2008). Por exemplo, o íon de cobre tem maior adsorção no sistema multicomponente devido ao seu elétron desemparelhado, que é mais facilmente atraído pelo campo elétrico proveniente do adsorvente do que os íons de cádmio, por exemplo, dos quais os elétrons estão emparelhados (SHEN; DUVNJAK, 2004). A maior eletronegatividade do cobre em comparação aos demais íons

metálicos também influencia no processo de adsorção (SASTRI; PERUMAREDDI, 1997). Todas essas situações justificam a máxima adsorção de Cu^{2+} , seguido do Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} na mistura.

4 CONCLUSÃO

Através do estudo realizado, pode-se concluir que o novo adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá, apresentou boas características para adsorção de íons metálicos de efluentes sintéticos com futura aplicação em efluentes industriais. A cinética de adsorção forneceu o tempo de equilíbrio e para os quatro metais estudados, a velocidade de adsorção foi considerada rápida (em torno de 15 min), motivo que pode estar relacionado a granulometria do adsorvente, (60 mesh). Outro motivo da rápida adsorção pode estar relacionado à forte agitação (150 rpm), no qual diminui a espessura da camada limite, diminuindo as resistências ao transporte e promovendo uma rápida transferência de massa da fase fluida para a superfície do adsorvente. Os ensaios de equilíbrio de adsorção para a remoção para íons de níquel, cádmio, cobre e zinco, foi descrito pelo modelo de equilíbrio de Langmuir. A adsorção se mostrou fortemente influenciada pela temperatura. A maior capacidade de adsorção foi encontrada para o Ni^{2+} seguida pelo Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} . O aumento na adsorção com a temperatura pode ser atribuído a um aumento no número de locais de superfície ativa disponíveis para adsorção no adsorvente ou na dessolvatação das espécies químicas e na diminuição da espessura da camada limite ao redor do adsorvente com a temperatura, de modo que a resistência de transferência de massa do adsorbato na camada limite diminua. Os parâmetros termodinâmicos como, ΔH° , ΔS° , ΔG° confirmaram a adsorção endotérmica, espontânea e favorável para os íons Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} e não espontânea para o íon Cu^{2+} . Para a adsorção multicomponente o sistema se apresentou como efeito antagônico no processo de adsorção tendo maior preferência o Cu^{2+} , seguido do Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} . Através dos resultados de adsorção e das análises de caracterização, este adsorvente pode ser usado para remoção de metais pesados presentes em efluentes com boa eficiência.

REFERÊNCIAS

- ABDEL SALAM, O. E.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. **Journal of Advanced Research**, v. 2, n. 4, p. 297–303, 2011.
- ABDELFATTAH, I., ISMAIL, A. A., SAYED, F. AL, ALMEDOLAB, A., & ABOELGHAIT, K. M. Biosorption of heavy metals ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 6, p. 176–183, 2016.
- AGARWAL, B.; BALOMAJUMDER, C.; THAKUR, P. K. Simultaneous co-adsorptive removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 655–664, 2013.
- AGARWAL, B.; THAKUR, P. K.; BALOMAJUMDER, C. Use of Iron-Impregnated Granular Activated Carbon for Co-Adsorptive Removal of Phenol and Cyanide: Insight Into Equilibrium and Kinetics. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 9, p. 1278–1292, 2013.
- AGUAYO-VILLARREAL, I. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MUÑIZ-VALENCIA, R. Preparation of activated carbons from pecan nutshell and their application in the antagonistic adsorption of heavy metal ions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 686–695, 2017.
- ALI, R. M. ., HAMAD, H. A. ., HUSSEIN, M. M. ., & MALASH, G. F. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317–332, 2016.
- AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 36, n. 2, p. 174–181, 2007.
- AN, F. Q., WU, R. Y., LI, M., HU, T. P., GAO, J. F., & YUAN, Z. G. Adsorption of heavy metal ions by iminodiacetic acid functionalized D301 resin: Kinetics, isotherms and thermodynamics. **Reactive and Functional Polymers**, v. 118, n. June, p. 42–50, 2017.
- ARANDA, P. R., LLORENS, I., PERINO, E., DE VITO, I., & RABA, J. Removal of arsenic(V) ions from aqueous media by adsorption on multiwall carbon nanotubes thin film using XRF technique. **Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management**, v. 5, p. 21–26, 2016.
- ARMBRUSTER, M. H.; AUSTIN, J. B. The Adsorption of Gases on Smooth Surfaces of Steel. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66, n. 2, p. 159–171, 1944.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 97, n. 1–3, p. 219–243, 2003.
- BANERJEE, S.; SHARMA, Y. C. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 1099–1105, 2013.
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons.

Carbon, v. 32, n. 5, p. 759–769, 1 jan. 1994.

BOUHAMED, F., ELOUEAR, Z., BOUZID, J., & OUDDANE, B. Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 16, p. 15801–15806, 2016.

BUENO, B. Y. M., TOREM, M. L., MOLINA, F., & DE MESQUITA, L. M. S. Biosorption of lead(II), chromium(III) and copper(II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies. **Minerals Engineering**, v. 21, n. 1, p. 65–75, 2008.

CAROLIN, C. F., KUMAR, P. S., SARAVANAN, A., JOSHIBA, G. J., & NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782–2799, 2017.

CHANGMAI, M., BANERJEE, P., NAHAR, K., & PURKAIT, M. K. A novel adsorbent from carrot, tomato and polyethylene terephthalate waste as a potential adsorbent for Co (II) from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 246–257, 2018.

CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, n. 10, p. 1979–1986, 2003.

DONG, C., ZHANG, F., PANG, Z., & YANG, G. Efficient and selective adsorption of multi-metal ions using sulfonated cellulose as adsorbent. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 230–236, 2016.

ENNIYA, I.; RGHIOUI, L.; JOURANI, A. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 7, n. December 2017, p. 9–16, 2018.

FEBRIANTO, J., KOSASIH, A. N., SUNARSO, J., JU, Y. H., INDRASWATI, N., & ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: Usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 79–84, 2009.

GLATSTEIN, D. A.; FRANCISCA, F. M. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite. **Applied Clay Science**, v. 118, p. 61–67, 2015.

GUIJARRO-ALDACO, A., HERN, V., BONILLA-PETRICIOLET, A., MONTES-MOR, M. A., & MENDOZA-CASTILLO, D. I. Improving the Adsorption of Heavy Metals from Water Using Commercial Carbons Modified with Egg Shell Wastes. p. 9354–9362, 2011.

GUIZA, S. Biosorption of heavy metal from aqueous solution using cellulosic waste orange peel. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 134–140, 2017.

GUPTA, M.; GUPTA, H.; KHARAT, D. S. Adsorption of Cu(II) by low cost adsorbents and the cost analysis. **Environmental Technology and Innovation**, v. 10, p. 91–101, 2018.

GUPTA, N.; SEN, R. Kinetic and equilibrium modelling of Cu (II) adsorption from aqueous

solution by chemically modified Groundnut husk (*Arachis hypogaea*). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4274–4281, 2017.

HACKBARTH, F. V., GIRARDI, F., SANTOS, J. C., DE SOUZA, A. A. U., BOAVENTURA, R. A. R., DE SOUZA, S. M. A. G. U., & VILAR, V. J. P. Ion-exchange breakthrough curves for single and multi-metal systems using marine macroalgae *Pelvetia canaliculata* as a natural cation exchanger. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 359–370, 2015.

HEGAZI, H. A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. **HBRC Journal**, v. 9, n. 3, p. 276–282, 2013.

HO, Y. .; MCKAY, G. Pseudo second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451–465, 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998a.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115–124, 1998b.

HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, v. 91, p. 156–173, 2016.

HOSEINZADEH HESAS, R., ARAMI-NIYA, A., WAN DAUD, W. M. A., & SAHU, J. N. Preparation of granular activated carbon from oil palm shell by microwave-induced chemical activation: Optimisation using surface response methodology. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 12, p. 2447–2456, 2013.

HUANG, X.; PAN, M. The highly efficient adsorption of Pb(II) on graphene oxides: A process combined by batch experiments and modeling techniques. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p. 410–416, 2016.

HUBADILLAH, S. K., OTHMAN, M. H. D., HARUN, Z., ISMAIL, A. F., RAHMAN, M. A., & JAAFAR, J. A novel green ceramic hollow fiber membrane (CHFM) derived from rice husk ash as combined adsorbent-separator for efficient heavy metals removal. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4716–4720, 2017.

KAMARI, A., NAJIAH, S., YUSOFF, M., ABDULLAH, F., & PRANATA, W. Biosorptive removal of Cu (II), Ni (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions using coconut dregs residue : Adsorption and characterisation studies. **Biochemical Pharmacology**, v. 2, n. 4, p. 1912–1919, 2014.

KAVAND, M., ASASIAN, N., SOLEIMANI, M., KAGHAZCHI, T., & BARDESTANI, R. Film-Pore-[Concentration-Dependent] Surface Diffusion model for heavy metal ions adsorption: Single and multi-component systems. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 486–497, 2017.

KEBEDE, T. G., MENGISTIE, A. A., DUBE, S., NKAMBULE, T. T. I., & NINDI, M. M. Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by *Moringa stenopetala* seed powder. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1378–1389, 2018.

LOPIČIĆ, Z. R., STOJANOVIĆ, M. D., KALUĐEROVIĆ RADOIČIĆ, T. S., MILOJKOVIĆ, J. V., PETROVIĆ, M. S., MIHAJLOVIĆ, M. L., & KIJEVČANIN, M. L. J. Optimization of the process of Cu(II) sorption by mechanically treated *Prunus persica* L. - Contribution to sustainability in food processing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 95–105, 2017.

MAHMOUD, M. E., HAFEZ, O. F., ALREFAAY, A., & OSMAN, M. M. Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water. **Desalination**, v. 253, n. 1–3, p. 9–15, 2010.

MALIK, R.; DAHIYA, S.; LATA, S. An experimental and quantum chemical study of removal of utmostly quantified heavy metals in wastewater using coconut husk: A novel approach to mechanism. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 139–149, 2017.

MARTINS, A. C., PEZOTI, O., CAZETTA, A. L., BEDIN, K. C., YAMAZAKI, D. A. S., BANDOCH, G. F. G. ALMEIDA, V. C. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 291–299, 2015.

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.

MEENA, A. K., MISHRA, G. K., RAI, P. K., RAJAGOPAL, C., & NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 1–2, p. 161–170, 2005.

MEENA, A. K., KADIRVELU, K., MISHRA, G. K., RAJAGOPAL, C., & NAGAR, P. N. Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution by treated sawdust (*Acacia arabica*). **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 604–611, 2008a.

MEENA, A. K., KADIRVELU, K., MISHRA, G. K., RAJAGOPAL, C., & NAGAR, P. N. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 619–625, 2008b.

MILONJIĆ, S. K.; RUVARAC, A. L.; ŠUŠIĆ, M. V. The heat of immersion of natural magnetite in aqueous solutions. **Thermochimica Acta**, v. 11, n. 3, p. 261–266, 1975.

MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, n. 2–3, p. 183–196, 2001.

NADEEM, R., MANZOOR, Q., IQBAL, M., & NISAR, J. Biosorption of Pb(II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 185–194, 2013.

OUYANG, X. K., JIN, R. N., YANG, L. P., WEN, Z. S., YANG, L. Y., WANG, Y. G., & WANG, C. Y. Partially hydrolyzed bamboo (*Phyllostachys heterocycla*) as a porous bioadsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous mixtures. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 25, p. 6007–6015, 2014.

PADMAVATHY, V.; VASUDEVAN, P.; DHINGRA, S. C. Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 10, p. 1389–1395, 2003.

PALMA, G.; FREER, J.; BAEZA, J. Removal of metal ions by modified *Pinus radiata* bark and tannins from water solutions. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4974–4980, 2003.

PAP, S., ŠOLEVIĆ KNUDSEN, T., RADONIĆ, J., MALETIĆ, S., IGIĆ, S. M., & TURK SEKULIĆ, M. Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water. **Journal of Cleaner Production**, v. 162, p. 958–972, 2017.

PARK, J. H., OK, Y. S., KIM, S. H., CHO, J. S., HEO, J. S., DELAUNE, R. D., & SEO, D. C. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 142, p. 77–83, 2016.

PAWAR, R. R., LALHMUNSIAMA, BAJAJ, H. C., & LEE, S. M. Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 213–223, 2016.

PUTRO, J. N., SANTOSO, S. P., ISMADJI, S., & JU, Y. H. Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose – Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 246, p. 166–177, 2017.

RENGARAJ, S.; MOON, S.-H. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. **Water research**, v. 36, n. 7, p. 1783–1793, 2002.

REYNEL-AVILA, H. E.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V. Multicomponent removal of heavy metals from aqueous solution using low-cost sorbents. **Water Production and Wastewater Treatment**, p.1-31, 2010

SASTRI, V. S.; PERUMAREDDI, J. R. Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors. **Corrosion**, v. 53, n. 8, p. 617–622, 1997.

SEBASTIAN, A.; NANGIA, A.; PRASAD, M. N. V. A green synthetic route to phenolics fabricated magnetite nanoparticles from coconut husk extract: Implications to treat metal contaminated water and heavy metal stress in *Oryza sativa* L. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 355–366, 2018.

SHAKER, M. A.; ALBISHRI, H. M. Dynamics and thermodynamics of toxic metals adsorption onto soil-extracted humic acid. **Chemosphere**, v. 111, p. 587–595, 2014.

SHARIFPOUR, E., KHAFRI, H. Z., GHAEDI, M., ASFARAM, A., & JANNESAR, R. Isotherms and kinetic study of ultrasound-assisted adsorption of malachite green and Pb²⁺ ions from aqueous samples by copper sulfide nanorods loaded on activated carbon: Experimental design optimization. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, n. March 2017, p. 373–382, 2018.

SHEN, J.; DUVNJAK, Z. Effects of temperature and pH on adsorption isotherms for cupric and cadmium ions in their single and binary solutions using corncob particles as adsorbent. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 13, p. 3023–3041, 2004.

SINGH, N.; BALOMAJUMDER, C. Simultaneous removal of phenol and cyanide from aqueous solution by co-culture of strain immobilized onto coconut shell activated carbon. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 54, p. 26136–26152, 2016.

SOLIMAN, A. M., MURAD, A. A., SHEIKH, E. S. E., MASSAD, A. M., & ALI, I. M. Selective removal of uranium from wastewater using sludge collected from refinery wastewater

treatment: Equilibrium, thermodynamic and kinetics studies. **Journal of Water Process Engineering**, v. 19, n. May, p. 267–276, 2017.

SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Oil palm fibers: Morphology, chemical composition, surface modification, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, n. 5, p. 821–835, 1997.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 312, n. 2–3, p. 172–184, 2008.

SUHAS, GUPTA, V. K., CARROTT, P. J. M., SINGH, R., CHAUDHARY, M., & KUSHWAHA, S. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016.

TAHA, A. A., SHREADAH, M. A., AHMED, A. M., & HEIBA, H. F. Multi-component adsorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) onto Egyptian Na-activated bentonite; Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and application for seawater desalination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1166–1180, 2016.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 74, n. April, p. 25–48, 2017.

TAYLOR, P., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., RAULINO, G. S. C., LUZ, A. D., LUZ, C., & NASCIMENTO, R. F. Desalination and Water Treatment Multielement adsorption of metal ions using Tururi fibers (*Manicaria Saccifera*): experiments , mathematical modeling and numerical simulation. n. March, p. 37–41, 2015.

TEODORO, F. S., ADARME, O. F. H., GIL, L. F., & GURGEL, L. V. A. Synthesis and application of a new carboxylated cellulose derivative. Part II: Removal of Co^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} from bicomponent spiked aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487, p. 266–280, 2017.

TIRYAKI, B., YAGMUR, E., BANFORD, A., & AKTAS, Z. Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 276–283, 2014.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3935–3948, 2008.

WANG, F., PAN, Y., CAI, P., GUO, T., & XIAO, H. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 482–490, 2017.

WU, W., LI, J., LAN, T., MÜLLER, K., NIAZI, N. K., CHEN, X., WANG, H. Unraveling sorption of lead in aqueous solutions by chemically modified biochar derived from coconut fiber: A microscopic and spectroscopic investigation. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 766–774, 2017.

YEDDOU, N.; BENSMAILI, A. Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. **Desalination**, v. 206, n. 1–3, p. 127–134, 2007.

ZHANG, H., ZHANG, P., YE, J., WU, Y., LIU, J., FANG, W., ZENG, G. Comparison of various pretreatments for ethanol production enhancement from solid residue after rumen fluid digestion of rice straw. **Bioresource Technology**, 2017.

ZHONG, L. X., PENG, X. W., YANG, D., & SUN, R. C. Adsorption of heavy metals by a porous bioadsorbent from lignocellulosic biomass reconstructed in an ionic liquid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n. 22, p. 5621–5628, 2012.

ZHOU, J., LIU, Y., ZHOU, X., REN, J., & ZHONG, C. Magnetic multi-porous bio-adsorbent modified with amino siloxane for fast removal of Pb(II) from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 976–985, 2018.

ZHU, Y.; KOLAR, P. Investigation of adsorption of p-cresol on coconut shell-derived activated carbon. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 68, p. 138–146, 2016.

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTE DE BAIXO
CUSTO PARA A ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM EFLUENTES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS
para obtenção do título de bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Danieli Brandler – Orientanda

Profª Drª Adriana Dervanoski – Orientadora

Profª Drª Gean Delise Pasquali Vargas – Co-orientadora

Erechim/RS, Julho de 2018