



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSÉ JULIO FERREIRA JÚNIOR

**REMOÇÃO DE CHUMBO E COBRE USANDO CINZAS DE
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO MATERIAL
ADSORVENTE**

Recife
2017

REMOÇÃO DE CHUMBO E COBRE USANDO CINZAS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR COMO MATERIAL ADSORVENTE

JOSÉ JULIO FERREIRA JÚNIOR

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Linha de pesquisa: Química Analítica

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Valdinete Lins da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Joan Manuel Rodríguez Díaz

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

S586e Ferreira Júnior, José Julio.
 Remoção de chumbo e cobre por cinzas de bagaço de cana-de-açúcar
 com material adsorvente / José Julio Ferreira Júnior. – 2017.
 81 f. : fig.

 Orientadora : Valdinete Lins da Silva.
 Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
 Departamento de Química. Recife, 2017.
 Inclui referências e anexos.

 1. Química analítica. 2. Sorção. 3. Chumbo. 4. Cobre. I. Silva, Valdinete
 Lins da. (Orientadora). II. Título.

 543 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-42

JOSÉ JULIO FERREIRA JUNIOR

**REMOÇÃO DE CHUMBO E COBRE POR CINZAS DE BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR COMO MATERIAL ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 15/03/2017.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Valdinete Lins da Silva (orientadora)

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Engenharia Química

Prof. Joan Manuel Rodriguez Diaz

Universidad Técnica de Manabí,
Quito, Equador

Profa. Maria José de Filgueiras Gomes

Universidade Federal Rural de Pernambuco
Departamento de Química

Profa. Léa Elias Mendes Carneiro Zaidan

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Engenharia Química

Este trabalho é dedicado especialmente às minhas avós, Alda Vieira e Maria de Lourdes (*in memoriam*) e a todos os amigos que me ajudaram direta ou indiretamente nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof^ª Valdinete Lins da Silva, por ter-me acolhido desde o estágio do curso técnico, ter me aceitado como orientado desde a primeira graduação e ser um exemplo de pessoa maravilhosa como sempre foi e a quem dou os meus eternos agradecimentos por tudo.

Ao meu coorientador Dr^º Joan Manuel Rodríguez Díaz, por toda paciência e compreensão desde meus primeiros cursos, e sem o qual este trabalho também não seria realizado, meus grandes agradecimentos.

A meus amigos, Marcio e Gustavo Henrique Bezerra da Silva, em especial a Juan Felipe G. pela constante dedicação e ajuda durante a pesquisa.

À Patrícia Santa Rosa e Maurílio Souza, secretários do programa, pelo grande apoio e pela imensa paciência em me atender, a essas pessoas especiais o meu agradecimento.

A todos colegas de cadeiras, em especial a Denilson, Camila Benevides, Vitor Ferreira, por tudo que passamos e pela grande colaboração na minha formação.

Aos colegas do LEAQ-DEQ, Léa Zaidan, Ana Maria Ribeiro, Karen, Iago José, Joanna Cysneiros, Sibéria Moraes, Chesque Cavassano, Julia, Renatinha, Sávio Pereira, Valmir, Zeca, Yudi, Laiza e Angélica.

A todos os membros do CENAPESQ (UFRPE), em especial à minha estimada colega Patrícia Santana pela constante compreensão e ao Prof^º Paulo Eleutério pelo constante apoio para a elaboração deste trabalho.

A todos meus amigos, sem os quais boa parte da minha vida nestes últimos anos que não foram muito fáceis teriam sido ainda mais amargos.

A todos os meus colegas da graduação e do departamento de engenharia química, em especial a Socorrinho, secretária do curso de química industrial, e aos Prof^ºs Ricardo Schuler, Neila e Luciano Costa pelo grande apoio durante o curso.

Aos meus queridos amigos da UFRPE e de Vitória de Santo Antão, em especial a Deusdedith da Mata e Nadege pelo exemplo de seres humanos que são.

Aos companheiros de trabalho e amigos e que fiz durante minha passagem pela PQS, em especial aos grandes mestres Valmir José, Peixoto e Geovane pelo grande aprendizado, a Aldemir, Pablo, Vitória, Alex, Valéria Cristina e a todos os demais pelo companheirismo.

Ao CNPq, CAPES, FACEPE, INCTAA/CNPq e NUQAAPE/FACEPE pelo aporte financeiro da pesquisa.

RESUMO

Metais pesados como cobre e chumbo são contaminantes presentes tanto em efluentes industriais como domésticos, e podem ocasionar severos danos à saúde humana e ao meio ambiente. O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar e anualmente produz grandes volumes de cinzas, geradas na combustão do bagaço de cana usado tanto para a produção de açúcar e etanol como para geração de energia. Este trabalho teve como objetivo avaliar o potencial de aplicação das cinzas do bagaço da cana-de-açúcar (CBC), resíduos provenientes das indústrias sucroalcooleiras oriundas da zona da mata de Pernambuco, como um material sorvente viável para a remoção de íons Pb (II) e Cu (II). A partir do estudo cinético, determinou-se os tempos de equilíbrio para a remoção do Pb (II) (25 min) e para Cu (II) (25 min), com melhor ajuste ao modelo pseudo-segunda ordem. A análise dos dados das isotermas por diferentes modelos de equilíbrio tiveram um melhor ajuste aos modelos de Langmuir e Redlich-Peterson e a capacidade sortiva máxima para o Pb (II) foi de 40,82 mg.g⁻¹ e para o Cu (II) foi de 6,43 mg.g⁻¹. Os dados do estudo cinético e de equilíbrio demonstraram o poder de remoção que apresentou da CBC pelos íons estudados, com a seguinte ordem de afinidade: Pb (II) > Cu (II). O estudo termodinâmico em sistemas estáticos e monocomponente permitiu demonstrar que o processo ocorre de maneira favorável e espontânea. Verificou-se que o aumento da temperatura favoreceu o processo de remoção das espécies metálicas até 308,15 K. A análise do estudo de equilíbrio sob condições estáticas em sistema bicomponente demonstrou que com o aumento da concentração inicial houve redução da capacidade máxima de sorção das espécies envolvidas em comparação com o sistema monocomponente. Nas condições dinâmicas de processo de remoção, a CBC apresentou pouca resistência à transferência de massa, com bons valores de capacidade de sorção quando comparado com as condições estáticas.

Palavras-Chaves: Sorção. Chumbo. Cobre. Cinzas. Bagaço.

ABSTRACT

Heavy metals such as copper and lead are contaminants present in both industrial and domestic effluents and can cause severe damage to human health and the environment. Brazil is the world's largest producer of sugarcane and annually produces large volumes of ash, generated in the combustion of sugarcane bagasse used for both sugar and ethanol production and for energy generation. The objective of this work was to evaluate the potential of application of ashes from the sugarcane bagasse (CBC), residues from the sugarcane industries from the Pernambuco forest zone, as a viable sorbent material for the removal of Pb (II) and Cu (II) ions. From the kinetic study, the equilibrium times were determined for the removal of Pb (II) (25 min) and Cu (II) (25 min), with better fit to the pseudo-second order model. The analysis of the isotherm data by different equilibrium models had a better fit to the Lagmuir and Redlich-Peterson models and the maximum sorptive capacity for Pb (II) was 40,82 mg.g⁻¹ and for Cu (II) was 6,43 mg.g⁻¹. The kinetic and equilibrium study data showed the removal power of CBC by the ions studied, with the following order of affinity: Pb (II) > Cu (II). The thermodynamic study in static and monocomponent systems allowed to demonstrate that the process occurs in a favorable and spontaneous way. It was verified that the increase of the temperature favored the process of removal of the metallic species up to 308,15 K. The analysis of the equilibrium study under static conditions in a bicomponent system showed that with the increase of the initial concentration there was reduction of the maximum sorption capacity of the species involved compared to the monocomponent system. In the dynamic conditions of the removal process, the CBC showed little resistance to mass transfer, with good values of sorption capacity when compared to the static conditions.

Keywords: Sorption. Lead. Copper. Ash. Bagasse.

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrofotômetro de absorção atômica
CBC	Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
FAAS	Espectrofotometria de absorção atômica por chama
OMS	Organização Mundial da Saúde
POP	Parâmetros Operacionais Padrão
RPM	Rotações por minuto
Tpr	Tempo de Ruptura da Coluna
Tsat	Tempo de Saturação da Coluna
ZTM	Zona de Transfêrencia de Massa

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação dos mecanismos de sorção.	20
Figura 2 – Potencial de energia entre quimiossorção e fisiossorção.	22
Figura 3 – Tipos de de isotermas de fisiossorção IUPAC (2015).	25
Figura 4 – Os quatro tipos de isotermas.	27
Figura 5 – Processo de adsorção em monocamada.	29
Figura 6 – Sumário de mecanismo de sorção.	33
Figura 7 – Esquema da ZTM em coluna de leito fixo.	37
Figura 8 – Coluna de adsorção empregada.	42
Figura 9 – Especiação metálica a 3,14 mmol.L ⁻¹ de Pb ⁺² em função do pH.	44
Figura 10 – Especiação metálica a 0,16 mmol.L ⁻¹ de Pb ⁺² em função do pH.	44
Figura 11 – Especiação metálica a 3,14 mmol.L ⁻¹ de Cu ⁺² em função do pH.	45
Figura 12 – Especiação metálica a 0,16 mmol.L ⁻¹ de Cu ⁺² em função do pH.	45
Figura 13 – Influência da concentração de CBC no processo de adsorção.	47
Figura 14 – Cinética de adsorção de 0,96 mmol.L ⁻¹ de Pb ⁺² ajustada aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Bangham.	48
Figura 15 – Cinética de adsorção de 0,96 mmol.L ⁻¹ de Cu ⁺² ajustada aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Bangham.	48
Figura 16 – Isotermas de Cu ⁺² a 298 K dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich-Peterson e Toth.	54
Figura 17 – Isotermas de Pb ⁺² a 298 K dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich-Peterson e Toth.	54
Figura 18 – Influência da temperatura no processo de sorção:	61
Figura 19 – Curvas de ruptura de Pb ⁺² as vazões de 1,0; 2,0 e 3,0 mL.min ⁻¹	64
Figura 20 – Curvas de ruptura de Cu ⁺² as vazões de 1,0; 2,0 e 3,0 mL.min ⁻¹	65
Figura 21 – Fração molar de 0,5 de Pb ⁺² e 0,5 de Cu ⁺² a vazão de 1,0 mL.min ⁻¹	67
Figura 22 – Fração molar de 0,25 de Pb ⁺² e 0,75 de Cu ⁺² a vazão de 1,0 mL.min ⁻¹	68
Figura 23 – Fração molar de 0,75 de Pb ⁺² e 0,25 de Cu ⁺² a vazão de 1,0 mL.min ⁻¹	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Capacidade máxima de adsorção de Cu^{+2} e Pb^{+2} de alguns bioissorventes.	34
Tabela 2 – Condições operacionais do AAS para análise de Cu^{+2} e Pb^{+2}	39
Tabela 3 – pH das soluções CBC + soluções de $1,57 \text{ mmol.L}^{-1}$ dos íons Pb^{+2} e Cu^{+2}	46
Tabela 4 – Parâmetros dos modelos cinéticos para representar a cinética da CBC.....	49
Tabela 5 – $q_{e,\text{exp}}$ vs $q_{e,\text{cal}}$ para a concentração de $0,96 \text{ mmol.L}^{-1}$	51
Tabela 6 – Constantes de adsorção dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} pelos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Toth.	55
Tabela 7 – Valores de K_L e $q_{\text{máx}}$ na remoção de Cu^{+2} e Pb^{+2} reportadas na literatura.	56
Tabela 8 – Modelos multicomponentes de equilíbrio.....	58
Tabela 9 – Comparação de equilíbrio de sorção monocomponente e bicomponente.....	58
Tabela 10 – Parâmetros de equilíbrio do modelo de Langmuir Estendido a 298 K.	60
Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos íons metálicos.	62
Tabela 12 – Parâmetros do leito fixo na remoção de Cu^{+2} e Pb^{+2}	65
Tabela 13 – Parâmetros da coluna a 1 mL.min^{-1} com variação das composições Cu^{+2} e Pb^{+2} .69	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	13
1.2	OBJETIVOS	14
1.2.1	Objetivo Geral	15
1.2.2	Objetivos Específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	METAIS PESADOS	16
2.1.1	Cobre	16
2.1.2	Chumbo	17
2.2	MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO	18
2.2.1	Precipitação química	18
2.2.2	Flotação.....	18
2.2.3	Filtração	19
2.3	SORÇÃO	19
2.3.1	Processos sortivos	20
2.3.2	Modelagem cinética	22
2.3.3	Tipos de isothermas	25
2.4	MODELOS DE EQUILÍBRIO	28
2.5	MATERIAIS ADSORVENTES	32
2.5.1	Emprego de biomassas	32
2.5.2	Cinza de bagaço de cana-de-açúcar como biossorvente.....	35
2.6	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	35
3	METODOLOGIA.....	38
3.1	SELEÇÃO DO ADSORVENTE	38
3.2	ESPECIAÇÃO METÁLICA	38

3.3	REAGENTES	38
3.3.1	Preparação das dissoluções metálicas	38
3.3.2	Preparação das soluções padrões	39
3.4	ANÁLISE POR FAAS	39
3.5	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CBC	40
3.6	ESTUDO CINÉTICO.....	40
3.7	ESTUDO DE EQUILÍBRIO EM CONDIÇÕES ESTÁTICAS	41
3.8	ESTUDO DE EQUILÍBRIO EM CONDIÇÕES DINÂMICAS	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	ESPECIAÇÃO METÁLICA	44
4.2	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CBC	46
4.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO.....	47
4.4	ESTUDO DE EQUILÍBRIO EM CONDIÇÕES ESTÁTICAS	52
4.4.1	Estudo de equilíbrio de adsorção dos íons Pb^{+2} e Cu^{+2} em sistema monocomponente em banho finito	52
4.4.2	Estudo de equilíbrio de adsorção dos íons Pb^{+2} e Cu^{+2} em sistema de mistura bicomponente em banho finito	57
4.5	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA.....	60
4.6	ESTUDO EM CONDIÇÕES DINÂMICAS	63
4.6.1	Estudo de vazão	64
4.6.2	Efeito da interação das espécies em mistura	66
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	70
5.1	CONCLUSÕES.....	70
5.2	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	71
	REFERÊNCIAS	72
	ANEXO A – POP para o Pb pelo manual do AAS.....	80
	ANEXO B – POP para o Cu pelo manual do AAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Do total de água presente no planeta, somente 0,0008% é capaz de se renovar e está disponível sob a forma de rios e lagos, além da água que cai sob a forma de chuva ou neve, ou acumulada e reservada em lençóis subterrâneos, estes recursos são considerados como água doce que pode ser usada na agricultura e para consumo humano. Estimativas apontam que até o ano de 2025 haverá entre 4 a 5 bilhões de pessoas no planeta que viverão em regiões com sérios problemas de escassez de água limpa (ALI, *et al.*, 2016).

A água é essencial para a sobrevivência de organismos vivos em meio aquático, bem como em ecossistemas terrestres, tendo diversas aplicabilidades incluindo usos domésticos, industriais e na agricultura (GUSAIN, *et al.*, 2014).

A descarga de efluentes industriais e domésticos em solos e recursos hídricos tem se tornado um sério problema ambiental onde a rápida urbanização e industrialização tem aumentado a contaminação por poluentes dentre eles, tem-se os metais pesados, que não são biodegradáveis (ABDELHAFEZ; LI, 2016).

Os metais pesados são caracterizados pela sua toxicidade, elevada persistência e acumulação no meio ambiente, especialmente nos recursos hídricos, podendo se distribuir ao longo da cadeia alimentar. As fontes antropogênicas de efluentes contendo esses contaminantes advêm de atividades industriais ou extrações minerais e de fontes domésticas, o que tem atraído recentemente a atenção mundial para este problema. (BEN-ALI *et al.*, 2016).

A poluição ambiental causada por metais pesados é um problema mundial, dentre eles tem-se o chumbo e cobre, os quais são muito tóxicos e causam sérios danos, dependendo, até em concentrações de traços (SHAH; MISTRY; SHAH, 2013).

Sabe-se que as águas residuais de processos industriais, até mesmo em pequena escala contêm quantidades consideráveis de íons metálicos tóxicos. A exemplo de indústrias de baterias onde a concentração de íons Pb^{+2} é de até 66 mg.L^{-1} , chegando a fixa de 125 mg.L^{-1} a 150 mg.L^{-1} para as indústrias do ramo petrolífero (TAŞAR; KAYA; ÖZER, 2014).

A capacidade máxima para nível de descarte para íons Cu^{+2} é 2 mg.L^{-1} , segundo a OMS (MATOUQ *et al.*, 2015; GUSAIN; SRIVASTAVA; SHARMA, 2014) e as técnicas

convencionais são muito caras e ineficientes quando a concentração está abaixo de 100 mg.L^{-1} (BEN-ALI; *et al.*, 2016).

Para os íons Pb^{+2} a concentração estabelecida pela OMS para a água potável é $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, fazendo-se necessário a utilização de métodos não convencionais para a proteção da saúde pública (SHAH; MISTRY; SHAH, 2013).

Diversos métodos físico-químicos têm sido desenvolvidos e empregados para a remoção de metais pesados de soluções aquosas como extração, exclusão iônica, precipitação química, filtração em membrana, adsorção e eletrodialise, mas apresentam desvantagens significativas, como baixa viabilidade operacional e elevado custo em pequena escala industrial. Diferentemente de biossorventes que em geral são baratos e mais efetivos que algumas metodologias convencionais aplicadas, tendo recebido certas preferências de aplicação nos últimos anos pela viabilidade técnica e atratividade econômica devido a capacidade máxima de sorção e a possibilidade de regeneração e reuso do sorvente (TAŞAR; KAYA; ÖZER, 2014; MATOUQ *et al.*, 2015).

Subprodutos de baixo custo dos setores agrícola, doméstico e industrial têm sido reconhecidos como uma solução sustentável para o tratamento de águas residuais, permitindo a remoção de poluentes ao mesmo tempo, contribuindo para a minimização, recuperação e reutilização dos resíduos. (GISI, *et al.*, 2016).

De acordo com Frías *et al.* (2011) só em 2008 foram geradas no Brasil mais de 568 milhões de toneladas de cana-de-açúcar para a produção de álcool e de açúcar (aproximadamente 32 milhões de toneladas). Como resultado desse processo industrial, são gerados consideráveis volumes de resíduos de bagaço de cana-de-açúcar, sendo estimado em cerca de 25% da produção total de cana-de-açúcar equivalente a aproximadamente 142 milhões de toneladas anuais. No entanto, a projeção é de cerca de 1000 milhões de toneladas de cana-de-açúcar em 2020, com o consequente aumento na geração de cinzas.

Diversos trabalhos reportam CBC com emprego como material sorvente na remoção de contaminantes. Porém, no Brasil são poucos trabalhos, como o de Díaz (2013) e Ferreira *et al.* (2015) reportam o emprego de CBC brasileiras como material adsorvente de metais pesados.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

Avaliar a capacidade de sorção de cinzas oriundas do processo de queima do bagaço de cana-de-açúcar provenientes da indústria sucroalcooleira da região da Mata Centro do estado de Pernambuco na eliminação de íons cobre e chumbo em solução aquosa, sob condições monocomponente e bicomponente, sem modificação química.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Realizar a especiação metálica dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} em solução aquosa;
- Avaliar a influência da concentração de CBC no processo sortivo de íons Cu^{+2} e Pb^{+2} ;
- Avaliar a cinética do processo sortivo de Cu^{+2} e Pb^{+2} em batelada usando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, para determinar os principais parâmetros cinéticos;
- Propor e ajustar modelos matemáticos que permitam analisar e interpretar os resultados experimentais do estudo cinético;
- Estudar o equilíbrio de adsorção dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} em sistemas monocomponentes em banho finito usando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar
- Propor e ajustar modelos matemáticos que permitam analisar e interpretar os resultados experimentais do estudo de equilíbrio dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} em sistemas monocomponentes em banho finito;
- Determinar os parâmetros termodinâmicos no processo de adsorção dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} em sistemas monocomponentes em banho finito;
- Estudar o equilíbrio de adsorção dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} em sistemas bicomponentes em banho finito;
- Propor e ajustar modelos matemáticos que permitam analisar e interpretar os resultados experimentais do estudo de equilíbrio dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} em sistemas bicomponentes em banho finito;
- Estudar a remoção dos íons metálicos Cu^{+2} e Pb^{+2} utilizando a cinza de bagaço de cana-de-açúcar em um sistema de leito fixo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. METAIS PESADOS

Os metais pesados são elementos naturais geralmente caracterizados pela sua alta densidade, maior que 6 g.cm^{-3} (OCONNEL *et al.*, 2008 *apud* BEN-ALI *et al.*, 2016). Alguns dos metais pesados quando presentes em traços são essenciais a manutenção da vida de organismos como Zn, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se e Sn, porém o aumento na sua concentração no meio ambiente aumenta também a sua toxicidade, através da biomagnificação na cadeia alimentar (RAMOS *et al.*, 2016). Outros elementos como Pb, Hg e Cd apresentam graves efeitos nocivos aos organismos, mesmo em baixas concentrações. Os metais pesados se caracterizam por sua persistência, toxicidade e acumulação no meio ambiente, especialmente em fase aquosa (BEN-ALI *et al.*, 2016) como Cr^{+6} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} e Zn^{+2} que são poluentes muito persistentes em meio aquoso e resultados da superpopulação e crescimento industrial (ALI *et al.*, 2016).

Segundo a Resolução do CONAMA através da resolução nº 357/2005 alterada parcialmente pela resolução nº 430/2011, que dispõe sobre os parâmetros, condições, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de águas receptores determina que a concentração de limite máximo para chumbo em água doce seja de $0,01 \text{ mg.L}^{-1}$, pela resolução, o teor máximo de cobre dissolvido previsto para águas doces é de $0,09 \text{ mg.L}^{-1}$, já para as concentrações padrões para lançamento de efluentes o limite máximo para chumbo total é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e de cobre dissolvido é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2005).

2.1.1. Cobre

O cobre é um dos poucos metais cujo emprego remonta à antiguidade. É o 25º elemento em abundância na crosta terrestre. Os minérios mais importantes de cobre são a calcopirita (CuFeS_2), a calcotita ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), a atacomita ($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$), a cuprita (Cu_2O) e a malaquita ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) (HOUSECROFT; SHAPE, 2013) do qual o cobre é obtido pela transformação em óxidos desses minérios e posterior redução por carbono em altos fornos (SHRIVER *et al.*, 2008). Em 2014 o Brasil produziu 219.000 toneladas de cobre (IBRAM, 2015), o Chile é o país com a maior reserva de cobre e maior produtor mundial.

O cobre é liberado no meio ambiente, em atividades industriais como as de esmaltados, mineração, têxteis, de baterias, de curtimento de couro e plantas eletrolíticas (ZHOU *et al.*, 2016). Além de atividades agrícolas, de manufatura de ligas metálicas, de produção de equipamentos elétricos, plantas de tratamento de esgoto, de encanamentos e tubos flexíveis (ALI *et al.*, 2016). Também é empregado em aditivos alimentares, fungicidas, algicidas, fertilizantes, inseticidas, refino de petróleo e em revestimentos (NASTASOVIĆ *et al.*, 2016).

Dentre os metais pesados o cobre é perigoso por ser tóxico a elevadas concentrações (BEN-ALI *et al.*, 2016). Ele é um dos elementos essenciais ao corpo humano, porém em altas concentrações causa diversos transtornos ao organismo, a fauna e a flora (GUSAIN; SRIVASTAVA; SHARMA, 2014). A forma cúprica Cu^{+2} é a mais tóxica (ALI *et al.*, 2016). Dentre os danos que o cobre juntamente com o chumbo pode causar à saúde humana incluem-se vômitos, náuseas, deficiência na aprendizagem, danos aos rins, distúrbios nervosos, manchas nas articulações, esclerose, redução de QI e déficits de atenção (SHAH; MISTRY; SHAH, 2013), diarreia, taquicardia, dores abdominais, úlceras estomacais (AKSU; ISOGLU, 2005 *apud* ALI *et al.*, 2016), além de efeitos tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (ZHOU *et al.*, 2016).

2.1.2. Chumbo

O chumbo é um dos metais utilizados desde a antiguidade. Ele pode entrar no corpo humano através da ingestão, inalação ou contato com a pele (KUL; KOYUNCU, 2010), ocasionando sérios problemas no organismo. Sais de chumbo são extremamente tóxicos podendo ocasionar efeitos crônicos ao organismo (HOUSECROFT; SHAPE, 2013).

A presença de chumbo em bebidas e na cadeia alimentar, mesmo que em baixas concentrações pode causar hepatite e sérios danos ao sistema nervoso central, rins e ao fígado, causar encefalopatias e disfunções no sistema reprodutor além do incremento no risco de problemas cardiovasculares, ataques e retardo mental. A toxicidade biológica causada por chumbo tem efeitos teratogênicos e carcinogênicos, onde sua difusão no meio suscita preocupações motivando a proteção de ecossistemas e manutenção da saúde pública fazendo-se necessário a redução dos limites de descarga deste metal no meio ambiente (ABDELHAFEZ; LI, 2016; YANG *et al.*, 2010).

O chumbo presente nos resíduos industriais está, principalmente, na forma do íon bivalente. Em águas residuais industriais, as concentrações desses íons aproximam-se de 200

a 250 mg.L^{-1} , sendo um valor muito alto em relação aos padrões de qualidade da água (SĂG; ÖZERB e KUTSAL, 1995).

2.2. MÉTODOS CONVENCIONAIS DE TRATAMENTO

Os métodos convencionais para remoção de metais pesados de meios aquosos ou para o tratamento de águas inclui oxidação, redução, precipitação, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa, exclusão iônica, eletrólise e adsorção, dentre estes, um dos mais econômico e efetivo é a adsorção (CHAARI *et al.* 2008 *apud* KUL; KOYUNCU 2010; RAMOS *et al.* 2016 e WAN *et al.*, 2010).

Os métodos tradicionais de remoção de metais pesados em efluentes industriais possuem uma série de desvantagens como alta dispendiosidade, elevando os custos do processo de remoção, geração de resíduos que precisam de novo tratamento e geralmente são pouco efetivos à baixas concentrações de íons dos metais pesados.

2.2.1. Precipitação química

O método baseia-se na eliminação de um íon metálico, pela adição de um reagente que forma um composto pouco solúvel com o mesmo, sob a forma de hidróxidos e óxidos. Geralmente as espécies metálicas em dissolução precipitam com a elevação do pH. Este processo ocorre com a precipitação de diversas espécies contendo o metal presente na dissolução (LARA, 2008 *apud* DÍAZ, 2013), onde se podem empregar ânions como sulfetos, carbonatos, cloretos e hidróxidos, sendo estes em geral, mais empregados pelo baixo custo e simplicidade de manipulação. Alguns polieletrólitos também são empregados pelo efeito quelante. Outros processos como os de sedimentação e filtração devem ser realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Porém, segundo Jimenez (2004) estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados a baixas concentrações, devido, em geral, à sua baixa eficiência operacional e aos elevados custos operacionais.

2.2.2. Flotação

É empregada para separar outros produtos agregados, a partir da fase líquida usando bolhas como meio de carreamento, como separar metais das espécies não metálicas, sendo empregada na separação de frações oleosas ou leves de resíduos por gravidade, diferenças de densidade dos sólidos e azeites com bolhas de ar que os arrastam para a superfície (KURNIAWAN *et al.*, 2006). A aplicação desta técnica requer na maioria dos casos o emprego de diversos produtos químicos acarretando no aumento nos custos de investimento e operação do processo e onde atualmente o mundo exige a redução de operações e reagentes químicos (DÍAZ, 2013).

2.2.3. Filtração

Emprega-se este método para dar uma finalização na remoção de flocos de partículas coloidais produzidas no processo de remoção e que não podem ser sedimentadas. Para a filtração há uma gama de materiais que podem ser empregados, em geral pelo baixo custo a areia comum é muito empregada, além do uso de antracita e granada (KOTZ; TREICHEL; WEAVER, 2006).

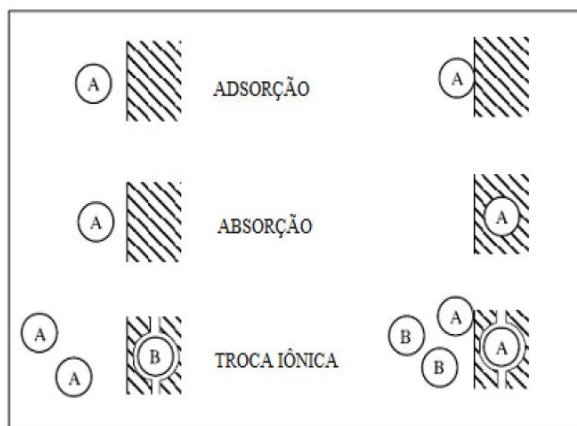
2.3. SORÇÃO

O termo sorção é usualmente definido com uma mudança na concentração de uma espécie química em fase sólida em decorrência de uma transferência de massa entre o material sólido e as espécies presentes em solução, desse modo incluindo a adsorção, absorção e troca iônica (KWONG *et al.*, 2010).

Segundo Helios-Rybicka, Wójcik (2012) sorção é uma classe de mecanismos cujo emprego visa a remoção da mobilidade de metais e de suas várias espécies químicas nos ciclos geoquímicos.

Processos sortivos têm sido largamente empregados na eliminação e controle de metais pesados para reduzir sua toxicidade no meio ambiente (GUBBUK, 2011; HO; MCKAY, 2000). A Figura 1 representa um esquema de mecanismos de sorção: adsorção que se caracteriza pela agregação da espécie a superfície do adsorvente, absorção onde o adsorvato se apresenta imerso na estrutura interna do material adsorvente, ou seja, a inclusão da espécie dispersa dentro da estrutura do material sorvente e a troca iônica onde todos os íons presentes no meio que competem pelos sítios de troca no adsorvente, caracterizando-se pela permuta de espécies do sorvente entre o meio.

Figura 1 – Representação dos mecanismos de sorção.



Fonte: (APPELO; POSTMA, 1993 *apud* DÍAZ, 2013).

Em geral, a adsorção ocorre em decorrência do caráter liofóbico do soluto disperso com relação ao solvente, ou devido a uma afinidade elevada do soluto pelo sorvente ou por pela ação combinada destas duas forças. A solubilidade do disperso é o fator mais importante para a determinação da intensidade da primeira das forças impulsoras do processo. Quanto maior for à atração entre uma substância e o dispersante menor será a possibilidade de deslocamento desta espécie para a interfase do adsorvente onde pode ser adsorvida (DÍAZ, 2013).

A sorção é um fenômeno espontâneo onde ocorre uma diminuição na energia livre superficial (ΔG°), causando diminuição nos graus de liberdade das espécies sorvidas e consequente diminuição da entropia (ΔS°) do sistema (CIOLA, 1981; GLASSTONE, 1974 *apud* DÍAZ, 2013). O processo de sorção é considerado como seletivo, já que diferenças no peso molecular ou na polaridade dão preferência a retenção de umas espécies do que outras (TREYBAL, 1979 *apud* DÍAZ, 2013).

2.3.1. Processos sortivos

Sorção física: também chamada fisiossorção, são interações onde não há troca de elétrons, ocorre com atrações intermoleculares entre sítios de energia favorável e sendo independente das propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas. Está caracterizada por interações energéticas comparáveis aos calores de vaporização (condensação). O adsorvato

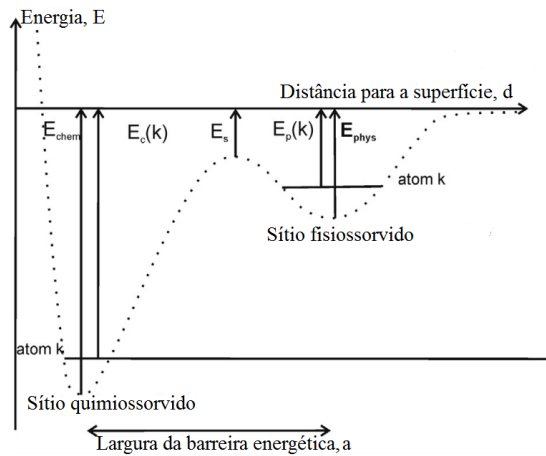
está unido à superfície do adsorvente somente por forças de Van der Waals, relativamente fracas, podendo formar múltiplas camadas com aproximadamente o mesmo calor de adsorção. O calor de adsorção para a fisiossorção é baixo (poucos Joules), e consequentemente estável até temperaturas menores a 150 °C (DÍAZ, 2013). O aumento da temperatura provoca uma diminuição notável na quantidade de espécie adsorvida.

Sorção química: também denominada quimiossorção, ocorre quando há reação química pela troca de elétrons entre os sítios específicos da superfície do sorvente e as moléculas de soluto. É caracterizada por possuir energias de adsorção entre a superfície do adsorvente e o adsorvato comparável a energias características de ligações químicas (poucas dezenas de kJ a aproximadamente 40 kJ) sendo, por isso, mais forte e estável a alta temperatura que a fisiossorção. De um modo geral, é adsorvida somente uma camada molecular (DÍAZ, 2013).

A magnitude da entalpia está relacionada à energia de sorção, podendo indicar o tipo de mecanismo de ligação envolvido, se físico e/ou química. Na sorção física, o processo é rápido e geralmente reversível devido a pequena faixa de energia envolvida. Onde energias na faixa de 4 a 8 kJ.mol⁻¹ são requeridas por interações de Van der Waals comparado a faixa de 8 a 40 kJ.mol⁻¹ envolvidas nas ligações de hidrogênio. Já a entalpia associada à sorção química é de cerca de 40 kJ.mol⁻¹, valor que tem sido reconhecido na literatura como o limite de transição entre os dois tipos de processos de sorção (GUBBUK, 2011; HO; MCKAY, 2000).

A Figura 2 mostra a diferença entre fisiossorção e quimiossorção em termos do gradiente de energia potencial da espécie sorvida e do sorvente, onde a quimiossorção se caracteriza pela menor distância entre as espécies e pelo poço de energia potencial elevado, onde a minimização da energia do sistema sorvato-sorvente, diferentemente da fisiossorção, onde a maior distância entre as espécies envolvidas no sistema sorvato-sorvente e a menor profundidade do poço de energia potencial caracteriza a fraca interação do processo em relação à primeira.

Figura 2 – Potencial de energia entre quimiossorção e fisiossorção.



Adaptado de: CHATTARAJ *et al.*, 2016.

2.3.2. Modelagem cinética

Dados sobre estudo cinético são muito difundidos na literatura utilizando-se vários modelos ou fórmulas empíricas, onde há basicamente dois tipos de equações utilizadas para representar a cinética das reações sendo a primeira correspondente a processos controlados por difusão intrapartícula, e a segunda correspondente ao processo quando controlado por reações de adsorção/dessorção na interface sólido/líquido do adsorvente. Em geral dois tipos de modelos cinéticos são empregados e comparados baseados em leis de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de velocidade (SIMONIN, 2016).

As cinéticas de adsorção representam um ou mais parâmetro significativos para modelar o tratamento de águas para um processo de adsorção em batelada (HO; MCKAY, 1999). O conhecimento dos parâmetros operacionais ótimos do modelo cinético que rege o processo de sorção é muito útil para fins industriais (ALYÜZ; VELI, 2009).

Modelo de pseudo-primeira ordem

A Equação de Lagergren (LAGERGRENN, 1898 *apud* HO; MCKAY, 1999) para um modelo de pseudo-primeira ordem é expressa pela Equação 3, forma logarítima de base 10 da Equação 2, como resultado da integração da Equação 1 baseada na capacidade de adsorção dos sólidos, resultando na Equação 2, sob as condições de contorno onde q_t é 0 quando t também é igual a 0; e q_t é igual a q_e quando os tempos t são iguais.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (3)$$

Onde q_e (mg.g^{-1}) é a quantidade de sorbato adsorvido nos sorvente no equilíbrio e q_t (mg.g^{-1}) é a quantidade de sorbato adsorvido nos sorvente no tempo t ; k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade do modelo cinético de pseudo-primeira ordem, e o t (min) é o tempo de agitação. Os valores dos parâmetros e o coeficiente de correlação podem ser obtidos a partir do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t (SHAH, MISTRY, SHAH, 2013).

Esta equação é empregada para a adsorção de sistemas líquido-sólido com base na capacidade adsorvente e assume que a taxa de alteração na adsorção em função do tempo é diretamente proporcional à diferença entre a concentração de saturação e à quantidade adsorvida com o tempo. (ALI *et al.*, 2016).

Modelo de pseudo-segunda ordem

A Equação da taxa cinética de sorção de pseudo-segunda ordem é expressa pela Equação 4, a partir da integração desta obtem-se a Equação 5, linearizada pela Equação 6 (HO; MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_s \cdot q_e^2)} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (6)$$

Onde a constante cinética de pseudo-segunda ordem é representada como k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), os parâmetros cinéticos podem ser determinados experimentalmente por traçar (t/q_t) contra t (SHAH; MISTRY; SHAH, 2013).

A equação de pseudo-segunda ordem baseia-se no pressuposto de que a capacidade de equilíbrio de adsorção decorre em função da taxa de ocupação de sítios de adsorção ser proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados, onde a taxa de adsorção está relacionada com a concentração dos sítios ativos. (ALI *et al.*, 2016).

Modelo de Elovich

Este modelo é empregado para descrever cinéticas de quimiossorção de gases, em superfícies sólidas heterogêneas. Sendo muito empregada em cinética de sorção e desorção de solos. Estas relações estão expressas pela Equação 7 (INYANG; ONWAWOMA; BAE, 2016).

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (7)$$

Onde α é a constante da lei de sorção inicial da Equação de Elovich ($\text{g.g}^{-1}\text{min}^{-1}$), β é a constante de adsorção (g.g^{-1}), q_t refere-se à quantidade de espécie metálica adsorvido/desorvido no tempo t (g.g^{-1}) e t é o tempo de interação (min). Plotando-se um gráfico de q_t versus $\ln(t)$ vê-se uma relação linear onde identificam-se os valores do coeficiente angular (β^{-1}) e coeficiente linear ($\beta^{-1}.\ln(\alpha\beta^{-1})$). Equação de Elovich requer dados precisos em tempos de reação curtos (INYANG; ONWAWOMA; BAE, 2016).

A equação de Elovich tem sido amplamente empregada para descrever a adsorção de metais pesados em soluções aquosas e gases em materiais sólidos. Este modelo descreve a cinética do processo de quimiossorção. Sendo usada com sucesso para descrever cinéticas de segunda ordem em superfície sólida heterogênea. (ALI *et al.*, 2016).

Modelo de Bangham

Segundo Largitte e Pasquier (2016) este modelo, representado pela Equação 8, pode ser entendido como uma generalização do modelo difusional de Weber e Morris (1963).

$$\text{Log} \left(\log \left(\frac{C_i}{C_i - q_t M} \right) \right) = \log \left(\frac{K_f M}{2,303V} \right) + \alpha \log t \quad (8)$$

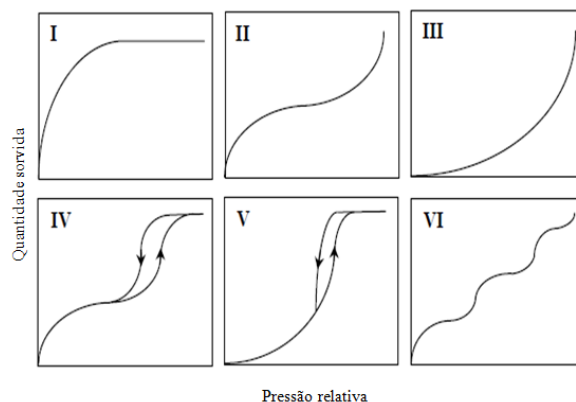
Onde C_i é a concentração inicial do adsorvato (mg.L^{-1}), V é o volume da solução (mL), M é a concentração de adsorvente (g.L^{-1}), q_t é a quantidade de espécies adsorvidas no tempo t , α é a inclinação e o K_f é intercepto do gráfico do modelo (INYINBOR; ADEKOLA; OLATUNJI, *et al*, 2016).

2.3.3. Tipos de isotermas

Uma partícula de materiais aplicados como adsorvente em geral é constituída por uma rede complexa de poros que podem ser classificados como microporos (diâmetro menor que 2 nm), mesoporos (diâmetro entre 2 nm e 50 nm) e macroporos (diâmetro maior que 50 nm). A fração mesoporosa, em geral, apresenta excelentes propriedades sortivas por possuir grande área com sítios de adsorção ativos. O equilíbrio de adsorção de gases na sua temperatura de ebulição a pressão atmosférica (nitrogênio a 77 K, argônio a 87 K ou CO_2 a 273 K) é uma técnica empregada na caracterização da porosidade de materiais refletido diretamente na estrutura do sólido o grau de condensação do gás empregado com o adsorvato (DÍAZ, 2013).

Utilizando a classificação proposta por Brunauer e demais colaboradores (1938) *apud* Díaz (2013) é possível inferir sobre as características dos materiais porosos atendendo à um dos seis tipos de isotermas de adsorção de gases em superfície metálica, empregadas na caracterização de materiais, de acordo com a Figura 3.

Figura 3 – Tipos de de isotermas de fisiossorção IUPAC (2015).



Adaptado de: FROST *et al.*, 2007.

Isotermas do tipo I são côncavas com orientação para o eixo de abscissas, onde está representada a pressão relativa e a quantidade adsorvida aproxima-se a um valor constante com o aumento da pressão relativa. Correspondem a sólidos microporosos e seu limite de adsorção está determinado, em maior extensão, pelo volume acessível frente à área superficial interna.

Isotermas do tipo II são em geral a forma normal de isoterma que é obtida por sólidos não porosos ou macroporosos. Representam uma adsorção em monocamada e multicamada sem restrições.

Isotermas do tipo III são convexas com orientação para o eixo de abscissas em todo o intervalo de pressão relativa. Este tipo é apresentado por materiais macroporosos ou não porosos quando existe pouca afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Pelo fato de as interações entre adsorvato-adsorvente serem menores, não se observa o efeito de um campo de forças a baixas pressões relativas.

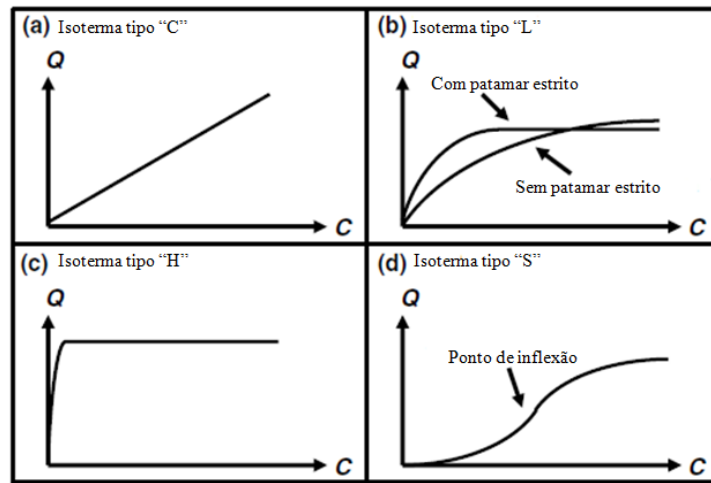
Isotermas do tipo IV apresentam um ciclo de histerese, o qual é associado com a condensação capilar própria da adsorção/dessorção em mesoporosos e um valor limite na quantidade adsorvida para o intervalo superior de pressão relativa. A parte inicial deste tipo de isoterma é atribuída à adsorção em monocamada, já que coincide com a primeira região da isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma é apresentado nos materiais adsorventes mesoporosos.

Isotermas do tipo V são obtidas em geral para materiais mesoporosos, pois apresenta um ciclo de histerese característico de quando existe pouca afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. Este tipo não é muito reportado na literatura, em detrimento dos outros.

Isotermas do tipo VI representam adsorção em multicamadas sobre uma superfície uniforme não porosa. Cada inclinação corresponde a uma camada adsorvida e saturada. Este tipo de isoterma é apresentado frequentemente na adsorção de argônio à temperatura do Nitrogênio líquido (77 K) sobre negro de fumaça grafitado.

Com respeito à classificação e modelagem das isotermas de sorção há basicamente quatro formas principais comumente observadas na literatura, propostas por Giles *et al.* (1974) *apud* Limousin (2007), apresentadas na Figura 4. Essas formas são descritas em alguns trabalhos como exemplificação da viabilidade da sorção, se é favorável, extremamente favorável, desfavorável ou se a concentração do sorvente tem dependência linear com sua capacidade de sorção.

Figura 4 – Os quatro tipos de isotermas.



Adaptado de: GILES *et al.*, 1974 *apud* LIMOUSIN, *et al.* 2007.

Isotermas do tipo C, Figura 4 a, possuem como característica uma dependência linear entre a capacidade de sorção do sorvente e a concentração de equilíbrio, onde o início do gráfico intercepta a origem, Figura 4a. Logo, a relação entre a concentração da espécie dispersa e sorvida no sorvente, o denominado coeficiente de partição é o mesmo em qualquer concentração.

Nas isotermas do tipo L, Figura 4 b, a razão entre a concentração da espécie dispersa e sorvida diminui quando a concentração da espécie aumenta, proporcionando uma curva côncava, Figura 4b, implicando numa saturação progressiva do sorvente. Apresenta-se em geral sob dois subgrupos: no primeiro a isoterma atinge um platô estrito significando que o sólido tem uma capacidade de sorção limitada, no segundo a isoterma não atinge nenhum platô significando que o sólido não mostra claramente uma capacidade de sorção limitada, sendo muitas vezes difícil identificar se uma isoterma pertence ao primeiro ou ao segundo subgrupo.

Isotermas do tipo H, Figura 4 c, são consideradas um caso particular das isotermas tipo L, onde a inclinação inicial é elevada, Figura 4c. Neste tipo as espécies demonstram elevada afinidade pelo sorvente que a inclinação inicial tende aparentemente ao infinito, mesmo que do ponto de vista termodinâmico, não faça sentido algum (TOTH, 1995 *apud* LIMOUSIN, 2007).

Isotermas do tipo S apresentam uma curva sigmoideal, logo possuem um ponto de inflexão na curva, Figura 4d. Geralmente este tipo de isoterma é sempre o resultado de pelo menos dois mecanismos opostos como complexação e adsorção em que um interfere no outro,

a exemplo da presença de ligantes dispersos no meio que podem limitar a adsorção e proporcionar uma isoterma sigmoidal para espécies metálicas a baixas concentrações, até a saturação, adsorção é limitada pela presença do ligante, onde o ponto de inflexão da curva seria o ponto onde a concentração para a qual a adsorção superaria a complexação ou outro processo. (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

2.4. MODELOS DE EQUILÍBRIO

Modelo de Langmuir

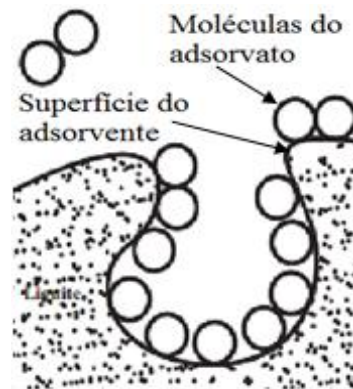
O modelo de isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada em uma superfície uniforme com um número finito de sítios adsorptivos idênticos, onde as espécies envolvidas encontram-se ligadas à superfície do sorvente em sítios bem definidos de forma que cada sítio acomode apenas uma entidade adsorvida e que o estado energético de cada uma dessas espécies adsorvida seja equivalente para todos os sítios na superfície, independente de sítios vizinhos estarem ou não com espécies adsorvidas. Assim, este modelo assume que a superfície seja perfeitamente lisa e homogênea e que as interações laterais entre as entidades adsorvidas são irrelevantes. O modelo é representado pela Equação 9 (LANGMUIR, 1918 *apud* MATOUQ *et al.*, 2015).

$$q_e = \frac{q_m b_0 C_e}{1 + b_0 C_e} \quad (9)$$

Em que:

q_e é a concentração de equilíbrio na fase estacionária (mg.g^{-1}); C_e é a concentração dos íons metálicos na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1}); q_m é a capacidade máxima de adsorção monocamada (mg.g^{-1}), representa o número total de sítios de adsorção disponíveis na superfície adsorvente; b_0 , referida por outros trabalhos como a taxa de adsorção e dessorção K_L , a exemplo de Wan *et al.* (2010), é a constante de Langmuir de equilíbrio do processo de adsorção (L.mg^{-1}), ou seja, é a razão entre as constantes cinéticas de adsorção e a de dessorção, tendo que altos valores de K indicam uma forte afinidade dos íons metálicos pelos sítios de ligação do adsorvente. Na Figura 5 está esquematizado o processo de adsorção em monocamada, onde não há sobreposição das moléculas do adsorvato.

Figura 5 – Processo de adsorção em monocamada.



Adaptado de: WAN *et al.*, 2016.

De acordo com a Equação de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção máxima para derivada pela Equação 10 (WAN *et al.*, 2010). O k_L e o b podem ser determinados plotando-se o gráfico linear de $1/Q_0$ versus $1/C_e$.

$$Q_{\max} = \frac{k_L}{b} \quad (10)$$

O fator de separação R_L , Equação 11, é uma constante adimensional que é extraída da isoterma de Langmuir prediz se um sistema de adsorção é favorável ou não favorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (11)$$

O processo de adsorção como uma função desse fator pode ser descrito como (ABDELHAFEZ; LI, 2016):

$R_L > 1$ é um processo desfavorável;

$R_L = 1$ é um processo linearmente proporcional;

$0 < R_L < 1$ é um processo favorável;

$R_L = 0$ é um processo irreversível

Modelo de Freundlich

O modelo isotérmico de Freundlich descreve as relações entre um processo adsorptivo reversível e não ideal. É geralmente aplicada a adsorção em superfícies heterogêneas com interações entre as moléculas adsorvidas. Este modelo descreve a relação entre adsorção não ideal e reversível sendo aplicado em geral à adsorção em superfícies heterogêneas com a interação entre as moléculas adsorvidas em que não prevê a saturação do adsorvente. A aplicação da equação de Freundlich, expressa pela Equação 12 sugere que a energia de sorção diminui exponencialmente após a saturação dos centros de sorção do adsorvente (FREUNDLICH, 1906 *apud* MATOUQ *et al.*, 2015).

$$q_e = K_f \ln C_e^{1/n} \quad (12)$$

Onde K_f é a constante de Freundlich relativa à energia de ligação em $(\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.g}^{-1})^{1/n}$ e o n é o fator de heterogeneidade (MATOUQ *et al.*, 2015).

A isoterma de Freundlich é amplamente aplicada em sistemas heterogêneos especialmente compostos orgânicos ou espécies altamente interativas em carvão ativado e peneiras moleculares. A inclinação (n^{-1}) variando entre 0 e 1 é uma medida da intensidade de adsorção ou heterogeneidade de superfície.

À medida que o valor da inclinação se aproxima de zero, mais heterogêneo é o processo, enquanto que um valor abaixo da unidade implica o processo de quimiossorção (adsorção é processo químico). Uma inclinação acima do valor 1 indica uma adsorção cooperativa (a adsorção é um processo físico) (FOO; HAMMED, 2010).

Modelo de Temkin

Este modelo assume que o calor da sorção diminui com o recobrimento como resultado da interação adsorvente-adsorvente. A forma generalizada do modelo é dada pela Equação 13 (TEMKIN; PYZHEV, 1940 *apud* MATOUQ *et al.*, 2015).

É muito empregado para descrever adsorção de hidrogênio em eletrodos de platina em soluções ácidas. Este modelo contém um fator que explica as interações entre o complexo adsorvente e adsorvato. Ao ignorar o valor extremamente baixo e grande das concentrações, o

modelo supõe que o calor de adsorção (função da temperatura) de todas as moléculas na camada diminuiria linearmente em vez de logaritmicamente com o recobrimento.

A derivação deste modelo é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação (até alguma energia de ligação máxima). É excelente para predição do equilíbrio em fase gasosa (FOO; HAMMED, 2010).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \quad (13)$$

Onde K_T é a constante isotérmica de Temkin (L.g^{-1}), R é constante de gás ideal ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e b_T é constante relacionada ao calor de sorção. Pode-se obter os valores de K_T e b_T através dos coeficientes angular e linear da reta plotada do gráfico q_e versus $\ln(C_e)$.

Modelo de Redlich-Peterson

O modelo de isoterma de Redlich Peterson, Equação 14 é um característico híbrido entre os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich o qual incorpora três parâmetros na Equação empírica.

Este modelo tem uma dependência linear da concentração no numerador e uma função exponencial no denominador para representar equilíbrios de adsorção em uma ampla faixa de concentração, que devido à sua versatilidade pode ser empregada a sistemas homogêneos ou heterogêneos. No limite, este modelo se aproxima do modelo de Freundlich em altas concentrações, onde o expoente tende a zero, estando de acordo com o limite de baixa concentração da condição de ideal Langmuir (como os valores são todos próximos de um) (REDLICH; PETERSON, 1959 *apud* FOO; HAMMED 2010).

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (14)$$

Onde K_R é constante isotérmica de Redlich–Peterson (L.g^{-1}), g é o expoente isotérmico de Redlich–Peterson e reflete a heterogeneidade do adsorvente, que se situa entre 0 e 1 (KUMAR *et al.*, 2010) e a_R é a constante isotérmica de Redlich–Peterson (mg^{-1}).

Kumar *et al.* (2010) observou que a isoterma de Redlich-Peterson pode ser utilizada para determinar a heterogeneidade de superfície de diferentes adsorventes de acordo com as

características físico-químicas do adsorvato; verificando que o modelo isotérmico de Redlich-Peterson é muito útil na estimativa das energias dos sítios de adsorção.

Modelo de Toth

Este modelo de isoterma é uma equação empírica, Equação 15, desenvolvida para melhorar o ajuste do modelo de Langmuir (dados experimentais), sendo útil na descrição de sistemas de adsorção heterogêneos, que satisfazem os limites inferior e superior da concentração onde sua correlação pressupõe uma distribuição de energia assimétrica quasi-gaussiana, onde a maioria dos sítios tem uma energia de adsorção inferior ao pico (máximo) ou valor médio (TOTH, 1971 *apud* FOO; HAMMED, 2010).

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}} \quad (15)$$

Onde K_T é constante Toth (mg.g^{-1}), t é uma constante isotérmica de Toth e a_T é outra constante isotérmica de Toth (L.mg^{-1}).

2.5. MATERIAIS ADSORVENTES

Quando o adsorvente é reutilizado e o adsorvato recuperado, o processo de adsorção mostra-se economicamente viável. Adsorventes de baixo custo oriundos de atividades agrícolas ou subprodutos industriais, lamas, materiais marinhos, além de solo e materiais minerais têm sido empregados para remoção de poluentes, em especial, para tratamento de águas residuais em ampla escala (BARAKAT, 2011 *apud* RAMOS *et al.* 2016; GISI *et al.* 2016).

2.5.1 Emprego de biomassas

O uso de sorventes de baixo custo, no emprego de remoção de íons metálicos, tem sido estudado e muito empregado recentemente, dentre estes o emprego de bagaço de cana-de-açúcar em países como Brasil, China e Índia (RAMOS *et al.*, 2016).

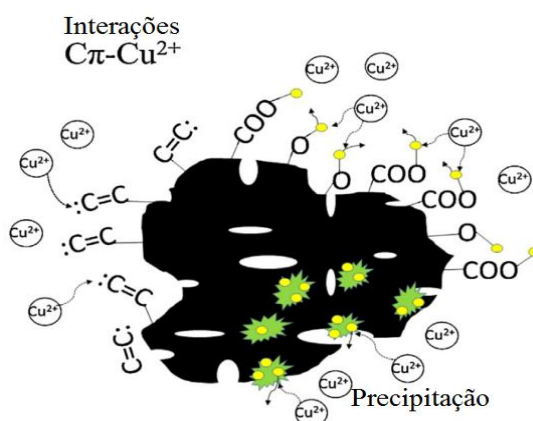
Abdelhafez e Li (2016) utilizaram bagaço de cana-de-açúcar e casca de laranja na eliminação de íons Pb^{+2} , obtendo valores de capacidade de sorção de $86,21 \text{ mg.g}^{-1}$ para o bagaço, sendo muito maior que $q_{\text{máx}}$ de $27,86 \text{ mg.g}^{-1}$ encontrados para as casca de laranja, onde o melhor modelo cinético ajustado foi o de pseudo-segunda ordem, e o melhor modelo de equilíbrio foi o de Langmuir, identificando que a estrutura morfológica é mais influente no processo de sorção de biomassas que a sua composição química.

Boniolo, Yamaura e Monteiro (2010) empregaram cascas de banana como biossorvente de íons urânio, tendo o modelo de Freundlich com melhor ajuste aos dados de equilíbrio.

Santos *et al.* (2010) investigou a capacidade adsortiva de chumbo por bagaço de cana quimicamente modificado com hidróxido de sódio e ácido cítrico, tendo a maior capacidade de adsorção, 52.63 mg.g^{-1} , para o bagaço tratado com ácido cítrico. O modelo de Langmuir se mostrou melhor aos dados de equilíbrio e o modelo de pseudo-segunda ordem o que melhor se ajustou aos dados cinéticos.

Zhou *et al.* (2016) estudaram o emprego de material carbonáceo oriundo da pirólise de esterco de minhoca, para a remoção de íons Cu^{+2} de solução aquosa. Na Figura 6 estão exemplificados alguns mecanismos subjacentes de sorção de íons Cu^{+2} pelo material empregado. Dentre os mecanismos proposto na remoção de Cu^{+2} pelo autor envolvem precipitação, complexação e interação entre duplas ligações de carbonos e o adsorvato.

Figura 6 – Sumário de mecanismo de sorção.



Adaptado de: ZHOU *et al.*, 2016.

Moubarik e Grimi (2015) investigaram bagaço proveniente da queima de caroço de azeitona e bagaço de cana-de-açúcar como coprodutos biossorventes na remoção de cádmio

de soluções aquosas. Ambos apresentaram alta capacidade de sorção de Cd^{+2} a temperatura de 298 K e pH a 7, com capacidade de remoção chegando a 96%. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o mais adequado encontrado para a adsorção de Cd^{+2} . Os resultados desse estudo mostraram o elevado potencial dos bioissorventes analisados na remoção de cádmio para o tratamento de águas. Na Tabela 1 estão algumas capacidades máximas de adsorção de bioissorventes descritos na literatura para os íons de Cu^{+2} e Pb^{+2} .

Tabela 1 – Capacidade máxima de adsorção de Cu^{+2} e Pb^{+2} de alguns bioissorventes.

Bioissorvente	$q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1})		Referência
	Cu^{+2}	Pb^{+2}	
Casca de pinhão	9,38 mg.g^{-1}	17,85 mg.g^{-1}	(MARTÍN-LARA <i>et al.</i> , 2016)
Carvão ativado	6,645 mg.g^{-1}	13,05 mg.g^{-1}	(IMAMOGLU; TEKIR, 2008)
Casca de coco	7,25 mg.g^{-1}		(ACHEAMPONG <i>et al.</i> , 2013)
Pó de folha de (<i>Solanum melongena</i>)		71,42 mg.g^{-1}	(YUVARAJA <i>et al.</i> , 2014)
Casca de romã	30,12 mg.g^{-1}		(BEN-ALI <i>et al.</i> , 2016)
Cinzas de casca de arroz		91,74 mg.g^{-1}	(NAIYA <i>et al.</i> , 2009)
Casca de amendoim		39 mg.g^{-1}	(TAŞAR; KAYA; ÖZER, 2014)
	14,13 mg.g^{-1}		(ALI <i>et al.</i> , 2016)
Fibra de Kenaf	47,27 mg.g^{-1}		(HASFALINA <i>et al.</i> , 2012)
Carvão ativado de bagaço de uva	43,47 mg.g^{-1}		(DEMIRAL; GÜNGÖR, 2016)
Bagaço de cana-de-açúcar		23,8 mg.g^{-1}	(HAMZA <i>et al.</i> , 2013)
Caroço de azeitona		6,57 mg.g^{-1}	(BLÁZQUEZ <i>et al.</i> , 2010)
Folhas (<i>Acer saccharum</i>)	18,3 mg.g^{-1}		(AMIRNIA; RAY; MARGARITIS, 2016)
Grãos de café			(GOMEZ-GONZALEZ. <i>et al.</i> , 2016)
Biomassa de Colza (couve-nabiça)		18,35; 21,29; 22,7 mg.g^{-1}	(MOROSANU <i>et al.</i> , 2016)
Alga (<i>Sargassum ilicifolium</i>)		195 mg.g^{-1}	(TABARAKI; NATEGHI; AHMADY-ASBCHIN, 2014)
Casca de laranja celulósica	63 mg.g^{-1}		(GUIZA, 2017)

Fonte: Autor.

Souza, Lima e Silva (2011) analisaram o potencial de adsorção de biomassa composta por bagaço de cana-de-açúcar na remoção de óleo diesel em sistema de leito diferencial simulando uma contaminação corpos hídricos obtendo bons resultados.

2.5.2 Cinza de bagaço de cana-de-açúcar como bioissorvente

As características físico-químicas das cinzas mostram um bom potencial como possível material adsorvente (DÍAZ *et al.*, 2015), em que o equilíbrio do processo de adsorção alcança-se de maneira rapidamente, para um material bastante heterogêneo (DÍAZ, 2013), sendo um resíduo da indústria sucro-alcooleira produzido em larga escala.

O Brasil é considerado o maior produtor de cana de açúcar além de ter o maior potencial de expansão em áreas plantadas. Esta expansão tem provocado o aumento progressivo dos subprodutos e resíduos oriundos desta indústria, tendo o bagaço de cana-de-açúcar como o principal resíduo gerado na moenda da cana. De acordo com Purnomo e Prasetya (2007), cerca de 90 % do bagaço são queimados para produzir vapor e utilizado para gerar eletricidade e potência mecânica para os motores das usinas sucroalcooleiras.

O estudo de algumas cinzas como bioissorvente tem sido bem reportado pela literatura nos últimos anos. Sendo um dos principais motivos para estes estudos o fato de que são materiais de baixo custo, proporcionando uma economia dos custos de aplicação e operação por serem obtidas como subprodutos do processo de combustão de biomassas e que não precisam de pré-tratamentos para seu emprego (GONZALEZ *et al.*, 2011; CHAKRAPANI *et al.*, 2010; *apud* DÍAZ, 2013).

Cinzas provenientes de casca de arroz são largamente reportadas na literatura como um bom sorvente para a remoção de metais pesados (NAYIA *et al.*, 2009). Feng *et al.* (2004) estudou a remoção de chumbo e mercúrio usando este bioissorvente, demonstrando que ocorria uma maior capacidade de sorção de chumbo, que de mercúrio e uma diminuição da $q_{\text{máx}}$ com o aumento da temperatura ocorria para os dois metais.

Asokbunyarat *et al.* (2015) empregaram cinzas de carvão na remoção de Fe (II), Cu (II), Mn (II), e Zn (II) combustão de dejetos orgânicos de aves de curral para a eliminação de íons Cromo (III) com capacidades máximas de sorção desses metais variando entre 1 e 25 mg.g⁻¹.

2.6 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

O uso de adsorção em leito fixo tem sido amplamente utilizado para remover poluentes orgânicos de águas residuais. Carvão ativado granular é geralmente embalado em colunas para adsorver poluentes industriais, essas colunas empacotadas continuam a operar

até que o carbono ativado seja desagregado com os poluentes e sature sua capacidade de adsorção.

Os sistemas de leito fixo em geral são compostos por uma coluna contendo o material a ser empregado como sorvente, por onde uma solução contendo a espécie a ser sorvida é bombeada, tanto em fluxo ascendente como descendente, sendo que o primeiro apresenta inúmeras vantagens, por exemplo, o fato de preencher totalmente o leito. Em função da altura do leito, do tempo e da vazão empregada ocorre variação na concentração do sorvato no meio.

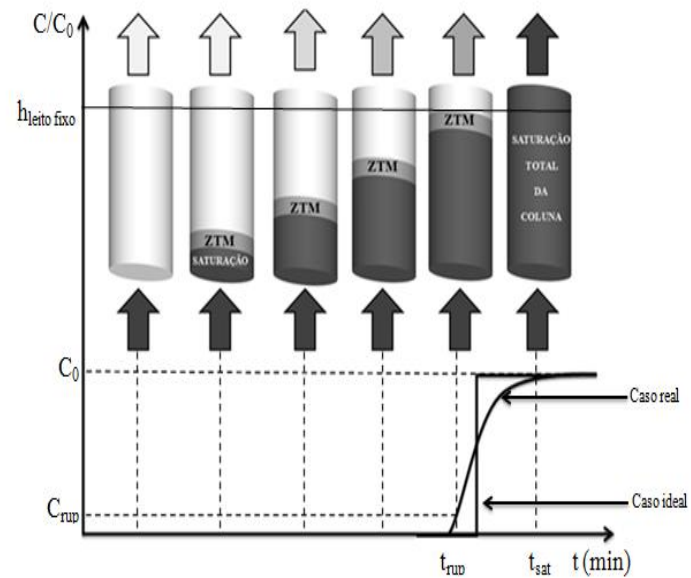
A concentração do adsorvato, no efluente da coluna é muito baixa no início do processo, pois este está sendo retido pelo sorvente, à medida que a coluna vai saturando, a concentração do poluente aumenta, no efluente oriundo da coluna aumenta, até que o sorvente esteja completamente saturado, então a concentração da alimentação e do efluente da coluna se igualam (GASPAR, 2003 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Muitas das isotermas de adsorção de poluentes descritos largamente na literatura são elaboradas para um único componente, ou seja, não existem outras espécies competitivas nos sistemas, porém efluentes industriais geralmente contêm mais de um poluente que pode ser adsorvido por colunas de modo geral; onde cada contaminante tem sua própria curva de avanço. Isotermas de adsorção de múltiplos componentes são difíceis de medir e a análise de isotermas de adsorção multicomponente utilizando dados de isoterma de adsorção de um único componente é altamente desejável (LU, 2014).

A eficiência e o perfil dinâmico numa coluna de leito de sorção de leito fixo são descritos pela relação da concentração efluente pelo afluente do leito em função do tempo ou do volume tratado, este tipo de perfil é denominado curva de ruptura ou, como muito difundido na literatura, de “breakthrough”. O formato da curva de ruptura e o tempo da frente de avanço da ZTM são características importantes para determinar a dinâmica de uma coluna de adsorção (SOUSA *et al.*, 2007; AKSU; GÖNEN, 2006 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A Figura 7 exemplifica um esquema do mecanismo de transferência de massa que ocorre neste tipo de coluna em fluxo ascendente, onde ocorre o avanço da frente da ZTM pelo leito até a completa saturação da coluna em que as concentrações do afluente e efluente da coluna se igualam.

Figura 7 – Esquema da ZTM em coluna de leito fixo.



Fonte: Autor.

Nos estágios iniciais de operação de uma coluna ideal espera-se que a remoção da espécie seja completa. Onde o ponto de ruptura é o ponto em que a concentração do sorvato no efluente da coluna é de 5 % em geral, marcando o fim da frente da ZTM.

3 METODOLOGIA

3.1. SELEÇÃO DO ADSORVENTE

Foram empregadas sacas de cinzas oriundas da queima do bagaço de cana-de-açúcar para o estudo do processo de remoção das espécies Cu^{+2} e Pb^{+2} . As CBC foram recolhidas dos fornos de combustão procedentes da USINA J. B. (Companhia Alcoolquímica Nacional Rod. PE 45, km 14, Eng. Cachoeirinha, s/nº, Zona Rural, Vitória de Santo Antão/PE), localizada no município de Vitoria de Santo Antão, Pernambuco – Brasil, a partir da queimada do bagaço de cana-de-açúcar oriunda dos solos da região no entorno da usina.

3.2. ESPECIAÇÃO METÁLICA

Os íons metálicos podem formar diferentes espécies em meio aquoso dependendo entre outros fatores do pH do meio, com o objetivo de conhecer as possíveis espécies metálicas presentes nas dissoluções aquosas dos metais Cu^{+2} e Pb^{+2} nas concentrações escolhidas para este trabalho de $0,16 \text{ mmol.L}^{-1}$ a $3,14 \text{ mmol.L}^{-1}$ sob a faixa de pH de 0 a 12. Foi utilizado o programa HYDRA-MEDUSA desenvolvido por Ignasi Puigdomenech (2004) da Divisão de Química Inorgânica do Royal Institute of Technology de Suécia. Os diagramas foram obtidos no menor e maior valor de concentração das espécies metálicas usadas nos estudos de remoção considerando-se somente as propriedades das soluções aquosas (como concentração, pH e força iônica), sem considerar a influência das propriedades (forma, carga, massa) das CBC usadas como material adsorvente.

Os diagramas não refletem a condição real dos íons metálicos (Cu^{+2} e Pb^{+2}) em solução aquosa, um dos fatores é devido ao contato com o adsorvente no processo de adsorção, as variações de temperatura que afetam o produto de solubilidade.

3.3. REAGENTES

3.3.1 Preparação das dissoluções metálicas

Os reagentes utilizados para o experimento foram:

- Nitrato de cobre $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ (Marca Vetec)
- Nitrato de chumbo $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ (Marca Vetec)
- Solução padrão de cobre 1000 mg.L^{-1} (Marca Merck®)
- Solução padrão de chumbo 1000 mg.L^{-1} (Marca Merck®)

3.3.2 Preparação das soluções padrões

Preparou-se uma a solução mãe de 100 mg.L^{-1} , a partir do padrão certificado de concentração 1000 mg.L^{-1} (Marca Merck®), seguido das diluições para obtenção de duas curvas analíticas, com 7 diferentes concentrações dos metais Pb^{+2} e Cu^{+2} cada: 0,4; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 e 5,0 mg.L^{-1} e 0,4; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 mg.L^{-1} , respectivamente.

Preparou-se uma solução estoque de 1000 mg.L^{-1} de cada espécie metálica como os reagentes especificados, foram realizadas diluições a partir destas soluções estoques para todos os ensaios, a 298 K. A concentração real destas soluções fora reportada pelo AAS.

3.4. ANÁLISE POR FAAS

As condições operacionais do FAAS empregado nas análises das concentrações metálicas estão presentes na Tabela 2, estas condições foram empregadas de forma a se maximizar a resposta do sinal analítico do equipamento a exemplo do comprimento de onda máximo característico de cada metal, com base nas condições propostas pelo fabricante do AAS constantes nos anexos A e B (Marca Varian modelo 240FS).

Tabela 2 – Condições operacionais do AAS para análise de Cu^{+2} e Pb^{+2} .

Parâmetro	Cu^{+2}	Pb^{+2}
Tipo de chama	Ar/acetileno	Ar/acetileno
Modo de Leitura	Integração	Integração
Pontos da janela de leitura	7	7
Tempo de delay (s)	10	10
Tempo de leitura (s)	5	5
Vazão de ar (L.min^{-1})	13,5	13,5
Vazão de acetileno (L.min^{-1})	2	2

Replicata dos padrões	3	3
Replicata das amostras	3	3
Corrente da LCO (mA)	4	10
Comprimento de onda (nm)	324,8	217,0
Tamanho da fenda (nm)	0,5	1,0
Correção de background	On	On

Fonte: Autor.

3.5. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CBC

Este estudo foi elaborado para determinar a quantidade mínima de CBC para atingir a maior capacidade de sorção na remoção das espécies Cu^{+2} e Pb^{+2} , com diferentes concentrações de CBC (2, 4, 6, 8 e 10 g.L^{-1}) em contato com 100 mL de solução a 1,57 mmol.L^{-1} de cada solução de íons metálicos, sob agitação de 300 rpm (Mesa agitadora microprocessada Marca Quimis modelo Q226M) por um intervalo de 1 h.

3.6. ESTUDO CINÉTICO

Este estudo foi elaborado para analisar a remoção das espécies Cu^{+2} e Pb^{+2} em função do tempo usando como adsorvente cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (CBC).

Os experimentos para os estudos cinéticos foram realizados colocando-se em contato as CBC a concentração de 2 g.L^{-1} em erlenmeyer com capacidade de 125 mL, com 100 mL de cada solução de íons metálicos, de concentração de 0,64 mmol.L^{-1} a 3,14 mmol.L^{-1} . As soluções foram obtidas por diluições de uma solução estoque com concentração 19,3 mmol.L^{-1} de cada metal em questão sem ajuste de pH.

Estes erlenmeyer foram submetidos à agitação de 300 rpm (Mesa agitadora microprocessada Marca Quimis modelo Q226M), à temperatura ambiente do laboratório, aproximadamente 298 K, e retirados aos 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 e 60 minutos após o contato inicial com as CBC, posteriormente as soluções foram filtradas em papel filtro (Marca Unifil, diâmetro 12,5 cm, faixa azul), e preparadas as dissoluções em balões volumétricos com água deionizada, analisando-se mediante a técnica de FAAS, a concentração residual do metal em questão. Estas determinações foram realizadas em um AAS de chama (Marca Varian, Modelo SpectrAA 220 FS).

A capacidade de adsorção para cada metal por CBC fora calculada de acordo com o balanço de massa, Equação 16.

$$q = \frac{(c_i - c_e).V}{m} \quad (16)$$

Sendo:

q a capacidade adsorptiva do cátion metálico (mmol.g^{-1}); C_i a concentração inicial do cátion metálico (mmol.L^{-1}); C_e a concentração final após o equilíbrio do cátion metálico (mmol.L^{-1}); V o volume de solução (L) e m a massa de adsorvente (g).

3.7. ESTUDO DE EQUILÍBRIO EM CONDIÇÕES ESTÁTICAS

Este estudo foi elaborado para analisar a remoção das espécies Cu^{+2} e Pb^{+2} monocomponente e em mistura bicomponente, em função do tempo, usando como adsorvente a (CBC).

Os experimentos para os estudos cinéticos foram realizados colocando-se em contato as CBC a concentração de 2 g.L^{-1} em erlenmeyer com capacidade de 125 mL, com 100 mL de cada solução de íons metálicos, de concentração de 0,64 mM a 3,14 mM. As soluções foram obtidas por diluições de uma solução estoque com concentração $62,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ de cada metal em questão sem ajuste de pH.

Estes erlenmeyer foram submetidos à agitação de 300 rpm, com as temperaturas 278, 288, 298, 308, 318 e 328 K, num shaker (Incubadora de bancada refrigerada Marca SP Labor, Modelo SP-223) e retirados aos 25 min. Posteriormente as soluções foram rapidamente filtradas em papel filtro (Marca Unifil, diâmetro 12,5 cm, faixa azul), e em seguida foram preparadas as dissoluções em balões volumétricos com água deionizada, analisando-se a concentração de metais por FAAS, através de um AAS de chama (Marca Varian, Modelo SpectrAA 220 FS). A capacidade de adsorção para cada metal por CBC fora calculada de acordo com o balanço de massa, Equação 16.

3.8. ESTUDO DE EQUILÍBRIO EM CONDIÇÕES DINÂMICAS

Os ensaios experimentais em coluna de leito fixo, para os testes de adsorção dos íons metálicos (monocomponente e mistura bicomponente) foram realizados usando-se uma coluna de leito fixo com 1,4 cm de diâmetro interno, 1,5 cm² de área de secção transversal, 15,0 cm de altura do leito, 66,0 cm² de área total e 23,1 cm³ de volume de coluna vazia. A Figura 8 mostra o sistema de leito fixo empregado.

Figura 8 – Coluna de adsorção empregada.



Fonte: Autor.

Procedeu-se a realização do estudo de vazão do sistema monocomponente de íons Cu^{+2} e Pb^{+2} , para otimização desta variável, com os fluxos de 1,0 mL.min⁻¹; 2,0 mL.min⁻¹ e 3,0 mL.min⁻¹ com uma alimentação de 3,14 mmol.L⁻¹ de cada espécie metálica. Para o estudo em coluna da mistura bicomponente empregou-se a melhor vazão observada para as espécies metálicas sob estudo monocomponente, variando-se a composição destas em um quarto da fração molar. A alimentação da coluna foi realizada por uma bomba peristáltica (Ismatec). Os ensaios foram feitos em fluxo ascendente. Onde os efluentes oriundos da coluna foram coletados em determinados intervalos de tempo preestabelecidos, por um coletor de fração (FC203B Fraction Collector).

Os parâmetros de transferência de massa foram calculados a partir da metodologia descrita por Geankoplis (2003) *apud* Díaz (2013) para o cálculo da zona de transferência de massa (ZTM). Para o desenvolvimento desta metodologia, fez-se necessário calcular os tempos úteis (tempo de ruptura) e os tempos totais (tempo de exaustão/saturação) a partir do balanço da massa, Equações 17 e 18. O tempo útil neste trabalho foi considerado no ponto em

que a concentração da solução na saída da coluna atingia o 5% da concentração da alimentação (t_{pr}).

$$t_u = \int_0^{t_{pr}} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (17)$$

$$t_f = \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (18)$$

Sendo:

t_u é o tempo útil (min); t_t é o tempo total (min); t_{pr} é o tempo até o ponto de ruptura (min); t_e é o tempo até o ponto de exaustão (min); $C_{Z=L}$ é a concentração de metal na saída da coluna (mmol.L^{-1}) e o C_0 é a concentração inicial (alimentação) de metal (mmol.L^{-1}).

A partir do cálculo dos tempos t_u e t_t podem ser calculados as capacidades úteis e totais de adsorção, segundo as Equações 19 e 20.

$$q_u = \frac{C_0 Q}{1000m} \int_0^{t_{pr}} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (19)$$

$$q_t = \frac{C_0 Q}{1000m} t_f = \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (20)$$

Em que:

q_u é capacidade útil da coluna (mmol.g^{-1}); q_t é capacidade total da coluna (mmol.g^{-1}); Q é vazão volumétrica (mL.min^{-1}) e m é massa de adsorvente (g).

Após calculados os parâmetros anteriores, foi determinada a altura útil da coluna e, posteriormente, a zona de transferência de massa pelas Equações 21 e 22:

$$H_u = \left(\frac{t_u}{t_t} \right) H_t \quad (21)$$

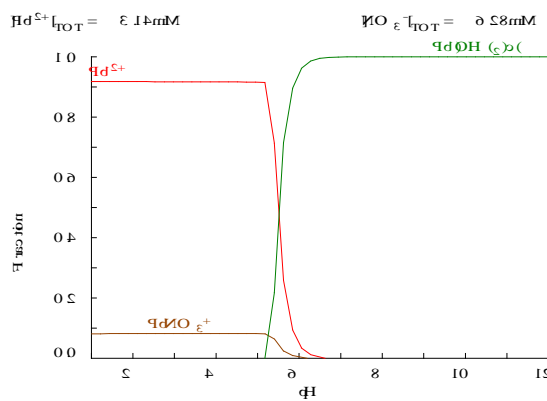
$$ZTM = H_t - H_u \quad (22)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESPECIAÇÃO METÁLICA

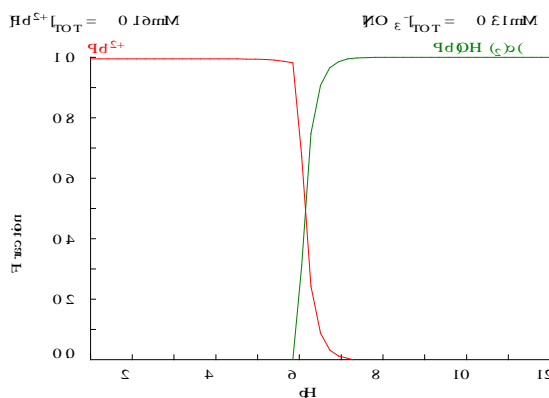
Os estudos de especiação química diferenciam as possíveis espécies químicas em dissolução que podem formar um íon metálico. As Figuras 9, 10, 11 e 12 mostram a distribuição das espécies metálicas (Cu^{2+} e Pb^{2+}) em solução aquosa em função do pH para concentrações mínimas e máximas estudadas ($0,16$ e $3,14 \text{ mmol.L}^{-1}$).

Figura 9 – Especiação metálica a $3,14 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em função do pH.



Fonte: Autor.

Figura 10 – Especiação metálica a $0,16 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{2+} em função do pH.

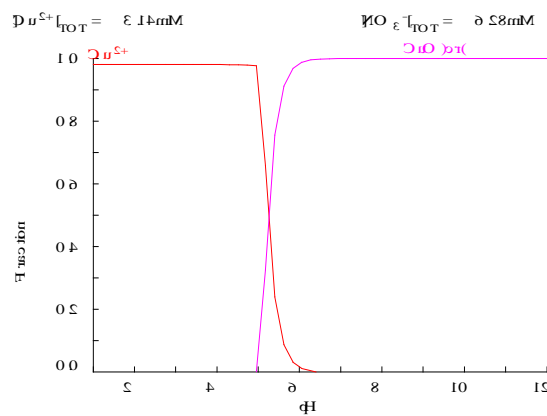


Fonte: Autor.

Pelo exposto nas Figuras 9 e 10 sobre a especiação de chumbo mostra que a espécie dominante a $\text{pH} > 7,0$ é Pb(OH)_2 e a $\text{pH} < 6,0$ é Pb^{2+} . A remoção máxima de Pb^{2+} deve ser a

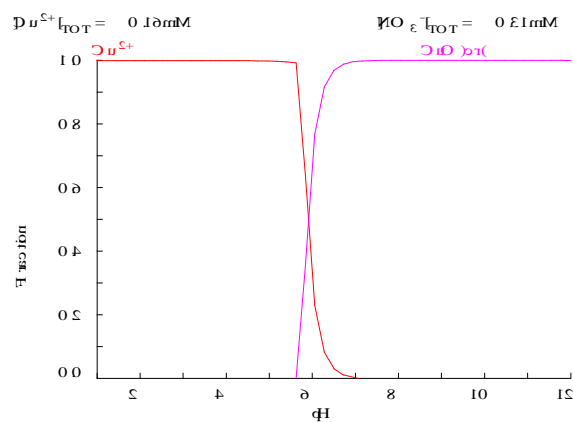
pHs menores que 5 para que não haja presença de precipitação, garantindo somente a ocorrência do fenômeno de sorção e não de precipitação. Com o aumento adicional de pH (maior que 6) ocorre a presença da espécie $\text{Pb}(\text{OH})_2$ sob a forma de precipitado, como observou Yang *et al.* (2010). Verificou-se que o valor máximo de pH para que só ocorra o processo de sorção e não de precipitação foi 5, onde a precipitação de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ não ocorre, pois não há presença de outras espécies além do íon solúvel Pb^{+2} . Nota-se que há diferenças entre as concentrações de $0,16 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $3,14 \text{ mmol.L}^{-1}$ de chumbo, pois na concentração mais baixa a espécie Pb^{+2} está disponível numa faixa maior de pH.

Figura 11 – Especiação metálica a $3,14 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cu^{+2} em função do pH.



Fonte: Autor.

Figura 12 – Especiação metálica a $0,16 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cu^{+2} em função do pH.



Fonte: Autor.

Pelo exposto nas Figuras 11 e 12 sobre a especiação de cobre mostra que a espécie dominante a $\text{pH} > 7,0$ é CuO e a $\text{pH} < 5,0$ é Cu^{+2} . A remoção de íons Cu^{+2} deve ser observada a pH não superior a 5, onde a presença da espécie CuO , sob forma de precipitado, não ocorra.

Nota-se que não há diferenças entre as concentrações de $0,16 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $3,14 \text{ mmol.L}^{-1}$ de cobre, pois a concentração mais baixa a espécie Cu^{+2} está disponível numa faixa semelhante de pH . Sob condições favoráveis pode-se inferir que, assim como os íons Pb^{+2} , os íons Cu^{+2} começam a formar precipitados a aproximadamente $\text{pH} 7,0$ na ausência de CBC.

De acordo com os dados da Tabela 3 o pH do sistema CBC-espécies metálicas fica abaixo de 5, não se fazendo necessário o ajuste de pH para evitar que ocorra precipitação das espécies.

Tabela 3 – pH das soluções CBC + soluções de $1,57 \text{ mmol.L}^{-1}$ dos íons Pb^{+2} e Cu^{+2} .

Meio	pH
CBC	8,65
CBC/ Cu^{+2}	4,86
CBC/ Pb^{+2}	4,89
CBC/ $\text{Cu}^{+2} - \text{Pb}^{+2}$	4,70

Fonte: Autor.

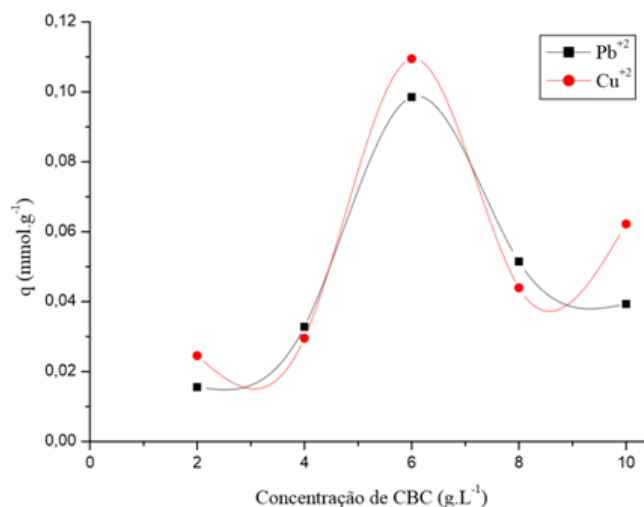
4.2. INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CBC

Este estudo baseia-se na determinação da mínima quantidade de CBC necessária para atingir a maior remoção de metais em questão. Os experimentos foram realizados segundo a metodologia descrita na Epígrafe 3.5.

A capacidade de sorção da CBC para a concentração de 2 g.L^{-1} ($0,0245 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Cu^{+2} e $0,0155 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Pb^{+2}) vai aumentando para ambos, na concentração de 4 g.L^{-1} ($0,0295 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Cu^{+2} e $0,0328 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Pb^{+2}), atingindo um máximo na concentração de 6 g.L^{-1} ($0,1094 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Cu^{+2} e $0,0985 \text{ mmol.g}^{-1}$ para Pb^{+2}) onde decai para menores patamares nas concentrações superiores.

Os resultados constantes na Figura 13 mostraram que a melhor concentração de CBC na faixa estudada nos estudos estáticos foi de 6 g.L^{-1} .

Figura 13 – Influência da concentração de CBC no processo de adsorção.



Fonte: Autor.

4.3. CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO

Segundo Gusain, Srivastava e Sharma (2014) o processo de adsorção é governado por uma ou mais etapas (por exemplo, difusão por película, intrapartícula ou por poros) sendo influenciado pelas características estruturais do adsorvente como porosidade, área específica, tamanho de partícula e especiação

Previamente ao estudo dos parâmetros cinéticos obtidos dos modelos testados, foi observado o tempo de contato necessário para que o sistema chegue ao equilíbrio. Os ensaios foram realizados para cada espécie metálica, seguindo a metodologia descrita na Epígrafe 3.6 onde o pH das soluções fora monitorado para garantir que não ocorra precipitação química.

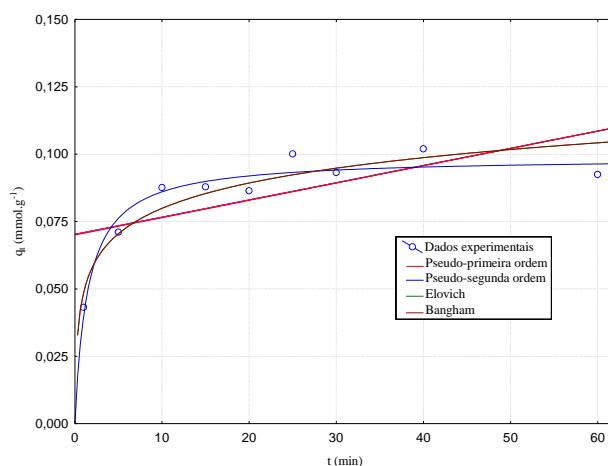
O ajuste dos modelos empregados, aos dados experimentais, é avaliado pelos valores do coeficiente de determinação R^2 que cada modelo cinético obteve.

O processo de sorção destes metais descritos através das curvas cinéticas (Figuras 14 e 15) demonstraram que o equilíbrio do sistema ocorre muito rapidamente, em comparação com outros materiais adsorventes que possuem tempos de equilíbrio bem mais elevados (WANG; PENG, 2010).

Os gráficos do modelo de pseudo-primeira ordem, Figuras 14 e 15, mostram que os coeficientes de determinação (R^2) para este modelo são baixos. Sugerindo que este modelo não é suficiente para explicar o mecanismo de adsorção das espécies metálicas pela CBC.

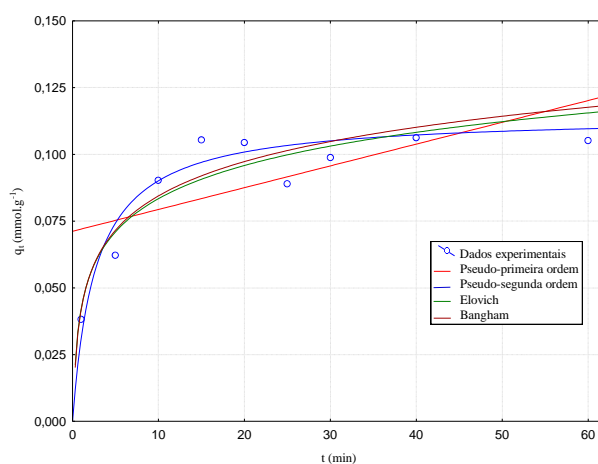
Segundo Ho e Mckey (1999) o emprego da equação de Lagergren para a predição da cinética de adsorção não é adequado para todo o intervalo de adsorção.

Figura 14 – Cinética de adsorção de $0,96 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Pb^{+2} ajustada aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Bangham.



Fonte: Autor.

Figura 15 – Cinética de adsorção de $0,96 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cu^{+2} ajustada aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e Bangham.



Fonte: Autor.

Os tempos de contato entre CBC com cada uma das soluções metálicas para atingir o maior valor de adsorção foi de 25 min aproximadamente para o estudo das espécies metálicas. Segundo Díaz (2013) estes resultados estão correlacionados com os tempos de equilíbrio atingidos com o emprego de cinzas de bagaço reportados por outros autores. Bozbaş e Boz

(2016) encontraram baixos valores para remoção de cobre (2,5-7,5 min) e chumbo (2,5-10 min) por pó de casca de conhas, explicado pelo estágio inicial do processo de biossorção inicial, que segundo os autores é tipicamente rápido.

Nas Figuras 14 e 15 se mostram as curvas cinéticas relativas à capacidade de adsorção ajustadas aos diferentes modelos analisados. Observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou para a concentração dada um melhor ajuste aos dados experimentais para ambas espécies metálicas. Já o gráfico do modelo de pseudo-primeira ordem demonstra os piores ajustes aos dados experimentais. Sugerindo que este último modelo não é suficiente para explicar o mecanismo de adsorção das espécies metálicas pela CBC.

Na Tabela 4 são mostrados os valores dos parâmetros cinéticos obtidos do ajuste não linear dos modelos empregados neste estudo, os valores de capacidade de sorção em função dos ajustes aos modelos, assim como os respectivos coeficientes de determinação (R^2) obtidos.

Tabela 4 – Parâmetros dos modelos cinéticos para representar a cinética da CBC.

0,16 mmol.L ⁻¹						
Metal	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda ordem		
	k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
Cu ⁺²	-0,0007	0,0247	0,4900	675,4805	0,0254	0,9177
Pb ⁺²	0,0020	0,0183	0,6853	50,7882	0,0190	0,8790
Metal	Elovich			Bangham		
	a	b	R ²	K	A	R ²
Cu ⁺²	1316,280	1,20.10 ¹⁰	-	1,0572	0,0008	0,9361
Pb ⁺²	907,9572	368,1013	0,6948	1,0258	0,0050	0,6389
0,23 mmol.L ⁻¹						
Metal	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda ordem		
	k ₁	q _e	R ²	k ₂	q _e	R ²
Cu ⁺²	-0,0012	0,0496	0,3351	143,9542	0,0518	0,9953
Pb ⁺²	-0,0019	0,0202	0,1175	130,1903	0,0222	0,9007
Metal	Elovich			Bangham		
	a	b	R ²	K	A	R ²
Cu ⁺²	594,4044	1,72.10 ⁹	0,7874	1,1151	0,0032	0,8206
Pb ⁺²	703,6129	286,5178	0,5069	1,0427	0,0026	0,5422
0,47 mmol.L ⁻¹						
Metal		Pseudo-primeira-ordem		Pseudo-segunda ordem		

	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
Cu^{+2}	-0,0048	0,0477	0,3602	27,2745	0,05831	0,9223
Pb^{+2}	-0,0021	0,0603	0,6304	21,5819	0,0668	0,9531
Metal	Elovich			Bangham		
	a	b	R^2	K	A	R^2
Cu^{+2}	189,5865	9,8393	0,8533	1,0958	0,0121	0,8533
Pb^{+2}	156,3818	6,3619	0,8386	1,1070	0,0147	0,8386
0,96 mmol.L ⁻¹						
Metal	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda ordem		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
Cu^{+2}	-0,0119	0,0647	0,6428	3,2203	0,1146	0,968
Pb^{+2}	-0,0089	0,0674	0,624	6,8536	0,0987	0,9642
Metal	Elovich			Bangham		
	a	b	R^2	K	A	R^2
Cu^{+2}	55,7496	0,1876	0,9363	1,1009	0,0427	0,942
Pb^{+2}	73,6403	0,4877	0,9372	1,1185	0,0313	0,9372
1,57 mmol.L ⁻¹						
Metal	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda ordem		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
Cu^{+2}	-0,0008	0,2656	0,4869	55,0387	0,2735	0,8871
Pb^{+2}	-0,0009	0,0804	0,4988	1,7517	0,1377	0,9464
Metal	Elovich			Bangham		
	a	b	R^2	K	A	R^2
Cu^{+2}	115,1830	$1,99 \cdot 10^{10}$	0,0639	1,8145	0,0102	0,9367
Pb^{+2}	40,7951	0,1093	0,9478	1,0880	0,0564	0,9478
2,36 mmol.L ⁻¹						
Metal	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda ordem		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
Cu^{+2}	-0,0033	0,0775	0,2958	26,5945	0,0890	0,9169
Pb^{+2}	-0,0023	0,0669	0,0712	6,1002	0,0822	0,9256
Metal	Elovich			Bangham		
	a	b	R^2	K	A	R^2
Cu^{+2}	163,6794	395,5084	0,7982	1,1686	0,0141	0,7982
Pb^{+2}	79,4999	0,1954	0,7903	1,0827	0,0289	0,7903
3,14 mmol.L ⁻¹						
Metal	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda ordem		
	k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
Cu^{+2}	-0,0084	0,0791	0,4469	7,8608	0,1111	0,9361

Pb ⁺²	-0,0219	0,0341	0,7207	0,6779	0,1121	0,9279
Metal	Elovich			Bangham		
	a	b	R ²	K	A	R ²
Cu ⁺²	70,5747	0,9833	0,9076	1,1483	0,0326	0,9076
Pb ⁺²	54,0011	0,0357	0,8945	1,0284	0,0426	0,8945

Fonte: Autor.

De acordo com os valores do coeficiente de determinação (R^2), Tabela 4, pode-se deduzir que o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que teve o melhor ajuste aos dados experimentais para as duas espécies analisadas adsorvidas por CBC. Em geral os demais modelos empregados neste estudo apresentaram menores valores de coeficientes de determinação (R^2), em destaque para o modelo de pseudo-primeira ordem que por apresentar valores de correlação muito baixos não representa adequadamente o processo.

Através da Tabela 5 foi possível analisar a concordância entre os valores de capacidade de sorção obtidos com os dados experimentais ($q_{e,exp}$ em mmol.g^{-1}) e os valores de capacidade de sorção obtidos de acordo com o ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem ($q_{e,cal}$ em mmol.g^{-1}). Na concentração de $0,96 \text{ mmol.L}^{-1}$ das espécies estudadas, Tabela 5, mostram que os maiores valores de capacidades de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem dos dados experimentais e calculados pelos modelos respectivamente ($q_{e,exp}$ e $q_{e,cal}$) correspondem ao Cu⁺² ($0,1062 - 0,1073 \text{ mmol.g}^{-1}$) e o Pb⁺² com valores de ($0,1020 - 0,0952 \text{ mmol.g}^{-1}$).

O modelo de Elovich é empregado com êxito na descrição de processos que seguem a cinética de segunda ordem, em que a superfície do adsorvente seja heterogênea. Os valores calculados a partir deste modelo se ajustaram bem aos valores experimentais.

Tabela 5 – $q_{e,exp}$ vs $q_{e,cal}$ para a concentração de $0,96 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Metal	Tempo (min)	Pseudo-primeira- ordem		Pseudo-segunda ordem		Elovich		Bangham	
		$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$
Cu ⁺²	1	0,0382	-1,1837	0,0382	0,0309	0,0382	0,0421	0,0382	0,0417
	5	0,0623	-1,1630	0,0623	0,0743	0,0623	0,0710	0,0623	0,0716
	10	0,0903	-1,1371	0,0903	0,0901	0,0903	0,0834	0,0903	0,0845
	15	0,1054	-1,1113	0,1054	0,0970	0,1054	0,0907	0,1054	0,0920
	20	0,1045	-1,0854	0,1045	0,1009	0,1045	0,0958	0,1045	0,0973

Pb ⁺²	25	0,1032	-1,0595	0,1032	0,1034	0,1032	0,0998	0,1032	0,1014
	30	0,1059	-1,0337	0,1059	0,1051	0,1059	0,1031	0,1059	0,1048
	40	0,1062	-0,9819	0,1062	0,1073	0,1062	0,1083	0,1062	0,1102
	60	0,1052	-0,8784	0,1052	0,1096	0,1052	0,1155	0,1052	0,1177
	1	0,0431	-1,1676	0,0431	0,0399	0,0431	0,0486	0,0431	0,0487
	5	0,0711	-1,1521	0,0711	0,0762	0,0711	0,0705	0,0711	0,0706
	10	0,0877	-1,1328	0,0877	0,0860	0,0877	0,0799	0,0877	0,0800
	15	0,0878	-1,1134	0,0878	0,0899	0,0878	0,0854	0,0878	0,0855
	20	0,0864	-1,0941	0,0864	0,0920	0,0864	0,0893	0,0864	0,0894
	25	0,1001	-1,0747	0,1001	0,0932	0,1001	0,0923	0,1001	0,0925
	30	0,0931	-1,0554	0,0931	0,0941	0,0931	0,0948	0,0931	0,0949
	40	0,1020	-1,0167	0,1020	0,0952	0,1020	0,0987	0,1020	0,0989
	60	0,0925	-0,9393	0,0925	0,0964	0,0925	0,1042	0,0925	0,1044

Fonte: Autor.

O modelo de pseudo-segunda ordem, como mostrado nas Figuras 14 e 15, foi o mais ajustável aos dados experimentais, por ter apresentado os R² mais altos.

Segundo Simonin (2016) um processo controlado por difusão é melhor descrito por K₂ do que por K₁, porém ele observou que o K₂ não explica bem este tipo de processo, porque é incapaz de representar a elevação acentuada da capacidade de adsorção em curtos intervalos de tempo. Em função dos resultados pode-se afirmar que a afinidade no processo cinético das espécies metálicas por CBC em sistema monocomponente, possui preferência pelo chumbo.

Com a observação dos valores do coeficiente de correlação (R²) neste trabalho, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem. Onde o ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem é muito comum nos fenômenos de sorção, sendo reportado por vários autores para descrever os mecanismos de sorção de metais pesados (HO; NG; MCKAY, 2001).

4.4. ESTUDO DE EQUILÍBRIO EM CONDIÇÕES ESTÁTICAS

4.4.1. Estudo de equilíbrio de adsorção dos íons Pb⁺² e Cu⁺² em sistema monocomponente em banho finito

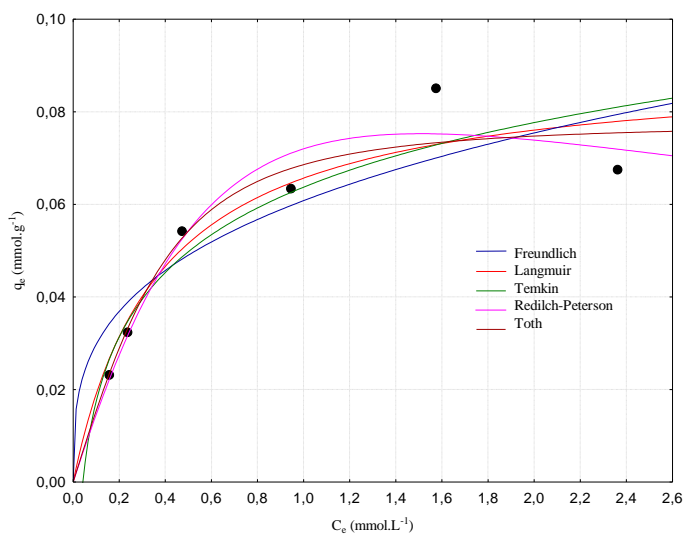
O processo de sorção decorre geralmente da interação de uma fase sólida (sorvente) e uma espécie (sorvato), neste experimento são os íons chumbo e cobre, em fase líquida (solvente), geralmente de matriz aquosa. Se existir uma afinidade entre a espécie sorvente e o sorvato, este é atraído para o sólido e ligado por diversos mecanismos, continuando o processo até que o sistema entre em equilíbrio entre o sorvato dissolvido e o sorvato ligado ao sólido a uma determinada concentração final ou residual no solvente. Esse equilíbrio, em que a variável temperatura seja mantida constante ao longo do processo, pode ser descrito por diversos modelos matemáticos conhecidos como isotermas de sorção, que relacionam a quantidade retida e a livre no meio de sorvato, a temperatura constante (DÍAZ, 2013).

Os parâmetros das equações e as considerações termodinâmicas destes modelos de equilíbrio isotérmico nos fornecem uma interpretação acerca do mecanismo que rege o processo de sorção, bem como das características superficiais do sorvente com da afinidade do sorvente pelo sorvato.

É de especial interesse obter a isoterma que melhor reproduz os resultados experimentais com modelos mais exatos e detalhados para o desenho dos sistemas de adsorção. Mesmo que sejam numerosos os modelos que aparecem na literatura para o estudo do equilíbrio nos sistemas de adsorção, os mais utilizados são o de Langmuir e o de Freundlich.

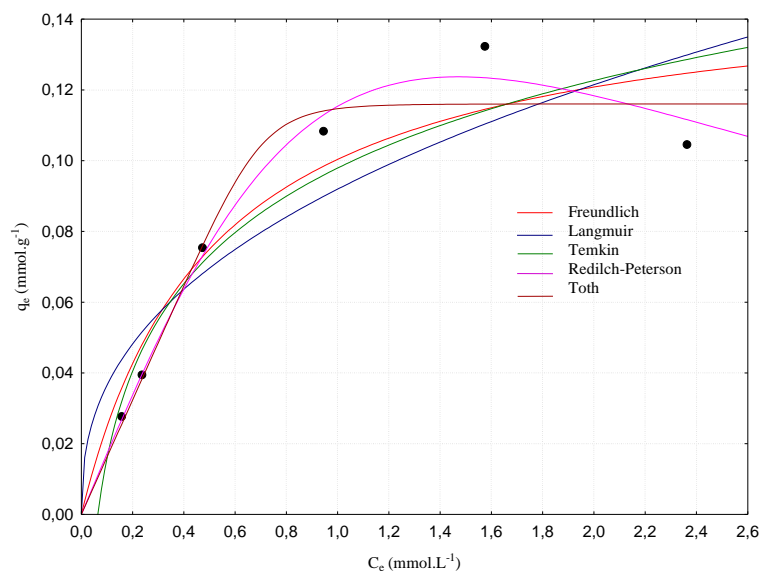
Depois do estudo cinético no qual foi determinado o tempo no qual se atinge a maior capacidade de adsorção dos íons metálicos sob estudo no ponto em que o equilíbrio é atingido nas diferentes concentrações analisadas, foi realizado o estudo das isotermas de adsorção, variando as concentrações de Pb^{+2} e Cu^{+2} entre 0,16 e 3,14 mmol L⁻¹ a aproximadamente 298 K (Epígrafe 3.7). Os resultados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio de adsorção das espécies analisadas foram ajustados, mediante regressão não linear, aos modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Toth (Figuras 16 e 17) (Tabela 6).

Figura 16 – Isotermas de Cu^{+2} a 298 K dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich-Peterson e Toth.



Fonte: Autor.

Figura 17 – Isotermas de Pb^{+2} a 298 K dos modelos de Freundlich, Langmuir, Temkin, Redlich-Peterson e Toth.



Fonte: Autor.

De acordo com os gráficos dos modelos de equilíbrio analisados das figuras 16 e 17 e dados da Tabela 6, verificou-se que o modelo de Langmuir foi o que apresentou um melhor ajuste não-linear, corroborado pelos maiores valores de (R^2) de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 – Constantes de adsorção dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} pelos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Toth.

Temperatura		Cu^{+2}			Pb^{+2}			
Freundlich	K_f	n_f^{-1}	R^2		K_f	n_f^{-1}	R^2	
278	0,062	0,4287	0,9823		0,0794	0,4775	0,9758	
288	0,0607	0,3455	0,9080		0,0801	0,4424	0,9331	
298	0,0608	0,3108	0,8833		0,0919	0,4016	0,8803	
308	0,0688	0,3427	0,8665		0,1043	0,4793	0,9312	
318	0,0624	0,3966	0,9657		0,0809	0,5109	0,9858	
328	0,059	0,3557	0,9096		0,078	0,3272	0,8159	
Langmuir	q_m	K_L	R_L	R^2	q_m	K_L	R_L	R^2
278	0,1055	1,7670	0,1933	0,9775	0,1471	1,4257	0,2289	0,9872
288	0,0910	2,6157	0,1393	0,9646	0,1405	1,6569	0,2035	0,9775
298	0,0903	2,6659	0,1370	0,9435	0,1517	1,9535	0,1781	0,9419
308	0,1013	2,8309	0,1301	0,9404	0,1970	1,3752	0,2354	0,9735
318	0,1008	2,0394	0,1719	0,9788	0,1704	1,0406	0,2892	0,9788
328	0,0902	2,4438	0,1476	0,9555	0,1111	3,2100	0,1165	0,9167
Temkin	A_T	b_T	R^2		A_T	b_T	R^2	
278	0,0661	0,0236	0,9978		0,0856	0,0333	0,9914	
288	0,0637	0,0201	0,9473		0,0863	0,0335	0,9754	
298	0,0636	0,0199	0,9257		0,0979	0,0357	0,9303	
308	0,0723	0,0233	0,9176		0,1134	0,0470	0,9746	
318	0,0659	0,0223	0,9780		0,0879	0,0349	0,9822	
328	0,0620	0,0197	0,9410		0,0818	0,0236	0,8758	
Toth	q_m	K_T	T_h	R^2	q_m	K_T	T_h	R^2
278	0,0922	0,1625	0,3812	0,7888	0,1259	0,7271	1,5670	0,9830
288	0,1220	0,4660	0,5918	0,9479	0,1063	0,3603	3,1074	0,9952
298	0,0775	0,2595	1,8964	0,9571	0,1160	0,0885	7,3167	0,9740
308	0,0840	0,1276	3,5632	0,9765	0,1418	0,4962	3,8820	0,9951
318	0,0922	0,1625	0,3812	0,7942	0,1519	0,8317	1,1176	0,9775
328	0,5448	0,5356	0,1946	0,9227	0,0921	0,0569	3,7850	0,9849
Redlich-Peterson	K	a	b	R^2	K	a	b	R^2
278	0,1913	1,8438	0,9823	0,9974	0,2181	1,5508	0,9448	0,9873
288	0,1806	1,6179	1,2291	0,9813	0,1398	0,4211	1,9432	0,9932
298	0,1506	1,0921	1,4948	0,9658	0,1722	0,4924	1,9552	0,9908
308	0,1500	0,7586	1,8460	0,9892	0,1650	0,2684	2,2852	0,9967
318	0,2197	2,2730	0,9592	0,9790	0,1933	1,2506	0,9113	0,9815
328	0,1323	0,8696	1,5885	0,9748	0,1625	1,1000	1,1000	0,7757

Fonte: Autor.

Os valores da constante K_L do modelo de Langmuir foram relacionados com a afinidade entre o soluto e o adsorvente. Deste modo foi verificado (Tabela 6) que os maiores valores correspondem ao meio CBC/Pb^{+2} . Um parâmetro muito importante relacionado com o modelo de Langmuir é o fator R_L , que indica o caráter favorável do processo de adsorção. Todos os valores de R_L obtidos do ajuste não-linear estão compreendidos na faixa de $0 < R_L < 1$, indicando que o processo de adsorção é favorável. Os sistemas apresentaram valores similares de R_L o que supõem que um sistema não seja tão favorável em relação ao outro.

O modelo de Redlich-Peterson, de modo análogo ao modelo de Langmuir, em relação ao R^2 , ajustou-se de maneira satisfatória aos dados experimentais (SRIVASTAVA, V. C. *et al.*, 2007 *apud* DÍAZ, 2013).

Pode-se observar pela Tabela 6 que os valores de b_T seguem um comportamento similar ao obtido pelos K_L . Isso decorre do fato de que estes parâmetros são análogos.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores de capacidade de sorção pelo modelo de Langmuir reportado na literatura, para adsorventes com características similares aos empregados no presente estudo, na remoção de Pb^{+2} e Cu^{+2} .

Tabela 7 – Valores de K_L e $q_{\text{máx}}$ na remoção de Cu^{+2} e Pb^{+2} reportadas na literatura.

Adsorvente	$q_{\text{máx}}$ (mmol.g^{-1})	K_L (L.mmol^{-1})	Referências
Cu^{+2}			
Bagaco de cana funcionalizado	0,9350	7,0900	RAMOS <i>et al.</i> , 2016)
Concha <i>Anadara inaequalvis</i>	6,0560	1,608	(BOZBAŞ; BOZ, 2016)
Fungo <i>Rhizopus arrhizua</i>	0,7644	0,0027	(ALIMOHAMADI; ABOLHAMD; KESHTKAR, 2005)
CBC	0,1013	2,8309	(presente trabalho)
Pb^{+2}			
Casca de amendoim	0,2420	0,001	(ALI <i>et al.</i> , 2016)
Concha <i>Anadara inaequalvis</i>	3,248	0,554	(BOZBAŞ; BOZ, 2016)
Fungo <i>Rhizopus arrhizua</i>	0,2727	0,0089	(ALIMOHAMADI; ABOLHAMD; KESHTKAR, 2005)
CBC	0,1970	1,3752	(presente trabalho)

Fonte: Autor.

De modo geral as capacidades de adsorção e da constante de Langmuir encontrados no presente estudo estão de acordo com a literatura, como reportado por Wan *et al.* (2010) com q_m para cobre e chumbo, respectivamente de $0,129 \text{ mmol.g}^{-1}$ e $0,059 \text{ mmol.g}^{-1}$, porém, havendo maior eficiência na remoção de chumbo como encontrado por Bozbaş e Boz (2016). Os baixos valores de R_L obtidos do ajuste de Langmuir demonstram que o processo de sorção destas espécies é favorável (FOO; HAMEED, 2010).

4.4.2 Estudo de equilíbrio de adsorção dos íons Pb^{+2} e Cu^{+2} em sistema de mistura bicomponente em banho finito

Uma das principais dificuldades no estudo de sorção de metais pesados de efluentes industriais decorre do fato de que nesses efluentes estão presentes, em geral, mais de uma espécie metálica. A análise, interpretação e representação dos resultados obtidos são mais complexos nesses casos, pois podem ocorrer fenômenos de interferência e competição entre as espécies. Em virtude disto os modelos de equilíbrio para mais de um componente tentam expressar a relação entre a quantidade retida de uma determinada espécie em função da concentração das demais espécies. O modelo empregado neste trabalho foi o de Lagmuir extendido, Equação (23) (ALIMOHAMADI; ABOLHAMD; KESHTKAR, 2005; MARTÍN-LARA, 2016).

$$q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^N K_j C_{e,j}} \quad (23)$$

Diversos modelos de equilíbrio isotérmicos de sistemas multicomponentes são derivados dos modelos monocomponentes podendo ser não modificados, modificados ou estendidos aos monocomponentes como os de Langmuir extendido, de Langmuir modificado, não-modificados e modificados de Redlich-Peterson e o de Langmuir-Freundlich que são exemplos de modelos de isoterma multicomponente. Na Tabela 8 são mostrados alguns dos principais modelos descritos na literatura (FOULADGAR, BEHESHTI, SABZIAN, 2015).

Tabela 8 – Modelos multicomponentes de equilíbrio

Isoterma	Equação	Constantes (parâmetros de ajuste)
Lagmuir Modificada	$q_{e,i} = \frac{q_{\max} K_{EL,i} C_{e,j}}{1 + K_{EL,j} C_{e,i} + K_{ELj} C_{e,j}}$	$K_{EL,i} \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $q_{\max} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
Lagmuir Estendida	$q_{e,i} = \frac{q_{\max,i} K_i \left(\frac{C_{e,j}}{\mu_i} \right)}{1 + K_i \left(\frac{C_{e,j}}{\mu_i} \right) + K_j \left(\frac{C_{e,i}}{\mu_j} \right)}$	$K_i \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ $q_{\max,i} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$ μ_i/μ_j
Langmuir-Freundlich	$q_i = \frac{a_i C_i^{1/n_i}}{1 + b_i C_i^{1/n_i} + b_j C_j^{1/n_j}}$	$a_i \text{ (mg}^{1+n} \cdot \text{L}^{-n} \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$ $b_i \text{ (mg}^n \cdot \text{L}^{-n}\text{)}$
Freundlich Modificada	$q_i = K_i C_i (\sum \alpha_{ij} C_j)^{n-1}$	$K_i \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$

Fonte: (FOULADGAR; BEHESHTI; SABZIAN, 2015).

Como se pode observar, com a expressão (23) e as fórmulas da Tabela 8, alguns autores reportam o modelo de Langmuir estendido como modelo de Langmuir modificado, ou modificado generalizado como nos trabalhos de Avila *et al.* (2016) e Limousin *et al.* (2007). Independente dessa divergência, no presente trabalho será empregado a expressão (23) para a modelagem bicomponente.

De acordo com os dados obtidos pelo estudo em sistema bicomponente, observa-se que um aumento da concentração inicial de 0,16 mmol.L⁻¹ a 1,57 mmol.L⁻¹ das espécies metálicas, Tabela 9, provoca um aumento capacidade de sorção, de forma análoga ao sistema monocomponente com melhores resultados para retenção de chumbo.

Tabela 9 – Comparação de equilíbrio de sorção monocomponente e bicomponente.

C ₀ mmol.L ⁻¹	Sistema monocomponente		Sistema bicomponente	
	q _e (Cu)	q _e (Pb)	q _e (Cu)	q _e (Pb)
	mmol.g ⁻¹	mmol.g ⁻¹	mmol.g ⁻¹	mmol.g ⁻¹
0,16	0,0236	0,0280	0,0215	0,0264
0,24	0,0360	0,0390	0,0189	0,0294
0,47	0,0442	0,0750	0,0198	0,0358
0,94	0,0541	0,1080	0,0198	0,0359
1,57	0,0764	0,1320	0,0232	0,0475

2,36	0,0665	0,0790	0,0408	0,0795
Fonte: Autor.				

De maneira geral, a presença de um outro metal implicou na diminuição da capacidade de adsorção de ambos, em relação ao sistema monocomponente. Demonstrando o efeito antagônico da mistura, conhecendo que existem três tipos de efeitos na mistura de metais em sistemas de adsorção (DÍAZ, 2013):

- O efeito da mistura é maior que o efeito individual de cada constituinte da mistura (sinergismo)
- O efeito da mistura é menor que o efeito individual de cada constituinte da mistura (antagonismo)
- O efeito da mistura não é nem maior nem menor que o efeito individual de cada constituinte da mistura (sem interação)

Alimohamadi, Abolhamd e Ketshtkar (2005) observaram resultados similares para a mistura bicomponente de cobre e chumbo pelo fungo *Rhizopus arrhizus* a pH 5, afirmando que o decréscimo da capacidade de sorção no equilíbrio destas espécies decorre das interações antagônicas entre essas espécies.

Os resultados obtidos ajustados ao modelo de isoterma de Langmuir Estendido. Os parâmetros para cada isoterma foram calculados utilizando as equações do modelo; minimizando-se a diferença entre os dados experimentais e os dados calculados a partir dos modelos. A soma dos quadrados de erro (SSE) foi utilizada para obtenção das melhores constantes isotérmicas ajustadas.

O modelo de Langmuir estendido reproduz adequadamente os dados experimentais obtidos no presente estudo do sistema bicomponente. Os valores de q_m obtidos do ajuste do modelo monocomponente e em mistura (Tabela 9) com relação aos íons chumbo, difere em torno de 50%, porém para os íons cobre é muito próximo. Por outro lado, a divergência dos valores de K_L obtidos do ajuste de Langmuir em sistema monocomponente e os valores de K_L obtidos do ajuste de Langmuir Estendido (Tabela 10) evidencia a necessidade do emprego de outros modelos para se obter um melhor ajuste em relação ao empregado.

Tabela 10 – Parâmetros de equilíbrio do modelo de Langmuir Estendido a 298 K.

K_{L1}	K_{L2}	q_m	SSE
26,7952	59,5998	0,0978	0,0227

Fonte: Autor.

Embora não tenham sido realizados o ajuste dos dados obtidos com os mais diversos modelos descritos na literatura, onde alguns são representados na Tabela 8, o modelo de Langmuir Estendido, com base nos resultados expostos anteriormente reproduz de forma satisfatória os dados experimentais obtidos no presente trabalho. De forma geral, os resultados obtidos neste ensaio estão de acordo com os encontrados na literatura (BLÁZQUEZ *et al.*, 2010).

4.5. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

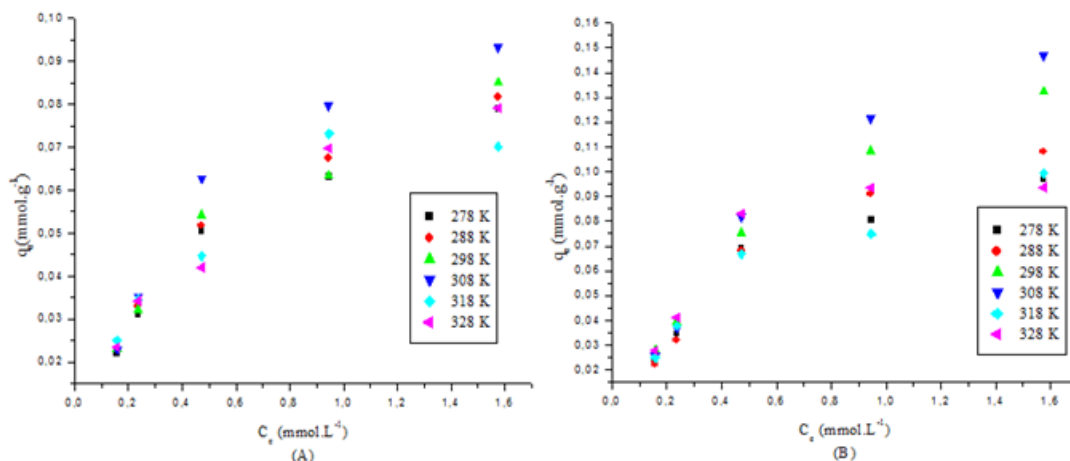
A temperatura é um dos principais fatores que influenciam nos processos de adsorção, especialmente por afetar as relações de equilíbrio do sistema. A níveis microscópicos, a temperatura afeta o grau agitação molecular do sistema e também interfere nas forças de atração/repulsão entre as partículas na fase fluída e entre o adsorvato e o adsorvente (DÍAZ, 2013).

Para analisar o efeito da temperatura no equilíbrio do processo de adsorção das espécies metálicas, os dados de equilíbrio foram obtidos segundo a metodologia descrita na Epígrafe 3.7 para a CBC, às temperaturas de 278, 288, 298, 308, 318 e 328 K. Os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Toth foram usados para descrever o equilíbrio. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

A Figura 18 apresenta os resultados da influência do aumento da temperatura para as concentrações de 0,16; ,0,23; 0,47; 0,94; 1,57; 2,36 e 3,14 mmol.L⁻¹ de íons chumbo e íons cobre, respectivamente.

Figura 18 – Influência da temperatura no processo de sorção:

(A) de íons Cu^{+2} e (B) de íons Pb^{+2} .



Fonte: Autor.

Em decorrência do aumento da temperatura no processo de sorção das espécies, Figura 18 A e B, esperou-se que a capacidade de adsorção da CBC diminuisse, devido ao fato de o processo de adsorção, em geral, ser exotérmico, no entanto observou-se que de acordo com os dados para os íons cobre, Figura 18 A, no decorrer da elevação na temperatura ocorre um ligeiro incremento na capacidade de adsorção da CBC, mesmo fenômeno observado para os íons chumbo na Figura 18 B. Segundo Díaz (2013) estes resultados caracterisaram-se por processo regido por quimiossorção, o que justificaria esse incremento na capacidade de adsorção em função do aumento na temperatura até a concentração de 1,57 mmol.L⁻¹ dos íons analisados, porém Shah, Mistry e Sha (2013) citaram que o incremento na capacidade de sorção dos metais foi de natureza endotérmica e o aumento da capacidade adsorptiva decorre da ativação de sítios de adsorção na superfície do adsorvente, concluindo que o processo era regido por fisiossorção.

De acordo com a Figura 18, observou-se que a temperatura influenciou consideravelmente o processo de eliminação das espécies metálicas analisadas. As maiores capacidades de adsorção aumentaram com o efeito do aumento na temperatura (278, 288, 298, 308, 318 e 328 K), com valores para o Pb^{+2} (0,0969; 0,1158; 0,1323; 0,1468; 0,1271 e 0,0937 mmol.g⁻¹) e para o Cu^{+2} (0,0852; 0,0818; 0,0850; 0,0933; 0,0861 e 0,0697 mmol.g⁻¹). O decréscimo observado para as últimas temperaturas corrobora para um processo regido por fisiossorção.

A partir dos dados experimentais obtidos estimou-se os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção em função da equação da energia livre de Gibbs, Equações 24, 25, 26 e 27.

$$k_c = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (24)$$

Onde K_c é a constante de equilíbrio; C_{ad} e C_e são as concentrações das espécies metálicas adsorvidas e no equilíbrio, respectivamente. R é a constante geral dos gases ($8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Os valores de ΔG^0 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔH^0 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) e ΔS^0 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) foram calculados a seis temperaturas diferentes (278, 288, 298, 308, 318 e 328 K), Tabela 12.

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_c \quad (25)$$

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (26)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (27)$$

Na Tabela 11 encontram-se os parâmetros de energia livre, entalpia e entropia dos sistemas CBC com as espécies metálicas de modo monocomponente a diferentes temperaturas. Neste trabalho, para o cálculo desses parâmetros, como k_c fora empregado o K_L , obtido das isotermas de Langmuir, Tabela 6, para as temperaturas dadas, como reportado por outros trabalhos (HE *et al.*, 2010).

Tabela 11 – Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção dos íons metálicos.

Sistema	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.mol ⁻¹)
CBC/Cu ⁺²			
278 K	-1,5374		
288 K	-1,9654		
298 K	-2,3934	+10,3676	+42,8005
308 K	-2,8214		
318 K	-3,2494		
328 K	-3,6774		
CBC/Pb ⁺²	ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔS^0 (J.mol ⁻¹)
278 K	-2,4049		
288 K	-2,9397	+12,4710	+53,4814
298 K	-3,4745		
308 K	-4,0093		

318 K	-4,5441
328 K	-5,0789

Fonte: Autor.

De acordo com os parâmetros termodinâmicos obtidos neste ensaio, Tabela 11, pode-se afirmar que o processo de sorção de Pb^{+2} e Cu^{+2} foi de natureza espontânea e pode ocorrer por si só sem fonte externa de energia, em decorrência dos valores negativos das ΔG^0 . Observa-se que não houve grandes diferenças para os valores de ΔG^0 para as duas espécies.

Os valores positivos de ΔH^0 para os dois metais indicam que o processo de sorção é de natureza endotérmica, demonstrada pelo aumento na quantidade adsorvida no equilíbrio, sendo favorecido pelo aumento da temperatura, Tabela 11.

Valores de energia livre ΔG^0 característicos de fisiossorção ocorrem na faixa de -20 a 0 kJ.mol^{-1} , enquanto que os processos quimissorptivos têm valores de ΔG^0 situados na faixa de -80 a -400 kJ.mol^{-1} (LABIDI *et al.*, 2016).

Os valores positivos de ΔS^0 indicam que ocorrem algumas alterações na estrutura da CBC aumentando a aleatoriedade na interface CBC/ de íons metálicos (HE *et al.*, 2010).

O ΔS^0 positivo revela o aumento nos graus de liberdade na interface entre o sorbente e a solução, indicando uma libertação parcial dos íons metálicos das moléculas de solvente durante o processo de adsorção (moléculas de água de solvatação, de espécies metálicas solvatadas), implicando na aleatoriedade e espontaneidade do sistema. A necessidade de grande quantidade de calor para remover as espécies metálicas da solução torna o processo de sorção endotérmico (ARSHADI; AMIRI; MOUSAVI, 2014).

Mohapatra, Khatun e Anand (2019) reportaram valores parecidos para adsorção de cobre ($\Delta H^0 = 8,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta S^0 = 28,56 \text{ J.mol}^{-1}$).

De acordo com os resultados, o processo de sorção, tanto de chumbo quanto de cobre foram espontâneos e endotérmicos. O processo foi ligeiramente favorecido com o incremento na temperatura, como observado por He *et al.* (2010), implicando que o processo de sorção das espécies estudadas tende a tornar-se mais favorável a temperaturas mais elevadas.

4.6. ESTUDO EM CONDIÇÕES DINÂMICAS

O estudo de sorção do sistema binário mostrou o efeito da competição das espécies iônicas Cu^{+2} e Pb^{+2} . Foram investigadas diferentes combinações das condições experimentais seguindo o procedimento descrito na epígrafe 3.8.

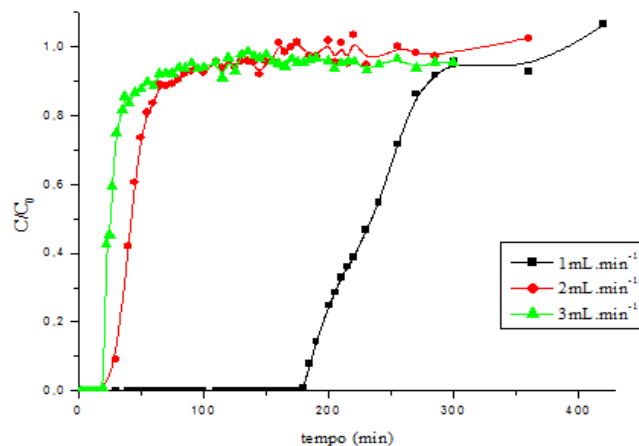
As curvas de ruptura são expressas em termos de concentração normalizada, definida como a relação entre a concentração de metal efluente da coluna e a concentração dos íons no afluente da coluna (C/C_0), em função do tempo.

4.6.1 Estudo de vazão

Um importante parâmetro a ser otimizado no estudo em condições dinâmicas é o fluxo da corrente de alimentação. Foi importante realizar este estudo devido a que este parâmetro pode ter efeitos significativos nas resistências difusivas, afetando a zona de transferência de massa nos processos adsorptivos sob fluxo contínuo (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005 *apud* DÍAZ, 2013).

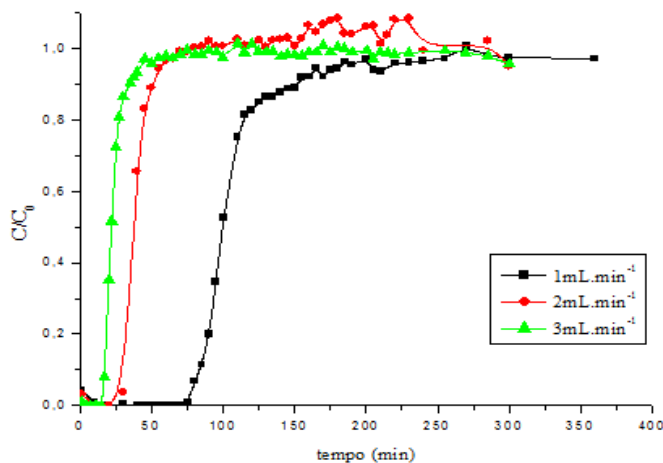
Objetivando o fluxo mais adequado para a realização dos ensaios dinâmicos em misturas, foram realizados experimentos com variação no fluxo de soluções das espécies metálicas a $3,14 \text{ mmol.L}^{-1}$ de concentração inicial na alimentação da coluna sob as vazões de 1, 2 e 3 mL min^{-1} . As curvas de ruptura obtidas para cada espécie metálica em função dos fluxos empregados estão mostradas nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 – Curvas de ruptura de Pb^{+2} as vazões de 1,0; 2,0 e $3,0 \text{ mL.min}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Figura 20 – Curvas de ruptura de Cu^{+2} as vazões de 1,0; 2,0 e 3,0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Os parâmetros da transferência de massa obtidos neste estudo estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros do leito fixo na remoção de Cu^{+2} e Pb^{+2} .

	Vazão ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	T_{pr} (min)	T_{sat} (min)	q_u	q_t	H_u	ZTM
Pb^{+2}	1	186,19	295,89	0,0675	0,1072	9,4388	5,5612
	2	20,39	138,47	0,0144	0,0975	2,2088	12,7912
	3	20,37	128,58	0,0192	0,1213	2,3763	12,6237
Cu^{+2}	1	81,15	182,38	0,0278	0,0626	6,6743	8,3257
	2	31,76	58,19	0,0205	0,0375	8,1870	6,8130
	3	17,93	44,36	0,0176	0,0436	6,0629	8,9371

Fonte: Autor.

De acordo com Geankoplis (2003) *apud* Rodríguez (2013) a zona de transferência de massa (ZTM) é representada pela curva de ruptura, onde a maior proximidade entre a concentração no ponto de ruptura e o ponto de saturação indica uma maior proximidade de um sistema ideal e consequentemente uma melhor adsorção.

De acordo com as curvas de ruptura obtidas neste experimento, Figuras 19 e 20, a maioria não apresentou o característico formato “S”, sendo que quanto mais alargado for o formato da curva de ruptura, maior é a resistência à transferência de massa do leito, verificando-se que as curvas de ruptura possuem uma rápida passagem do ponto de ruptura ao

ponto de saturação, permitindo inferir que não existem grandes resistências à transferência de massa do sistema montado.

De acordo com os dados da Tabela 12 foi mostrado que o aumento do fluxo tende a produzir um aumento da ZTM, este fato pode ser explicado pelo tempo insuficiente de permanência da solução de íons metálicos no interior da coluna que dificulta a difusão nos poros do adsorvente (DÍAZ, 2013).

O aumento do fluxo, Tabela 12, diminui o tempo de contato do fluido no seu percurso pela camada da CBC no interior do leito fixo, provocando uma diminuição da quantidade útil e total adsorvida (q_u e q_e) de cada espécie metálica; assim como uma diminuição nos tempos de ruptura (t_u), que pode ser verificada mediante as Figuras 19 e 20.

Através do balanço de massa empregando a metodologia descrita por Geankoplis (2003) *apud* Rodríguez (2013) foram obtidos os valores de t_u , t_e , q_u , q_e e ZTM, Tabela 13, considerado-se o ponto de ruptura como 5 % e o ponto de saturação como 95 % da concentração da alimentação do leito fixo.

A partir dos resultados obtidos neste experimento, refletido nas curvas de ruptura, Figuras 19 e 20, e os parâmetros de transferência de massa (Tabela 12) correspondentes aos sistemas CBC-Cu⁺² e CBC-Pb⁺² para a realização dos ensaios em sistema dinâmicos foi escolhida a vazão de 1 mL.min⁻¹ em função do melhor resultado operacional obtido pelo chumbo, tempo de ruptura de 186,19 min, tempo de exaustão de 295,89 min que contribuiu para a menor ZTM obtida entre todas as vazões pesquisadas, igual a 5,5612 cm, e levando-se em consideração a menor diferença encontrada para a ZTM sob as vazões de 1 mL.min⁻¹ e 2 mL.min⁻¹ para o cobre, em relação ao chumbo, Tabela 9. A vazão escolhida preterida em trabalhos semelhantes descritos na literatura (NUIĆ *et al.*, 2013; DÍAZ, 2013).

4.6.2 Efeito da interação das espécies em mistura

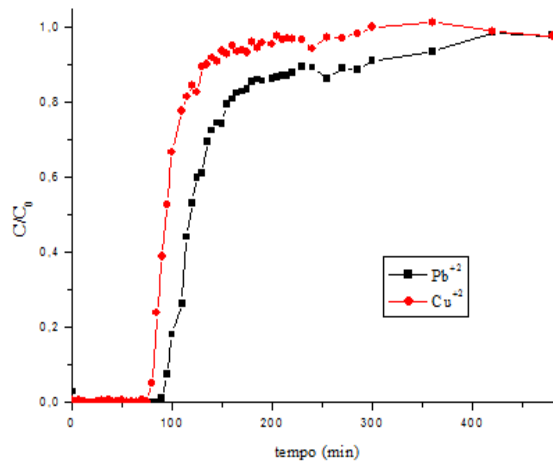
A maioria dos efluentes industriais é composta por misturas muito complexas. Nos efluentes contaminados por metais pesados é difícil a presença de uma única espécie metálica, se não uma mistura formada por várias espécies. Este fato faz com que os processos que envolvem fenômenos de adsorção, necessitem da consideração das interações entre as espécies metálicas durante o processo, especialmente sob condições dinâmicas (DÍAZ, 2013).

O objetivo deste estudo foi centrado na avaliação da influência das interações das espécies metálicas sob análise no processo de adsorção em condições dinâmicas, a partir da

análise dos resultados dos tempos útil e total obtidos (t_u e t_t), quantidade útil e total de adsorção da coluna (q_u e q_t) e zona de transferência de massa do leito (ZTM).

De acordo com as Figuras 21, 22 e 23 as curvas de avanço para as soluções bicomponentes mostram formas diferentes das observadas para os ensaios monocomponentes. Isto pode ser atribuído à influência direta dos cátions metálicos que competem por um número limitado de sítios ativos na estrutura da CBC, incluindo o elevado grau de heterogeneidade do material adsorvente empregado.

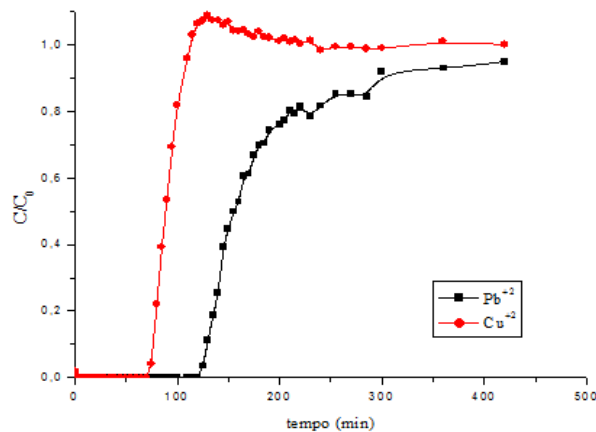
Figura 21 – Fração molar de 0,5 de Pb^{+2} e 0,5 de Cu^{+2} a vazão de $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Do mesmo modo que no sistema monocomponente, observa-se nas Figuras 21, 22 e 23 que as curvas de ruptura dos sistemas bicomponentes apresentam relativamente pouca resistência à saturação, verificado mediante aos valores de ZTM (Tabela 10).

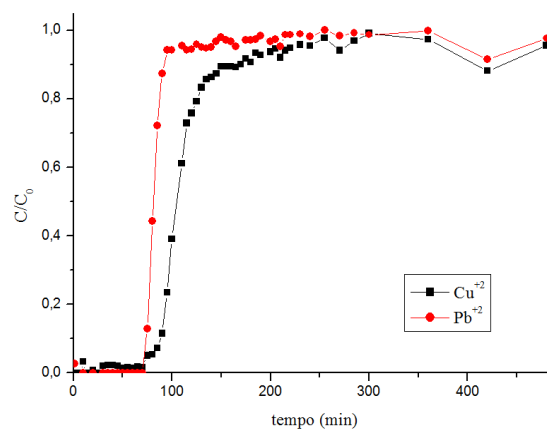
Figura 22 – Fração molar de 0,25 de Pb^{+2} e 0,75 de Cu^{+2} a vazão de $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Comparando os valores obtidos de q_u e q_t para cada espécie metálicas analisadas, nos sistemas binários, com os valores obtidos para os sistemas simples, foi verificada um relativo aumento para o chumbo e diminuição para o cobre. Este fato decorre pela competitividade entre os íons pelos sítios ativos de adsorção da CBC, reforçando o caráter antagônico que apresenta a mistura encontrada no estudo de mistura em condições estáticas.

Figura 23 – Fração molar de 0,75 de Pb^{+2} e 0,25 de Cu^{+2} a vazão de $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Os resultados indicam que a quantidade de metal sorvido no equilíbrio (ou a capacidade de sorção) foi muito influenciada e/ou aumentada ou reduzida significativamente em decorrência da presença de outro metal. Um dos motivos pelos quais desta interação mais

favorável ou antagônica poderia ser a maior afinidade dos sítios de sorção localizados na superfície do adsorvente pelos íons Pb^{+2} .

Determinado o fluxo operacional de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ para o estudo dinâmico e usando as condições operacionais descritas na Epígrafe 3.8, posteriormente foram realizados os ensaios experimentais, variando-se em um quarto da fração molar dos componentes. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros da coluna a $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ com variação das composições Cu^{+2} e Pb^{+2} .

	Fração Molar	T_{pr} (min)	T_{sat} (min)	q_u	q_t	H_u	ZMT
Pb^{+2}	0,25	128,63	412,39	0,01064	0,0341	4,6787	10,3213
Cu^{+2}	0,75	-	-	-	-	-	-
Pb^{+2}	0,5	91,79	387,35	0,01599	0,06748	3,55454	11,4455
Cu^{+2}	0,5	80,62	159,71	0,01417	0,02806	7,57185	7,42815
Pb^{+2}	0,75	69,59	97,17	0,01767	0,02468	10,7425	4,25749
Cu^{+2}	0,25	79,73	219,33	0,00745	0,02049	5,45274	9,54726

Fonte: Autor.

De acordo com o exposto na Figura 22, constata-se que a curva do cobre possui, por um curto período de tempo, uma relação entre as concentrações de alimentação e do efluente da coluna superior ao valor normal máximo ($C/C_0 > 1$). Este excesso na concentração de saída da coluna decorre da competição entre as espécies metálicas pelo deslocamento dos íons Cu^{+2} pelos íons Pb^{+2} e uma substituição gradual destes íons no leito. Hackbarth *et al.* (2015) observaram o mesmo fenômeno, onde o mesmo excesso na saída da coluna de cádmio e zinco para uma mistura multicomponente foi explicado por uma troca iônica competitiva entre todos os íons metálicos, onde o chumbo teria maior afinidade para biossorvente estudo pelos autores, deslocando os íons cádmio e zinco, neste estudo os autores afirmam que este fenômeno fora observado por outros autores. Nuić *et al.* (2013) também observaram efeito similar no deslocamento de zinco por chumbo numa coluna de zeólita. Segundo Díaz (2013) o modelo de Geankoplis (2003) não reflete este tipo de fenômeno, razão pela qual não é possível calcular os parâmetros de transferência de massa para os íons espécies iônicas de Cu^{+2} presentes na mistura na razão molar de 3/4 em relação ao chumbo devida à existência dessa extrapolação existente da concentração de saída ($C/C_0 > 1$).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Sobre o presente trabalho foi possível concluir que:

- A melhor concentração de CBC para sorção dos íons Cu^{+2} e Pb^{+2} foi 6 g.L^{-1} .
- A capacidade máxima de adsorção foi de $40,83 \text{ mg.g}^{-1}$ para os íons Pb^{+2} e $6,43 \text{ mg.g}^{-1}$ para os íons Cu^{+2} .
- Os resultados do estudo cinético em batelada demonstraram que o equilíbrio do processo de adsorção ocorre rapidamente, (25 min) sendo o mesmo para os dois íons.
- A cinética do processo de adsorção das espécies Cu^{+2} e Pb^{+2} pelas CBC mediante a análises dos resultados dos ajustes não lineares de diferentes modelos cinéticos pode ser descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem.
- A análise das capacidades de adsorção previstas pelos modelos, experimentalmente e dos parâmetros cinéticos em batelada permitem supor que as CBC no processo de remoção das espécies estudadas têm maior afinidade pelas espécies Pb^{+2} .
- Do estudo da possível identificação da natureza do processo de adsorção, comprovou-se que o mecanismo de interação do processo monocomponente de remoção das espécies Pb^{+2} e Cu^{+2} não está baseado na troca iônica, e sim em interações de fisiossorção.
- Foram testados os modelos de Lagnmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Toth para representar os dados obtidos dos testes de equilíbrio no processo monocomponente de remoção dos íons Pb^{+2} e Cu^{+2} . Onde os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson tiveram os melhores ajustes aos dados de equilíbrio em condições estáticas.
- A análise dos resultados dos parâmetros de equilíbrio em sistemas monocomponente permitem comprovar a ordem de seletividade dos íons por CBC encontrada no estudo cinético.
- O aumento da temperatura no processo de equilíbrio resultou num aumento dos valores da capacidade de adsorção de CBC na remoção de Pb^{+2} e Cu^{+2} em sistemas monocomponente.
- Os parâmetros termodinâmicos determinados na adsorção de Pb^{+2} e Cu^{+2} usando CBC em sistemas estáticos e monocomponente, permitiram demonstrar que o processo ocorre

de maneira favorável e espontânea ($\Delta G^0 < 0$), com aumento dos graus de liberdade ($\Delta S^0 > 0$) e de natureza endotérmica ($\Delta H^0 > 0$).

- Do estudo da sorção no sistema sob condições dinâmicas, o fluxo de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ foi o mais satisfatório pelos parâmetros operacionais
- Da análise do estudo da sorção no sistema binário (Pb^{+2} e Cu^{+2}) em condições dinâmicas, podemos demonstrar que o processo remoção dos metais sob estudo apresentava baixa resistência à transferência de massa com valores superiores de capacidade de adsorção quando comparado ao estudo em condições estáticas.

5.2 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre as sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- Caracterizar o material adsorvente (CBC) com as espécies estudadas sorvidas;
- Realizar estudo de equilíbrio em mais concentrações dos íons analisados;
- Realizar os ensaios com efluente real.
- Realizar os ensaios com mais temperaturas.
- Empregar mais modelos para ajustar os dados de equilíbrio bicomponente.
- Utilizar as condições de sorção mais eficientes em escala semi-industrial e industrial.

REFERÊNCIAS

- ABDELHAFEZ, A. A.; LI, J. Removal of Pb+2 from aqueous solution by using biochars derived from sugar cane bagasse and orange peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 367–375, 2016.
- ACHEAMPONG, M. A.; PAKSHIRAJAN, K.; ANNACHHATRE, A. P.; LENS, P. N. L. Removal of Cu (II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 841–848, 2013.
- ALI, R. M.; HAMADA, 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.
- ALIMOHAMADI, M.; ABOLHAMD, G.; KESHTKAR, A. Pb (II) and Cu (II) biosorption on *Rhizopus arrhizus* modeling mono- and multi-component systems. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 1325–1330, 2005.
- ALYÜZ, B.; VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 167, p. 482–488, 2009.
- AMIRNIA, S.; RAY, M. B.; MARGARITIS, A. Copper ion removal by *Acer saccharum* leaves in a regenerable continuous-flow column. **Chemical Engineering Journal**, v. 287, p. 755–764, 2016.
- ARSHADI, M.; AMIN, M. J.; MOUSAVI, S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic investigations of Ni (II), Cd (II), Cu (II) and Co (II) adsorption on barley straw ash. **Water Resources and Industry**. v. 6, p. 1–17, 2014.
- ASOKBUNYARAT, V.; HULLEBUSCH E. D.; LENS, P. N. L.; ANNACHHATRE, A. P. Coal Bottom Ash as Sorbing Material for Fe (II), Cu (II), Mn (II), and Zn (II) Removal from Aqueous Solutions. **Water Air Soil Pollut**, v. 226, p. 143, 2015.
- AVILA, H. E. R.; CASTILLO, D. I. M.; OLUMIDE, A. A.; PETRICIOLET, A. B. A survey of multi-component sorption models for the competitive removal of heavy metal ions using bush mango and flamboyant biomasses. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224, p. 1041–1054, 2016.
- BENAÏSSA, H.; ELOUCHDI, M. A. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 614–622, 2007.

BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v. xxx, p. 1–13, 2016.

BLÁZQUEZ, M.; CALERO, M.; HERNÁIZ, F.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Equilibrium biosorption of lead (II) from aqueous solutions by solid waste from olive-oil production. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 615–622, 2010.

BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa Residual para remoção de íons urânio. **QUIM. NOVA**, v. 33, Nº 3, 547–551, 2010.

BOZBAŞ, S. K.; BOZ, Y. Low-cost biosorbent: Anadara inaequalis shells for removal of Pb(II) and Cu(II) from aqueous solution. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 144–152, 2016.

BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357/2005**.

BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 430/2011**.

CHATTARAJ, S.; MOHANTY, D.; KUMAR, T.; HALDER, G. Thermodynamics, kinetics and modeling of sorption behaviour of coalbed methane – A review. **Journal of Unconventional Oil and Gas Resources**, v. 16, p. 14–33, 2016.

DEMIRAL, H.; GÜNGÖR, C. Adsorption of copper (II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. **Journal of Cleaner Production**, v. 124, p. 103–113, 2016.

DÍAZ, J. M. R. Caracterização e Avaliação das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente na remoção dos íons Cd (II), Ni (II) e Zn (II) de soluções aquosas. Tese de Doutorado, Recife, UFPE: 2013.

DÍAZ, J. M. R.; GARCIA, J. O. P.; SANCHEZ, L. R. B.; SILVA, M. G. C.; SILVA, V. L.; PEREZ, L. E. A. Comprehensive characterization of sugarcane bagasse ash for its use as an adsorbent. **BioEnergy Research**, v. 8, p. 1885–1895, 2015.

FENG, Q.; LIN, Q.; GONG, F.; SUGITA, S.; SHOYA, M. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 278, p. 1–8, 2004.

FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Adsorption of Cu²⁺ and Cr³⁺ in waste water using bagasse fly ash. **Cerâmica**, v. 61, p. 435–441, 2015.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

FOULADGAR, M; BEHESHTI, M; SABZYAN, H. Single and binary adsorption of nickel and copper from aqueous solutions by γ -alumina nanoparticles: Equilibrium and kinetic modeling. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 1060–1073, 2015.

FRÍAS, M.; VILLAR, E.; SAVASTANO, H. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement & Concrete Composites**, v. 33, p. 490–496, 2011.

FROST, R.; CARMODY, O.; XI, Y.; KOKOT, S. Surface characterisation of selected sorbent materials for common hydrocarbon fuels. **Surface Science**, v. 601(9), p. 2066–2076, 2007.

GISI, S. D.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10–40, 2016.

GOMEZ-GONZALEZ, R.; CERINO-CÓRDOVA, F. J.; GARCIA-LEÓN, A. M.; SOTO-REGALADO, E.; DAVILA-GUZMAN, N. E.; SALAZAR-RABAGO, J. J. Lead biosorption onto coffee grounds: Comparative analysis of several optimization techniques using equilibrium adsorption models and ANN. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 68, p. 201–210, 2016.

GUBBUK, I. H. Isotherms and thermodynamics for the sorption of heavy metal ions onto functionalized sporopollenin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 416–422, 2011.

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

GUSAIN, D.; SRIVASTAVA, V; SHARMA, Y. C. Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu (II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 841–847, 2014.

HAMZA, I. A. A.; MARTINCIGH, B. S.; NGILA, J. C.; NYAMORI, V. O. Adsorption studies of aqueous Pb (II) onto a sugarcane bagasse/multi-walled carbon nanotube composite. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 66, p. 157–166, 2013.

HASFALINA, C. M; MARYAM, R. Z.; LUQMAN, C. A.; RASHID, M. Adsorption of Copper (II) From Aqueous Medium In Fixed-Bed Column By Kenaf Fibres. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 255–263, 2012.

HASHEMIAN, S.; SALARI, K.; SALEHIFAR, H.; YAZDI, Z. A. Removal of azo dyes (Violet B and Violet 5R) from aqueous solution using new activated carbon developed from orange peel. **Journal of Chemistry**, v. xxx p. 1–10, 2013.

HACKBARTH, F. V.; GIRARDI, F.; SANTOS, J. C.; SOUZA, A. A. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; 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.

HE, J.; HONG, S.; ZHANG, L.; GAN, F.; HO, Y.-S. Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 19, p. X, 2010.

HELIOS-RYBICKA, E.; WÓJCIK, R. Competitive sorption/desorption of Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, and Cr by clay-bearing mining wastes. **Applied Clay Science**, 65–66, 2012.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Wat. Res.**, v. 34, N° 3, p. 735–742, 2000.

HO, Y. S.; NG, J. C. Y.; MCKAY, G. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. **Separation Science and Technology**, v. 36, n. 2, p. 241–261, 2001.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. Química Inorgânica, Tradução da 4ª ed. inglesa, Ed. LTC, v.1, 2013.

IBRAM, INFORMAÇÕES SOBRE A ECONOMIA MINERAL BRASILEIRA 2015. <<http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00005836.pdf>> Disponível em: 09/01/2016.

IMAMOGLU, M.; TEKIR, O. Removal copper (II) and lead (II) ions of from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. **Desalination**, v. 228, p. 108–113, 2008.

INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. **Soil & Tillage Research**, v. 155, p. 124–132, 2016.

INYINBOR, A. A.; ADEKOLA, F. A.; OLATUNJI, G. A. Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp. **Water Resources and Industry**, v. 15, p.14–27, 2016.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Quim. Nova**, v. 27, No. 5, p. 734–738, 2004.

KOTZ, J. C.; TREICHEL, P. M.; WEAVER, G. C. Chemistry & Chemical reactivity, p. 1003, 6ª Ed., 2006.

KWON, J-S.; YUN, S-T.; LEE, J-H.; JO, H. Y. Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: Kinetics and equilibria of sorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 307–313, 2010.

KUL, A. R.; KOYUNCU, H. Adsorption of Pb²⁺ ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 332–339, 2010.

KUMAR, K. V.; CASTRO, M. M.; ESCANDELL, M. M.; SABIO, M. M.; ALBERO, J. S.; REINOSO, F. R. A continuous site energy distribution function from Redlich–Peterson isotherm for adsorption on heterogeneous surfaces. **Chemical Physics Letters**, V. 492, p. 187–192, 2010.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; LO W-H.; BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 83–98, 2006.

LABIDI, A.; SALABERRIA, A.M.; FERNANDES, S. C. M.; LABIDI, J.; ABDERRABBA, M. Adsorption of copper on chitin-based materials: Kinetic and thermodynamic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 000, p. 1–9, 2016.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical engineering research and design**, v. 109, p. 495–504, 2016.

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa, Tradução da 5ª ed. inglesa, Ed. Blucher, 1999.

LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.-P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, M.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 249–275, 2007.

LU, P-J; CHANG, C-S; CHERN, J-M. Binary adsorption breakthrough curves in fixed bed: Experiment and prediction. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 1608–1617, 2014.

MARTÍN-LARA, M.A; BLÁZQUEZ, G.; CALERO M.; ALMENDROS, A.I.; RONDA, A. Binary biosorption of copper and lead onto pine cone shell in batch reactors and in fixed bed columns. **International Journal of Mineral Processing**, v. 148, p. 72–82, 2016.

MATOUQ, M.; JILDEH, N.; QTAISHAT, M; HINDIYED, M. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 775–784, 2015.

MOHAPATRA, M.; KHATUN, M.; ANAND, S. S. Kinetics and thermodynamics of lead (II) adsorption on lateritic nickel ores of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, v. 155, p. 184–190, 2009.

MOROSANU, I.; TEODOSIU, C.; PADURARU, C.; IBANESCU, D.; TOFAN, L. Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass. *New Biotechnology*, v. xxx, p. xxx, 2016.

MOUBARIK, A.; GRIMI, N. Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International*, v. 73, p. 169–175, 2015.

NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S.; DAS, S. K. The sorption of lead (II) ions on rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 1254–1264, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. p. 96, Ed. UFC, 2014.

NASTASOVIĆ, A. B.; EKMEŠČIĆ, B. M.; SANDIĆ, Z. P.; RANĐELOVIĆ, D. V.; MOZETIĆ, M.; VESEL, A.; ONJIA, A. E. Mechanism of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions sorption from aqueous solutions by macroporous poly(glycidyl methacrylate-co-ethyleneglycol dimethacrylate). *Applied Surface Science*, v. 385, p. 605–615, 2016.

NUIĆ, I.; TRGO, M.; PERIĆ, J.; MEDVIDOVIĆ, N. V. Analysis of breakthrough curves of Pb and Zn sorption from binary solutions on natural clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 167, p. 55–61, 2013.

PURNOMO, C. W.; PRASETYA, A. The Study of Adsorption Breakthrough Curves of Cr (VI) on Bagasse Fly Ash (BFA) World Congress on Engineering and Computer Science 200 (WCECS 2007). San Francisco, USA, 2007.

RAMOS, S. N. C.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, L. S.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Removal of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) ions from aqueous solutions using phthalate-functionalized sugarcane bagasse: Mono and multicomponent adsorption in batch mode. *Industrial Crops and Products*, v. 79, p. 116–130, 2016.

SÄG, Y.; ÖZERB, B.; KUTSAL, T. A Comparative Study of the Biosorption of Lead (II) Ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*. *Process Biochemistry*, v. 30, No. 2, p. 169–174, 1995.

SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. D. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. *Water Science & Technology*, v. 62.2, p. 457–465, 2010.

SHAH, B.; MISTRY, C.; SHAH, A. Seizure modeling of Pb⁺² and Cd (II) from aqueous solution by chemically modified sugarcane bagasse fly ash: isotherms, kinetics, and column study. *Environ Sci Pollut Res*, v. 20, 2193–2209, 2013.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, J. P. R.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG, F. A. Química Inorgânica, Tradução da 4ª ed. inglesa, Ed. Bookman, 2008.

SIMONIN, J-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 2016.

SOUZA, R. S.; L. LIMA, M. R.; SILVA, V. L. M. M. Adsorção de óleo diesel em sistema de leito diferencial com biomassa bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 123–126, 2011.

TABARAKI, R.; NATEGHI, A.; AHMADY-ASBCHIN, S. Biosorption of lead (II) ions on *Sargassum ilicifolium*: Application of response surface methodology. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 93, p. 145–152, 2014.

TAŞAR, Ş; KAYA, F.; ÖZER, A. Biosorption of lead (II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p.1018–1026, 2014.

YANG, S.; ZHAO, D.; ZHANG, H.; LU, D.; CHEN, L.; YU, X. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb (II) in Na-bentonite suspensions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 632–640, 2010.

YUVARAJA, G.; KRISHNAIAH, N.; SUBBAIAH, M. V.; KRISHNAIAH, A. Biosorption of Pb (II) from aqueous solution by *Solanum melongena* leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 114, p. 75–81, 2014.

WAN, M.-W; KAN, C-C.; ROGEL, B. D.; Dalida, M. L. P. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, p. 891–899, 2010.

WAN, K.; HE, Q; MIAO, Z.; LIU, X.; HUANG, S. Water desorption isotherms and net isosteric heat of desorption on lignite. **Fuel**, v. 171, p. 101–107, 2016.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 11–24, 2010. 1

WEBER JR., W.J., MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **J. Sanit. Eng. Div., Am. Soc. Civ. Eng.** 89, 31–60. 1963.

WONG, C. W.; BARFORD, J. P.; CHEN, G.; MCKAY, G. Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 698–707, 2014.

ZHOU, B.; WANG, Z.; SHEN, D.; SHEN, F.; WU, C.; XIAO, R. Low cost earthworm manure-derived carbon material for the adsorption of Cu^{2+} from aqueous solution: Impact of pyrolysis temperature. **Ecological Engineering**, v. xxx, p. xxx–xxx, 2016.

ANEXO A – Parâmetros operacionais para o Pb pelo manual do AAS.

varian

Pb

L e a d

A.W. 207.19

▼ Preparation of standard solutions

Recommended standard materials
Lead metal strip or wire 99.9%

Solution technique
Dissolve 1.000 g of lead in 1:1 nitric acid. Dilute to 1 litre to give 1000 µg/mL Pb.

▼ Recommended instrument parameters

Atomic absorption

WORKING CONDITIONS (FIXED)

Lamp current	5 mA
Fuel	acetylene
Support	air
Flame stoichiometry	oxidizing

WORKING CONDITIONS (VARIABLE)

Wavelength nm	Slit width nm	Optimum working range µg/mL
217.0	1.0	0.1-30
283.3	0.5	0.5-50
261.4	0.5	5-800
202.2	0.5	7-1000
205.3	0.5	50-8000

Flame emission

Wavelength	405.8 nm
Slit width	0.1 nm
Fuel	acetylene
Support	nitrous oxide

▼ Interferences

No cationic interferences have been reported for the air-acetylene flame, however a number of anionic interferences have been reported. Phosphate, carbonate, iodide, fluoride and acetate suppress lead

absorbance significantly at concentrations ten times greater than lead. These interferences can be largely overcome by addition of EDTA solution so that the sample solutions are 0.1 molar with respect to EDTA.

At the 217.0 nm wavelength, non-atomic species in the flame absorb strongly. Where the sample has a high concentration of dissolved solids it is necessary to correct for non-atomic absorption.

CONCENTRATION µg/ml

Standard conditions

ANEXO B – Parâmetros operacionais para o Cu pelo manual do AAS.

varian[®]

Copper

A.W. 63.54

▼ Preparation of standard solutions

Recommended standard materials
Copper metal strip or wire 99.99%

Solution technique
Dissolve 1.000 g of copper metal in a minimum volume of 1:1 nitric acid and dilute to 1 litre to give 1000 µg/mL Cu.

▼ Recommended instrument parameters

Atomic absorption

WORKING CONDITIONS (FIXED)

Lamp current	4 mA
Fuel	acetylene
Support	air
Flame stoichiometry	oxidizing

WORKING CONDITIONS (VARIABLE)

Wavelength nm	Slit width nm	Optimum working range µg/mL
324.7	0.5	0.03-10
327.4	0.2	0.1-24
217.9	0.2	0.2-60
218.2	0.2	0.3-80
222.6	0.2	1-280
249.2	0.5	4-800
244.2	1.0	10-2000

Flame emission

Wavelength	327.4 nm
Slit width	0.1 nm
Fuel	acetylene
Support	nitrous oxide

▼ Interferences

No interferences have been reported for copper in the air-acetylene flame, but some depression has been noted at high Zn/Cu ratios. This can be minimized by the use of a lean air-acetylene flame or a nitrous oxide-acetylene flame.

19