



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LETICIA DE PAULA SILVA OLIVEIRA

**ADSORÇÃO DE CÁDMIO(II) E COBALTO(II) EM SISTEMAS DE BANHO FINITO
E DE LEITO FIXO PARA SOLUÇÕES MONOCOMPONENTES E BINÁRIA**

Recife

2019

LETICIA DE PAULA SILVA OLIVEIRA

**ADSORÇÃO DE CÁDMIO(II) E COBALTO(II) EM SISTEMAS DE BANHO FINITO
E DE LEITO FIXO PARA SOLUÇÕES MONOCOMPONENTES E BINÁRIA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Orientador: Prof. Dr. Deivson César Silva Sales

Coorientador: Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez-Diaz

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

O48a Oliveira, Leticia de Paula Silva.
Adsorção de Cádmiio(II) e Cobalto(II) em sistemas de banho finito e de leito fixo para soluções monocomponentes e binária / Leticia de Paula Silva Oliveira. - 2019.
158 folhas, il., tab. abr., sigl. e símb.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.
Orientador: Prof. Dr. Deivson César Silva Sales.
Coorientador: Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez-Diaz.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Biocarvão. 4. Cádmiio. 5. Cobalto.
6. Resíduo agroindustrial. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra (Orientadora).
II. Sales, Deivson César Silva (Orientador). III. Rodriguez-Diaz, Joan Manuel (Coorientador). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-451

LETICIA DE PAULA SILVA OLIVEIRA

**ADSORÇÃO DE CÁDMIO(II) E COBALTO(II) EM SISTEMAS DE BANHO FINITO
E DE LEITO FIXO PARA SOLUÇÕES MONOCOMPONENTES E BINÁRIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Aprovada em: 11/10/2019.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Deivson César Silva Sales (Orientador)
Universidade de Pernambuco

Prof^o. Dr. Jornandes Dias da Silva (Examinador Externo)
Universidade de Pernambuco

Prof^o. Dr. Gilson Lima da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Daniella Carla Napoleão (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois foi por Ele e para Ele que cheguei até aqui. Ao meu esposo Tiago e minha filha Valentina, por todo amor e carinho. À minha família, por todo apoio incondicional.

À minha querida orientadora, prof.^a Dr.^a Marta Duarte, pelos ensinamentos que foram muito além do que o simples profissional. Ao meu segundo orientador, prof. Dr. Deivson Sales, sempre muito solícito e dedicado aos meus questionamentos. Ao meu coorientador prof. Dr. Joan Manuel por suas considerações no decorrer do trabalho.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) pela disponibilização dos equipamentos e fornecimento do material para a realização dos experimentos. A cada um dos que fazem parte, com destaque aos meus amigos diários Prof^{as} Daniella Napoleão, Brígida Gama, Natália Campos, Júlia Barbosa, Alex Lucena, Maressa Santos, Grazi Nascimento, Beatriz Ribeiro, Marcos Oliveira, Maria Eduarda e Rayany Rocha, companheiros nesta jornada acadêmica.

Ao Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pela análise de FT-IR. Ao Laboratório de Processos Catalíticos (LPC), na pessoa de Prof. Dr. Luciano Almeida, pela análise do BET. Ao Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM), pela análise termogravimétrica.

À Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) pela formação acadêmica.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco (NUQAAPE)/FACEPE e FADE/UFPE pelo apoio financeiro.

RESUMO

Efluentes industriais contendo metais pesados podem comprometer o ecossistema devido seus efeitos bioacumulativos. Dentre os métodos de remoção de íons metálicos, a adsorção se destaca pela simplicidade de operação e possibilidade do uso de resíduos como adsorventes. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização de resíduos agroindustriais na remoção de íons Cd(II) e Co(II) em solução. Os adsorventes foram avaliados na sua forma *in natura* e após tratamentos ácidos, básico e carbonização. O adsorvente selecionado, por apresentar maior capacidade adsorptiva (q), foi caracterizado pelas técnicas de adsorção/dessorção de N₂ (BET), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), termogravimetria (TG), titulação de Boehm (TBH) e pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Foi avaliada a influência do pH inicial da solução, da velocidade de agitação (VA) e da relação massa de adsorvente por volume de solução (m/v) sobre o processo adsorptivo. Estudos da evolução cinética, de equilíbrio, termodinâmicos e da competição dos metais em sistema binário foram realizados. O processo também foi avaliado de forma contínua em coluna de leito fixo com desenvolvimento de um modelo fenomenológico e por fim, ciclos de adsorção/dessorção. O adsorvente sabugo de milho verde carbonizado (MCRC) foi o selecionado com valores de q de 42,94 mg.g⁻¹ para Cd(II) e 18,64 mg.g⁻¹ para Co(II). Os espectros do FT-IR indicaram a presença de grupos funcionais oxigenados que contribuíram na adsorção. No TG foi constatado que na temperatura de carbonização, o adsorvente estava com 65% da massa inicial decomposta. A TBH indicou natureza ácida do carvão, corroborando com pH_{PCZ} de 4,73. As condições operacionais que favoreceram o processo adsorptivo foram: pH 5,3 ± 0,5, m/v de 2 g.L⁻¹ e VA de 150 rpm. A evolução cinética mostrou que o equilíbrio foi atingido em 120 min. O modelo de volume do poro e difusão superficial (PVSDM) apresentou um bom ajuste com $R^2 > 0,92$. No estudo de equilíbrio, os dados experimentais foram melhor descritos pelo modelo de Sips. Para o Cd(II), o valor q máximo (q_{ms}) foi de 42,1 mg.g⁻¹ e o n_s foi 0,8. Para o Co(II), q_{ms} foi de 24,3 mg.g⁻¹ e n_s de 2,2. No estudo termodinâmico, o aumento da temperatura de 303 para 333 K acarretou no aumento de 30,2% e 25,2% de q_{ms} para Cd(II) e Co(II), respectivamente, indicando natureza endotérmica, confirmada pelo valor positivo de ΔH° . Para o sistema binário a capacidade de adsorção foi afetada de forma negativa, com redução de 41,1% no q para Cd(II) e de 59,1% para Co(II). O modelo de equilíbrio para sistemas multicomponentes que melhor se ajustou aos dados experimentais na proporção equimolar foi o modelo de Langmuir modificado, com indicação de maior afinidade do adsorvente pelo Cd(II). Em sistema contínuo, a aplicação do modelo fenomenológico resultou em $R^2 > 0,97$,

apresentando valores de coeficientes de dispersão axial comparáveis à literatura. Os ciclos de adsorção/dessorção indicaram uma boa perspectiva na reutilização do carvão. Desta forma, o MCRC se apresentou como uma alternativa promissora para ser aplicada na adsorção de Cd(II) e Co(II) em soluções aquosas.

Palavras-chave: Adsorção. Biocarvão. Cádmio. Cobalto. Resíduo agroindustrial.

ABSTRACT

Industrial effluents containing heavy metals may compromise the ecosystem due to their bioaccumulative effects. Among the methods of metal ion removal, adsorption stands out for its simplicity of operation and the possibility of using residues as adsorbents. Thus, the objective of this work was to evaluate the use of agroindustrial residues in the removal of Cd(II) and Co(II) ions in solution. The adsorbents were evaluated in their fresh form and after acid, basic and carbonization treatments. The selected adsorbent, due to its higher adsorptive capacity (q), was characterized by the techniques of N₂ adsorption/desorption (BET), Fourier Transformed Infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry (TG), Boehm titration (TBH) and pH at the point of zero charge (pH_{PCZ}). The influence of the initial pH of the solution, the stirring velocity (VA) and the ratio of adsorbent mass to solution volume (m/v) on the adsorptive process was evaluated. Studies of kinetic evolution, equilibrium, thermodynamics and metal competition in binary system were performed. The process was also continuously evaluated in a fixed bed column with the development of a phenomenological model and finally, adsorption/desorption cycles. The adsorbent carbonized green corn cob (MCRC) was selected with q values of 42.94 mg.g⁻¹ for Cd(II) and 18.64 mg.g⁻¹ for Co(II). FT-IR spectra indicated the presence of oxygenated functional groups that contributed to the adsorption. In TG it was found that at the carbonization temperature, the adsorbent was 65% of the initial decomposed mass. The TBH indicated acidic nature of coal, corroborating with pH_{PCZ} of 4.73. The operating conditions that favored the adsorptive process were pH of 5.3 ± 0.5 , m/v of 2 g.L⁻¹ and VA of 150 rpm. Kinetic evolution showed that equilibrium was reached within 120 min. The pore volume and surface diffusion (PVSDM) model presented a good fit with $R^2 > 0.92$. In the equilibrium study, the experimental data were best described by the Sips model. For Cd(II), the maximum q value (q_{ms}) was 42.1 mg.g⁻¹ and the n_s was 0.8. For Co(II), q_{ms} was 24.3 mg.g⁻¹ and n_s 2.2. In the thermodynamic study, the increase in temperature from 303 to 333 K resulted in an increase of 30.2% and 25.2% of q_{ms} for Cd(II) and Co(II), respectively, indicating an endothermic nature, confirmed by the positive value of ΔH° . For the binary system, the adsorption capacity was negatively affected, with a reduction of 41.1% in q for Cd(II) and 59,1% for Co(II). The equilibrium model for multicomponent systems that best fit the experimental data in the equimolar ratio was the modified Langmuir model, with higher adsorption affinity for Cd(II). In a continuous system, the application of the phenomenological model resulted in $R^2 > 0.97$, presenting values of axial dispersion coefficients comparable to the literature. The adsorption/desorption cycles indicated a good prospect for coal reuse. Thus, MCRC presented

as a promising alternative to be applied in the adsorption of Cd(II) and Co(II) in aqueous solutions.

Keywords: Adsorption. Biochar. Cádmiuim. Cobalt. Agroindustrial residue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 -	Atividades industriais e os respectivos metais que podem estar presentes em seus efluentes.....	29
Quadro 2 -	Comparação de vantagens e desvantagens das principais técnicas de tratamento na remoção de metais pesados de águas residuais.....	34
Figura 1 -	Etapas do processo de adsorção em fase líquida: (1) Transferência de massa externa; (2) Difusão intrapartícula (transferência de massa interna); (3) Adsorção no sítio ativo.....	35
Figura 2 -	Distribuição do tamanho de poro dos principais adsorventes convencionais.....	43
Figura 3 -	Classificação da IUPAC para as isotermas de fisiossorção.....	45
Figura 4 -	Representação ilustrativa da discretização da partícula adsorvente.....	52
Figura 5 -	Isotermas de adsorção em meio líquido.....	55
Figura 6 -	Representação esquemática das orientações das moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente em uma isoterma de classe S: (A) baixas concentrações, (B) altas concentrações.....	56
Figura 7 -	Colunas de adsorção: (A) estágios da adsorção; (B) perfil de concentração do adsorvato na coluna.....	64
Figura 8 -	Representação do elemento diferencial de volume de controle em uma coluna de leito fixo.....	67
Figura 9 -	Curva de dessorção em leito fixo.....	72
Figura 10 -	Fluxograma das etapas de preparação dos adsorventes.....	75
Figura 11 -	Esquema do sistema adsortivo contínuo utilizado nos experimentos. (1) reservatório; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de leito fixo e (4) coletor automático.....	85
Figura 12 -	Área relativa a quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente.....	86
Figura 13 -	Curva termogravimétrica do adsorvente preparado a partir do sabugo de milho cru <i>in natura</i> (MCR).....	91
Figura 14 -	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ pelo MCRC.....	92
Figura 15 -	Distribuição do tamanho de poro do MCRC.....	93
Figura 16 -	Espectrogramas de FT-IR para o sabugo de milho cru <i>in natura</i> (MCR) e para o sabugo de milho cru carbonizado (MCRC).....	95

Figura 17 -	Espectrogramas de FT-IR para o MCRC antes e após o processo adsorativo.....	98
Figura 18 -	pH do ponto de carga zero do sabugo de milho cru <i>in natura</i> (MCR) e para o sabugo de milho cru carbonizado (MCRC).....	99
Figura 19 -	Diagramas de especiação química do Cd(II) e Co(II) (A)(C) menores e (B)(D) maiores concentrações utilizadas nos experimentos.....	100
Figura 20 -	Concentrações em função do pH inicial da solução na presença ou não do adsorvente MCRC. (A) Cd(II) e (B) Co(II). Condições: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $VA = 300 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	101
Figura 21 -	Efeito da relação massa do adsorvente/volume da solução em função da capacidade adsorativa do MCRC e % de remoção do (A) Cd(II) e (B) Co(II) em função da relação da massa de adsorvente por volume de solução (m/V). Condições: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $VA = 300 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	103
Figura 22 -	Capacidade adsorativa do MCRC em função da velocidade de agitação para o Cd(II) e Co(II). Condições: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 180 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	105
Figura 23 -	Ajustes dos modelos de isotermas de equilíbrio aos dados experimentais de adsorção do Cd(II) e Co(II) no MCRC. Condições: $C_0 = 3 \text{ a } 300 \text{ mg.L}^{-1}$; $VA = 150 \text{ rpm}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 120 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	107
Figura 24 -	Evolução cinética da adsorção do (A) Cd(II) e (B) Co(II) pelo MCRC. Condições: $VA = 150 \text{ rpm}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 360 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	110
Figura 25 -	Resultados obtidos pelo ajuste do modelo PVSDM aos dados experimentais cinéticos da adsorção monocomponente do Cd(II) (A), (B), (C); e do Co(II) (D), (E), (F) pelo MCRC. Condições: $C_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; $VA = 150 \text{ rpm}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 360 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	114
Figura 26 -	Isotermas de equilíbrio com ajuste ao modelo de Sips para a adsorção do (A) Cd(II) e (B) Co(II) no MCRC nas temperaturas de 303, 318 e 333 K. Condições: $C_0 = 3 \text{ a } 300 \text{ mg.L}^{-1}$; $VA = 150 \text{ rpm}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 120 \text{ minutos}$	117

- Figura 27 -** Curvas de ajuste linear de $\ln K_e^0$ versus T^{-1} para a adsorção do Cd(II) e Co(II) no MCRC..... 118
- Figura 28 -** Isotermas de equilíbrio em sistemas binário (A) Cd(II):Co(II) e (B) Co(II):Cd(II). Condições: $C_0 = 3$ a 300 mg.L^{-1} ; $VA = 150 \text{ rpm}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 120 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ 120
- Figura 29 -** Curvas de ruptura dos processos adsortivos do (A) Cd(II) e (B) Co(II) pelo MCRC em sistemas ■ monocomponente e ● binário. Condições: Concentração inicial (entrada) (C_0) = $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\approx 56,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Cd(II) e $29,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Co(II)); Vazão (Q) = $7,5 \text{ mL.min}^{-1}$; massa de MCR (m_s) = $2,1 \pm 0,2 \text{ g}$ e altura do leito (Z) = $25,0 \pm 0,2 \text{ cm}$ 125
- Figura 30 -** Curvas de ruptura para diferentes vazões (■ $5,0 \text{ mL.min}^{-1}$; ● $7,5 \text{ mL.min}^{-1}$ ou ▲ $10,0 \text{ mL.min}^{-1}$) no processo adsortivo contínuo do (A) Cd(II) e (B) Co(II). Condições: $C_0 = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\approx 56,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Cd(II) e $29,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Co(II)); $m_s = 2,1 \pm 0,2 \text{ g}$ e $Z = 25,0 \pm 0,2 \text{ cm}$ 127
- Figura 31 -** Curvas de ruptura de processos adsortivos contínuos para diferentes concentrações (A) Cd(II) e (B) Co(II). Condições: $C_0 =$ ■ $0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\approx 28,1 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Cd(II) e $14,7 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Co(II)), ● $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\approx 56,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Cd(II) e $29,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Co(II)) ou ▲ $0,75 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\approx 84,3 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Cd(II) e $44,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Co(II)); $Q = 5,0 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,1 \pm 0,2 \text{ g}$ e $Z = 25,0 \pm 0,2 \text{ cm}$ 128
- Figura 32 -** Ciclos de adsorção (A)/dessorção (D) do (A) Cd(II) e (B) Co(II) no MCRC. Condições: C_0 (solução binária) = $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\approx 56,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Cd(II) e $29,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Co(II)); $C_{0(\text{HNO}_3)} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $Q = 7,5 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,1 \pm 0,2 \text{ g}$ e $Z = 25,0 \pm 0,2 \text{ cm}$ 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Literatura sobre adsorventes obtidos a partir de modificações (M) de biomassas para a remoção de metais pesados.....	41
Tabela 2 -	Modelos de equilíbrio de adsorção em sistema binário.....	61
Tabela 3 -	Modelos empíricos para sistemas de adsorção em coluna de leito fixo.....	66
Tabela 4 -	Nomenclatura dos adsorventes preparados.....	75
Tabela 5 -	Concentrações iniciais utilizadas em mmol.L ⁻¹ e suas aproximações em mg.L ⁻¹ para as isotermas em sistema binário.....	83
Tabela 6 -	Capacidades adsorptivas. Condições: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $(m/V) = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $(VA) = 300 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	88
Tabela 7 -	Valores da área superficial, volume do poro e diâmetro médio do poro em adsorventes oriundos de resíduos do milho (<i>Zea mays</i>).....	94
Tabela 8 -	Valores dos números de onda das bandas do espectro de FT-IR para o MCR e MCRC e seus respectivos grupos funcionais relacionados.....	96
Tabela 9 -	Capacidade adsorptiva do MCRC na remoção de Cd(II) e Co(II) em função do pH inicial da solução. Condições: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $VA = 300 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	102
Tabela 10 -	Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais de adsorção do Cd(II) e Co(II) pelo MCRC.....	108
Tabela 11 -	Capacidades adsorptivas máximas de biocarvões para a remoção dos íons Cd(II) e Co(II).....	109
Tabela 12 -	Coefficientes de transferência externa (k_F) na adsorção de Cd(II) e Co(II) pelo MCRC. Condições: $VA = 150 \text{ rpm}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 360 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	111
Tabela 13 -	Coefficientes de difusividade molecular (D_{AB}), difusividade de Knudsen (D_K) e difusão efetiva (D_e) no MCRC para o Cd(II) e Co(II). Condições: $VA = 150 \text{ rpm}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 360 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	112
Tabela 14 -	Parâmetros físicos do carvão de sabugo de milho (MCRC).....	113
Tabela 15 -	Coefficientes de difusão superficial (D_s) para adsorção do Cd(II) e Co(II) pelo MCRC e os respectivos coeficientes de regressão linear (R^2) dos ajustes do modelo PVSDM. Condições: $VA = 150 \text{ rpm}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 360 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$	115

Tabela 16 -	Parâmetros termodinâmicos na adsorção de Cd(II) e Co(II) no sabugo de milho cru carbonizado (MCRC).....	119
Tabela 17 -	Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de equilíbrio binário para o Cd(II) e Co(II).....	122
Tabela 18 -	Percentual da eficiência de dessorção do Cd(II) e Co(II) para diferentes eluentes e concentrações.....	123
Tabela 19 -	Dispersões axiais obtidas pelo ajuste do modelo proposto.....	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AB	Casca de abacaxi (<i>Ananas comosus</i>)
AC	Casca de abacaxi carbonizada
ALB	Casca de abacaxi modificada por lavagem básica
ATA	Casca de abacaxi modificada por lavagem básica e tratamento ácido
ATB	Casca de abacaxi modificada por tratamento básico
ATR	Refletância Total Atenuada
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CONSEMA/RS	Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul
VC	Volume de controle
CV%	Coefficiente de variação percentual
DTG	Derivada termogravimétrica
EAAC	Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
GB	Casca e semente de goiaba (<i>Psidium guajava</i>)
GC	Casca e semente de goiaba carbonizadas
GLB	Casca e semente de goiaba modificadas por lavagem básica
GTA	Casca e semente de goiaba modificadas por lavagem básica e tratamento ácido
GTB	Cascas e sementes de goiaba modificadas por tratamento básico
IARC	Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LAC	Laboratório de Combustíveis
LATECLIM	Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas
LB	Lavagem básica
LBTA	Lavagem básica seguida de tratamento ácido
LD	Limite de detecção
LEAQ	Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade

LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
LQ	Limite de quantificação
M	Adsorvato
m/V	Relação massa de adsorvente por volume de solução
MCR	Sabugo de milho (<i>Zea mays</i>) cru
MCRC	Sabugo de milho cru carbonizado
MCRLB	Sabugo de milho cru modificado por lavagem básica
MCRTA	Sabugo de milho cru modificado por lavagem básica e tratamento ácido
MCRTB	Sabugo de milho cru modificado por tratamento básico
MCZ	Sabugo de milho (<i>Zea mays</i>) cozido
MCZC	Sabugo de milho cozido carbonizado
MCZLB	Sabugo de milho cozido modificado por lavagem básica
MCZTA	Sabugo de milho cozido modificado por lavagem básica e tratamento ácido
MCZTB	Sabugo de milho cozido modificado por tratamento básico
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MPSD	Desvio padrão percentual de Marquardt
MS	Complexo adsorvente-adsorvato
OMS	Organização Mundial da Saúde
PPO	Pseudo-primeira ordem
PSO	Pseudo-segunda ordem
PVDM	Modelo do volume do poro
PVSDM	Modelo de volume do poro e difusão superficial
S	Sítios ativos do adsorvente
SDM	Modelo de difusão superficial
TBH	Titulação de Boehm
TG	Termogravimetria
US/EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
VA	Velocidade de agitação

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Elemento de área perpendicular ao fluxo (z)	[cm ²]
C	Concentração do íon metálico na fase líquida	[mol.L ⁻¹]
C_0	Concentração inicial	[mg.g ⁻¹]
C_A	Concentração do adsorvato (A) em solução	[mg.L ⁻¹]
C_{A0}	Concentração inicial do adsorvato (A)	[mg.L ⁻¹]
C_{Ar}	Concentração do adsorvato (A) dentro da partícula a uma distância r	[mg.L ⁻¹]
C_e	Concentração no equilíbrio	[mg.L ⁻¹]
$C_{e,i}$	Concentração do adsorvato i no equilíbrio	[mg.g ⁻¹]
C_{exp}	Concentração experimental	[mg.L ⁻¹]
C_{fad}	Concentração final da solução metálica na adsorção	[mg.L ⁻¹]
C_{fdes}	Concentração final do metal no eluente	[mg.L ⁻¹]
C_{iad}	Concentração inicial da solução metálica na adsorção	[mg.L ⁻¹]
$C_{mod,i}$	Concentração prevista pelo modelo	[mg.L ⁻¹]
C_t	Concentração do adsorvato na saída da coluna no tempo t	[mg.L ⁻¹]
D_{AB}	Coefficiente de difusividade molecular	[cm ² .s ⁻¹]
d_b	Tamanho da partícula	[cm]
D_{ax}	Dispersão axial do leito	[cm ² .min ⁻¹]
D_K	Coefficiente de difusão de Knudsen	[m ² .s ⁻¹]
D_p	Coefficiente de difusão no poro	[cm ² .s ⁻¹]
d_p	Diâmetro médio do poro	[nm]
D_s	Coefficiente de difusão superficial	[cm ² .s ⁻¹]
$E(\%)$	Eficiência de dessorção	[%]
$f(r)$	Função normalizada da distribuição do volume do poro	[adimensional]
k_1	Constante da taxa de adsorção da pseudo-primeira ordem	[min ⁻¹]
k_2	Constante da taxa de adsorção da pseudo-segunda ordem	[g.mg ⁻¹ .min ⁻¹]
k_{BA}	Constante do modelo cinético de Bohart-Adams	[mL.mg ⁻¹ .min ⁻¹]

K_e^0	Constante de equilíbrio termodinâmico	[adimensional]
k_F	Coefficiente de transferência de massa externa	[cm.s ⁻¹]
K_F	Constante de adsorção de equilíbrio Freundlich	[mg.g ⁻¹ .(L.mg ⁻¹) ^{1/n}]
K_L	Constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir	[L.mg ⁻¹]
K_S	Constante de adsorção de equilíbrio de Sips	[L.mg ⁻¹]
K_T	Constante de equilíbrio do modelo que melhor ajustou aos dados experimentais na temperatura T	[L.mg ⁻¹]
k_{Th}	Constante cinética de Thomas	[mL.mg ⁻¹ .min ⁻¹]
k_{YN}	Constante cinética de Yoon-Nelson	[min ⁻¹]
l	Comprimento de aresta	[cm]
m	Massa de adsorvente	[g]
M	Massa molar do íon metálico	[g.mol ⁻¹]
M_A	Massa molar do adsorvato	[g.mol ⁻¹]
m_{ad}	Massa de adsorvente utilizada na adsorção	[g]
M_B	Massa molar da água	[g.mol ⁻¹]
m_{des}	Massa de adsorvente utilizada na dessorção	[g]
N	Número de experimentos	[adimensional]
$N _z$	Fluxo molar que entra no VC na fase líquida	[mol.cm ⁻² .min ⁻¹]
$N _{z+dz}$	Fluxo molar que sai do VC na fase líquida	[mol.cm ⁻² .min ⁻¹]
N_b	Concentração do titulante padronizado	[mol.L ⁻¹]
n_F	Constante do modelo de Freundlich	[adimensional]
n_S	Constante do modelo de Sips	[adimensional]
p	Número de parâmetros do modelo	[adimensional]
pH _{PCZ}	pH do ponto de carga zero	[adimensional]
q	Capacidade adsortiva	[mg.g ⁻¹]
Q	Vazão	[mL.min ⁻¹]
q_{bin}	Capacidade de adsorção de um íon no sistema binário	[mg.g ⁻¹]
q_e	Capacidade adsortiva no equilíbrio	[mg.g ⁻¹]
$q_{e,i}$	Capacidade adsortiva do componente i no equilíbrio	[mg.g ⁻¹]

$q_{e,i}^{cal}$	Capacidade adsortiva calculada	[mg.g ⁻¹]
$q_{e,i}^{exp}$	Capacidade adsortiva experimental	[mg.g ⁻¹]
q_m	Capacidade máxima adsortiva	[mg.g ⁻¹]
$q_{máx}$	Capacidade adsortiva máxima de Langmuir estendido	[mg.g ⁻¹]
q_{mono}	Capacidade de adsorção do íon no sistema monocomponente	[mg.g ⁻¹]
q_t	Capacidade adsortiva no tempo t	[mg.g ⁻¹]
r	Distância dentro da partícula	[cm]
R	Constante universal dos gases	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
R^2	Coefficiente de regressão linear	[adimensional]
r_a	Raio do adsorvente	[cm]
R_L	Fator de separação	[adimensional]
\bar{r}_p	Valor médio do raio dos poros	[cm]
S	Área de superfície externa por massa de adsorvente	[cm ² .g ⁻¹]
S_a	Área de superfície específica	[cm ² .g ⁻¹]
S^{BET}	Área superficial do método BET	[m ² .g ⁻¹]
t	Tempo	[min]
T	Temperatura	[K]
t^*	Tempo de exaustão	[min]
t_b	Tempo de ruptura	[min]
V	Volume de solução	[L]
V_A	Volume molar do adsorvato na temperatura normal de ebulição	[cm ³ .mol ⁻¹]
V_{ad}	Volume da solução metálica utilizado na adsorção	[mL]
V_{al}	Volume da alíquota do filtrado tomado para a titulação	[mL]
V_{am}	Volume gasto do titulante nas amostras filtradas	[mL]
V_B	Volume gasto do titulante nas amostras em branco	[mL]
V_{des}	Volume de eluente utilizado na dessorção	[mL]
V_p	Volume de poros	[cm ³ .g ⁻¹]
V_T	Volume do reagente	[mL]

v_z	Velocidade intersticial do fluido na direção z	[cm.s ⁻¹]
X_{grupos}	Quantificação dos grupos funcionais do adsorvente	[mmol.g ⁻¹]
γ	Coefficiente de atividade	[adimensional]
Z	Comprimento do leito	[cm]
%R	Percentual de remoção	[%]
ΔG^0	Varição da energia livre de Gibb's	[kJ.mol ⁻¹]
ΔH^0	Varição da entalpia	[kJ.mol ⁻¹]
ΔS^0	Varição da entropia	[kJ.mol ⁻¹]
ΔV	Volume do elemento infinitesimal	[cm ³]
ε_p	Porosidade do material	[adimensional]
η_i	Coefficiente de interação do modelo de Langmuir modificado	[adimensional]
η_B	Viscosidade da água	[cP]
ρ_p	Densidade aparente do sólido	[g.cm ⁻³]
ρ_s	Densidade específica do sólido	[g.cm ⁻³]
τ	Fator de tortuosidade dos poros do adsorvente	[adimensional]
φ	Parâmetro de associação do solvente	[adimensional]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	27
2.2	METAIS PESADOS.....	28
2.2.1	Cádmio	30
2.2.2	Cobalto	31
2.3	MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO.....	33
2.4	ADSORÇÃO.....	35
2.5	ADSORVENTE.....	36
2.5.1	Biomassa como adsorvente	37
2.5.1.1	<i>Modificação em biomassas</i>	40
2.5.2	Caracterização do adsorvente	42
2.6	PROCESSO ADSORTIVO.....	47
2.6.1	Cinética de adsorção	47
2.6.1.1	<i>Modelos cinéticos de adsorção baseados na cinética de reação química</i>	48
2.6.1.2	<i>Modelo difusionais</i>	50
2.6.2	Equilíbrio de adsorção	55
2.6.2.1	<i>Modelo de Langmuir</i>	58
2.6.2.2	<i>Modelo de Freundlich</i>	59
2.6.2.3	<i>Modelo de Sips</i>	59
2.6.3	Equilíbrio de adsorção para sistemas multicomponentes	60
2.7	TERMODINÂMICA DO PROCESSO ADSORTIVO.....	62
2.8	PROCESSO ADSORTIVO EM LEITO FIXO.....	64
2.8.1	Desenvolvimento de modelo matemático de processo adsortivo contínuo	66
2.9	PROCESSO DE DESSORÇÃO.....	71
3	METODOLOGIA	74
3.1	SOLUÇÕES DE TRABALHO.....	74
3.2	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	74
3.2.1	Modificação química	76
3.2.2	Carbonização	76
3.3	TESTE PRELIMINAR DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO.....	77
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	77

3.4.3	Análise termogravimétrica.....	78
3.4.1	Adsorção/dessorção de nitrogênio.....	78
3.4.2	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	78
3.4.4	Titulação de Boehm.....	79
3.4.5	Determinação do pH do ponto de carga zero.....	79
3.5	INFLUÊNCIA DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO.....	80
3.6	INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MASSA DO ADSORVENTE POR VOLUME DA SOLUÇÃO.....	80
3.7	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO.....	81
3.8	AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO.....	81
3.9	EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO.....	82
3.10	TERMODINÂMICA DO PROCESSO ADSORTIVO.....	82
3.11	EQUILÍBRIO ADSORTIVO EM SISTEMA BINÁRIO E BANHO FINITO.....	82
3.12	DESSORÇÃO EM BANHO FINITO.....	84
3.13	ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO.....	84
3.13.1	Modelagem matemática do processo contínuo.....	86
3.13.2	Estudo da dessorção em leito fixo.....	87
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
4.1	TESTE PRELIMINAR DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO.....	88
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	91
4.2.1	Análise termogravimétrica.....	91
4.2.2	Análise de adsorção/dessorção de nitrogênio.....	92
4.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	95
4.2.4	Titulação de Boehm.....	98
4.2.5	pH do ponto de carga zero.....	99
4.3	INFLUÊNCIA DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO.....	100
4.4	INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MASSA DO ADSORVENTE E VOLUME DA SOLUÇÃO.....	103
4.5	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO.....	105
4.6	EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO.....	106
4.7	AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO.....	109

4.7.1	Modelo de volume do poro e difusão superficial.....	111
4.7.1.1	<i>Coeficiente de transferência de massa externa.....</i>	111
4.7.1.2	<i>Coeficientes de difusividade.....</i>	112
4.7.1.3	<i>Ajuste do modelo difusivo aos dados experimentais.....</i>	113
4.8	TERMODINÂMICA DO PROCESSO ADSORTIVO.....	117
4.9	EQUILÍBRIO ADSORTIVO EM SISTEMA BINÁRIO E BANHO FINITO.....	120
4.10	DESSORÇÃO EM BANHO FINITO.....	123
4.11	ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO.....	124
4.11.1	Estudo dessortivo em leito fixo.....	130
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	133
5.1	CONCLUSÕES.....	133
5.2	PERSPECTIVAS.....	134
	REFERÊNCIAS.....	135
	APÊNDICE A - RESULTADOS OBTIDOS PELO AJUSTE DO MODELO PVSDM AOS DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO Cd(II) ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$) PELO MCRC.....	155
	APÊNDICE B - RESULTADOS OBTIDOS PELO AJUSTE DO MODELO PVSDM AOS DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO Cd(II) ($C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$) PELO MCRC.....	156
	APÊNDICE C - RESULTADOS OBTIDOS PELO AJUSTE DO MODELO PVSDM AOS DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO Co(II) ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$) PELO MCRC.....	157
	APÊNDICE D - RESULTADOS OBTIDOS PELO AJUSTE DO MODELO PVSDM AOS DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO Co(II) ($C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$) PELO MCRC.....	158

1 INTRODUÇÃO

Na indústria, existem muitos setores que consomem grandes volumes de água, tais como têxtil, papel e celulose, impressão, petróleo, pesticidas, tintas, solventes, farmacêutico, produtos químicos e revestimento metálicos (BARROS; CARVALHO; RIBEIRO, 2017). De acordo com Kebede *et al.* (2018), processos industriais que utilizam grandes demandas de água contribuem de forma significativa com a contaminação dos corpos hídricos. Isto deve-se ao fato de que, pois grande parte deste volume, ao final dos processos, passa a conter elevados teores de compostos orgânicos e metais tóxicos, que nem sempre são removidos nos sistemas de tratamento de efluentes.

Segundo Kobyá *et al.* (2017), a atividade de revestimentos metálicos é um dos principais processos químicos que geram grandes quantidades de águas residuárias. Dentre os possíveis poluentes nestes efluentes, o cádmio (Cd) e o cobalto (Co) se destacam ao apresentar efeitos tóxicos e bioacumulativos. Quando descartados sem o devido tratamento pode haver ocorrência da contaminação de seres vivos que tende a ocasionar perturbação no funcionamento de órgãos vitais como fígado, rins e pulmões, podendo também causar degradação óssea, câncer e hipertensão (BASU; GUHA; RAY, 2017; SALETNIK *et al.* 2017). Por estas razões, diversos países, por meio de legislações de controle da poluição, aplicam normas regulamentadoras para o descarte de efluentes contendo metais pesados (CAROLIN *et al.* 2017).

Com o intuito de atender aos padrões estabelecidos por lei e de garantir a segurança ambiental e humana, foram desenvolvidos vários métodos de tratamento de efluentes contaminados por metais tóxicos. Os principais tipos de tecnologias empregadas na remoção desses metais em efluentes são: coagulação/floculação (HUANG *et al.* 2016; MARTÍNEZ-QUIROZ *et al.* 2018); troca iônica (LALMI *et al.* 2018); tratamentos eletroquímicos (XU *et al.* 2018); flotação (TASEIDIFAR *et al.* 2017); filtração por membrana (ALMASIAN *et al.* 2018); precipitação química (LEE *et al.* 2018) e adsorção (ARAÚJO *et al.* 2018; KUNCORO *et al.* 2018; LOGANATHAN *et al.* 2018; MAITY; RAY, 2018). Cada processo apresenta vantagens e desvantagens ao serem considerados fatores como: eficiência, segurança, simplicidade do método, formação de precipitado, custos de montagem e operacionais, espaço físico e impacto causado ao meio receptor (FARNANE *et al.* 2017).

De acordo com Okoye, Ejikeme e Onukwuli (2010), dentre os métodos utilizados, a adsorção é um dos mais seguro e eficaz para a remoção de metais em concentrações de até 100 mg.L⁻¹. Carolin *et al.* (2017) ratificaram esta afirmação, ao realizarem um levantamento bibliográfico sobre as diferentes técnicas mencionadas, concluindo que o processo de adsorção

se tornou uma alternativa para complementar as técnicas de tratamentos convencionais na remoção de metais pesados.

Segundo De Gisi *et al.* (2016), Doke e Khan (2017) e Ben-Ali *et al.* (2017), a utilização de adsorventes como carvões ativados comerciais, no processo de adsorção, é uma das formas mais empregadas para uma eficiente remoção de contaminantes em meio aquoso. Porém, apesar da eficiência e disponibilidade no mercado, esses adsorventes podem possuir custos elevados, o que inviabilizaria a utilização em grande escala, principalmente se tratando na aplicabilidade no tratamento de efluentes industriais.

Baseado nestas desvantagens e mediante o fato de ainda existir uma grande geração de resíduos que não possuem utilidade no mercado, a produção de adsorventes provindos de biomassas tem se destacado. Encontram-se na literatura estudos de adsorção de metais pesados utilizando folhas de girassol (BENAISSA; ELOUCHDI, 2007), cascas de castanha de caju (KUMAR *et al.* 2011), palhas de cevada (PEHLIVAN; ALTUN; PARLAYICI, 2012), grama de jardim (HOSSAIN *et al.* 2012), restos de cebolas e alhos (NEGI *et al.* 2012), cascas de laranja (ROMERO-CANO; GONZALEZ-GUTIERREZ; BALDENEGRO-PEREZ, 2016), cascas de romã (BEN-ALI *et al.* 2017), cascas de lichia e cascas de banana (CHEN *et al.* 2018b), resíduo de chicória (JOKAR *et al.* 2019).

Contudo, é comum perceber que estes tipos de adsorventes, em sua forma *in natura*, se caracterizam por apresentarem valores de capacidades de adsorção significativamente inferiores quando comparados àqueles utilizados em processos convencionas de remoção de metais (CERINO-CÓRDOVA *et al.* 2013). A fim de reduzir essas limitações, avaliações de metodologias de modificações (químicas ou físicas) adequadas a cada material se fazem necessárias, visando proporcionar alterações que favoreçam o processo adsortivo (BHATNAGAR *et al.* 2013).

Além da natureza do adsorvente, o processo de adsorção de metais em sistema monocomponente sofre influência de condições operacionais como pH inicial da solução, velocidade de agitação, relação massa de adsorvente por volume de solução de adsorvato, entre outras, que devem ser avaliadas. De forma semelhante, estudos cinéticos e de equilíbrio devem ser verificados em busca de informações sobre os mecanismos que podem ocorrer no processo. Para isto, a utilização de modelos fenomenológicos é indicada, pois, estes consideram parâmetros importantes, como coeficientes de difusão e de transferência de massa (SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017a).

Apesar de importantes, estudos adsortivos em sistemas monocomponentes não são suficientes para quantificar capacidades de remoção em um efluente real, haja visto que a

presença conjunta de outros íons pode interferir diretamente nestes valores (NERIS *et al.* 2019). Assim, a realização de estudos em sistemas bicomponentes se torna relevante, fornecendo mais informações, por meio de avaliações das variações de comportamento do sistema quando submetido a novas interações.

Em conjunto com estudos binários, a avaliação do processo em sistema contínuo operado em coluna de leito fixo, possibilita a estimativa de parâmetros de operação como vazão e altura do leito. Esses dados permitem a ampliação das operações de adsorção pelo aumento da escala, visando a obtenção de efluentes dentro dos padrões estabelecidos, para um determinado tempo de operação (PICCIN *et al.* 2017).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização de resíduos agroindustriais como adsorvente na remoção de íons cádmio (Cd(II)) e cobalto (Co(II)) de soluções aquosas em sistemas monocomponente e binário. Visando atender o objetivo geral, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Preparar adsorventes a partir de resíduos agroindustriais (cascas de abacaxi, cascas/sementes de goiaba, sabugos de milho cru e cozido em água e sal);
- Identificar através de teste preliminar em banho finito em sistema monocomponente o adsorvente dentre os preparados (*in natura*, após tratamento ácido, básico ou carbonização) que obtiveram maior capacidade adsortiva para os íons em estudo;
- Caracterizar o material precursor do adsorvente selecionado pelas técnicas TG, BET, FT-IR, e pelo método de pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ});
- Caracterizar o adsorvente selecionado pelas técnicas BET, FT-IR, e pelos métodos de Titulação de Boehm e pH_{PCZ}. Após adsorção dos metais, pela técnica de FT-IR;
- Avaliar as principais condições operacionais do processo adsortivo por meio de estudos da influência do pH inicial da solução, da relação massa do adsorvente/volume de solução e da velocidade de agitação;
- Estudar a remoção do Cd(II) e Co(II) de soluções aquosas em banho finito e sistema monocomponente, através da avaliação do processo cinético e do equilíbrio, com aplicação dos respectivos modelos;
- Realizar estudo para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos;

- Analisar os efeitos de interação dos metais no processo adsortivo em banho finito, através do estudo de equilíbrio em sistema binário (Cd(II) + Co(II));
- Realizar um estudo dessortivo em batelada, a fim de selecionar o eluente e sua concentração;
- Avaliar o processo adsortivo em sistema binário no reator de leito fixo com ajuste de modelo fenomenológico;
- Realizar estudos de ciclos de adsorção/dessorção em reator de leito fixo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo estão apresentadas as fundamentações necessárias para a realização da presente tese, com fundamentos sobre efluentes industriais, metais pesados e os principais métodos utilizados em sua remoção. Além disto, estão descritos os principais conceitos sobre adsorção e adsorventes, processos adsortivos em banho finito e em coluna de leito fixo.

2.1 EFLUENTES INDUSTRIAIS

Efluentes ou despejos industriais são correntes líquidas, de composição variada, provenientes de diversos tipos de processos industriais. Neste contexto, indústrias de mesmo tipo e natureza produzem resíduos distintos, pois as características físicas e químicas destes despejos variam diretamente em função dos processos produtivos aos quais foram submetidos, bem como da origem das matérias-primas e insumos utilizados (ASUQUO *et al.* 2017). Dentre as principais substâncias encontradas na maioria dos efluentes industriais, estão os compostos fenólicos, metais, corantes, pesticidas, ânions inorgânicos, produtos farmacêuticos, hidrocarbonetos e microrganismos patogênicos (TAN; HAMEED, 2017).

Devido a periculosidade de alguns destes compostos, antes dos descartes em corpo receptor, os efluentes necessitam ser tratados aos níveis estabelecidos por lei, a fim de estarem em conformidade com padrões de lançamento e de qualidade ambiental. Tal procedimento visa à preservação do meio ambiente, além de garantir a manutenção da integridade das águas receptoras que se destinam principalmente ao abastecimento de água (CAROLIN *et al.* 2017; GWENZI *et al.* 2017).

O Ministério do Meio Ambiente (MMA), através da Resolução N° 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabeleceu normas de lançamento de efluentes nos corpos hídricos brasileiros. Este enquadramento tem por objetivo estabelecer metas de qualidade do efluente que, independente da fonte geradora, deve dispor de tratamentos para garantir conformidade, assegurando desta forma a integridade do ecossistema do corpo receptor (BRASIL, 2011). Dentre os diversos parâmetros estabelecidos, esta Resolução padroniza a concentração máxima permitida de lançamento de compostos inorgânicos, que em sua maioria, consiste em metais pesados.

2.2 METAIS PESADOS

O termo metais pesados é de definição ambígua, mas vem sendo frequentemente utilizado na literatura científica como referência a um grupo de elementos amplamente associados à poluição ambiental (DUFFUS, 2002; DÍAZ, 2013). Conceitualmente, são definidos como elementos que possuem massa atômica superior à de referência (sódio 23 g.mol^{-1}) e densidade específica acima de 5 g.cm^{-3} . Essa definição é abrangente e inclui ametais ou semimetais, como o arsênio e selênio (BENNET, 1986; SRIVASTAVA; MAJUMDER, 2008).

Alguns metais como cobre, zinco, manganês, cobalto, molibdênio e selênio são essenciais aos seres vivos em concentrações adequadas, enquanto outros como o chumbo, cádmio, mercúrio, arsênio, titânio e urânio, além de não serem essenciais, são considerados tóxicos, a depender da concentração (CAROLIN *et al.* 2017; HAJAHMADI *et al.* 2015; VIJAYARAGHAVAN; BALASUBRAMANIAN, 2015). Ao contrário de algumas substâncias orgânicas, os metais pesados não são metabolicamente degradáveis, razão pela qual são acumulados nos tecidos dos seres vivos, causando problemas metabólicos graves ou mesmo a morte (ATSDR, 2012; CALUGARU *et al.* 2018).

Os sintomas e o quadro clínico ocasionados pela intoxicação por metais têm características bem específicas, sendo sua forma mais devastadora aquela que causa doenças graves ou letais. Nos seres vivos, os dois principais mecanismos de atuação dos metais pesados são na formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que podem afetar o funcionamento do organismo; e a combinação dos metais com as membranas celulares, que em alguns casos mais extremos, impedem completamente o transporte de substâncias essenciais como os íons sódio(I) e potássio(I) (GAUTAM *et al.* 2014; VAFAJOO *et al.* 2018).

A contaminação de mananciais com íons de metais pesados pode ocorrer naturalmente através do intemperismo das rochas. Porém, a forma mais comum se dá por meio de ações humanas, principalmente devido às atividades industriais (ARAÚJO *et al.* 2018).

O descarte acidental ou tratamento inadequado destes efluentes são considerados os principais fatores que têm como resultado a poluição de águas superficiais e subterrâneas, afetando a vida humana e a qualidade dos ecossistemas (SHAHEEN *et al.* 2018). Estão apresentados no Quadro 1 exemplos de atividades industriais e os metais correspondentes, que podem vir a ser lançados no meio ambiente, caso não ocorra um tratamento eficaz.

Quadro 1 - Atividades industriais e os respectivos metais que podem estar presentes em seus efluentes.

Indústria	Metais que podem estar presentes nos efluentes
Revestimento metálico	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn
Galvanoplastia	Cr, Ni, Zn e Cu
Baterias	Pb, Sb, Zn, Cd, Co, Ni, Hg e Mn
Tintas e pigmentos	Pb, Cr, As, Ti, Ba e Zn
Lixiviação de aterro	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr e Hg
Eletrônicos	Pb, Cd, Co, Hg, Pt, Au, Cr, As, Ni e Mn
Mineração	Cd, Co, Cu, Ni, Cr, Zn e As
Fertilizantes	Cd, Cr, Mo, Pb, U, V e Zn
Agropecuária (Esterco e lodo de esgoto)	Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, As e Hg
Ligas e aços especializados	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, U e Zn
Papel e celulose	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Fe e Mn

Fonte: Adaptado de Gautam *et al.* (2014), Kobya *et al.* (2017), Tanong *et al.* (2017) e Vafajoo *et al.* (2018).

Dentre as diferentes indústrias descritas no Quadro 1 a metalização (revestimento metálico), conjuntamente com o ramo de baterias e eletrônicos, são as principais atividades que, como resultados de seus diversos processos químicos, tem águas residuais com metais tóxicos. Dentre os metais que fazem parte dos resíduos gerados, pode-se destacar o cádmio e cobalto, principalmente, devido à presença frequente e periculosidade do primeiro e à escassez e alto valor agregado do segundo.

O cádmio, é um dos principais agentes de intoxicação por íons metálicos aos seres humanos pois, como mostrado no Quadro 1, podendo ser encontrado em efluentes de diversos processos industriais. Assim, sua frequente aplicação, conjuntamente com as más práticas ambientais de algumas indústrias, pode levar à introdução deste contaminante na cadeia alimentar em níveis ampliados, devido à sua bioacumulação. A importância deste problema levou à inclusão do cádmio como um dos poluentes prioritários que deve ser eliminado dos efluentes a serem descartados e das águas, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US/EPA) (ASUQUO; MARTIN, 2016).

A US/EPA adotou padrões rígidos de controle para a presença de Cd(II) em efluentes industriais, limitando seu lançamento a $0,058 \text{ mg.L}^{-1}$ (US/EPA, 2001). Já no Brasil, a Resolução Nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 13 de maio de 2011 estabeleceu que para o cádmio total, a concentração máxima permitida para lançamento de efluente em corpo receptor é de $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

O cobalto, por sua vez, tem sofrido um aumento significativo em sua demanda global, consequência do uso crescente em indústrias automobilísticas ou na produção de eletrônicos. Este fator tem ocasionado alerta com relação a possível insuficiência de suas fontes atuais. Portanto, esse desequilíbrio entre oferta e demanda evidencia a necessidade da utilização de métodos de recuperação e reciclagem deste metal (WOLLSCHLAEGGER, 2017).

Apesar de não constar na Resolução N° 430/2011 do CONAMA, percebe-se a necessidade de uma revisão para inclusão de limites do cobalto em efluentes líquidos a serem lançados em águas superficiais. Alguns estados já possuem legislações que estabelecem esse valor máximo como, por exemplo, o Rio Grande do Sul, que através da Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA/RS) N° 355/2017, que estabeleceu o limite de concentração de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (RIO GRANDE DO SUL, 2017). No contexto internacional, a US/EPA é ainda mais rígida e estabeleceu um limite de $0,115 \text{ mg.L}^{-1}$, para este íon metálico, em efluentes industriais após tratamentos (US/EPA, 2001).

2.2.1 Cádmi

O cádmio é um metal de transição do grupo 12 (IIB) na classificação periódica, é maleável, dúctil, apresenta cor branca argentada e possui resistência química e mecânica (CARDOSO; CHASIN, 2001; LEE, 2003). Sua ocorrência na crosta terrestre é entre 0,1 a $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ e está comumente associada com minérios de zinco, chumbo ou cobre. Na natureza, o cádmio existe em apenas um estado de oxidação (+2) e não sofre reações de óxido-redução (ATSDR, 2012).

A principal aplicação do cádmio consiste na eletrodeposição de uma película protetora em torno de diversos objetos, aumentando a sua resistência à corrosão atmosférica. É também muito utilizado na fabricação de pilhas e baterias de níquel-cádmio, com uma vida útil superior às tradicionais (PINTO-COELHO, 2009). As principais ligas de cádmio são feitas com prata e outros metais como o cobre ou o zinco. Estas ligas são usadas em trabalhos de soldagem, em condutores elétricos e em joalheria (CAPELETTI, 2008).

Na indústria eletrônica, o cádmio é utilizado na deposição de camadas de filmes finos, proporcionando propriedades condutivas que permitem que certos objetos sejam utilizados na construção de células solares (MORALES, 2011). Além disso, é empregado na produção de pigmentos para tintas, esmaltes e matérias plásticas (NAJA; MURPHY; VOLESKY, 2010).

O cádmio é um metal tóxico, apresentando efeito cumulativo nos organismos aquáticos e não-aquáticos, com tempo de meia-vida da ordem de 10 anos, permitindo sua integração às cadeias alimentares (MARDER, 2002; ATSDR, 2012). Conseqüentemente, a alimentação se torna a principal fonte de contaminação por cádmio, decorrente do uso de águas contaminadas na irrigação, do cultivo em solo contendo o metal ou através de animais contaminados (ASPÉ; ROECKEL; FERNÁNDEZ, 2012; ATSDR, 2012; DEL RIO, 2004).

Um exemplo clássico de contaminação devido à alta concentração de cádmio em drenagem de minas (principalmente de zinco e chumbo) ocorreu no Japão junto ao Rio Jintsu, no período pós-guerra, com a intoxicação de centenas de pessoas. Os principais atingidos foram plantadores de arroz e pescadores, pelo acúmulo desse metal no solo e na água. A doença foi denominada *itai-itai* (que significa dói-dói) por ocasionar dores por fraturas inexplicáveis dos ossos (CAROLIN *et al.* 2017). Verificou-se então, que a intoxicação por cádmio afeta a distribuição do cálcio, ocasionando alteração metabólica nos ossos tornando-os frágeis, osteoporóticos, com tendências às fraturas inexplicáveis e consolidações irregulares (MAINIER; SANTOS, 2006).

Quando assimilado, o cádmio também pode se distribuir em todo o organismo, porém, a principal acumulação se dá primeiramente no fígado e nos rins, órgãos onde o metal se liga a metalotioneínas (uma proteína de baixo peso molecular). Esse acúmulo ocasiona a diminuição na taxa de filtração, gerando assim um aumento significativo no número de mortes por doença renal (ATSDR, 2012; KLEINÜBING, 2006).

Devido à diversas unidades industriais utilizarem o cádmio em seus processos, sua presença no meio ambiente é comum (COSTA-BÖDDEKER *et al.* 2017; PAUL, 2017; WANG *et al.* 2013; ZHANG *et al.* 2015). Assim, para evitar impactos ecológicos, econômicos, ou mesmo de saúde pública, o tratamento de efluentes na fonte é essencial para qualquer indústria (NAG *et al.* 2018).

2.2.2 Cobalto

O cobalto geralmente se apresenta na sua forma metálica (Co^0) e nos estados de valência Co(II) e Co(III) , sendo a forma reduzida a mais estável. Compostos contendo os estados de oxidação -1, +1, +4 e +5 são incomuns (COTTON *et al.* 1999). Sua ocorrência na crosta terrestre, em média, é de 0,001 a 0,002%, geralmente encontrado em associações com níquel, prata, chumbo, cobre e minérios de ferro, ou também, na forma de minérios com oxigênio, enxofre e arsênio. Os principais minérios do cobalto são a cobaltita (CoAsS), linnaeite (Co_3S_4),

carrolite (CuCo_2S_4), esmaltita (CoAs_2) e eritrita ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (ATSDR, 2004; O'NEIL, 2013).

O cobalto é bastante utilizado em revestimentos metálicos. Geralmente, é misturado com alumínio, níquel e outros metais para formar ligas mais resistentes ao desgaste e à corrosão. Essas ligas são utilizadas em uma série de aplicações militares e industriais e, por apresentarem grande resistência mesmo em aplicações extremas de temperatura e pressão, são muito empregadas em turbinas a gás e em motores de aeronaves (ATSDR, 2004). Algumas ligas de cobalto são utilizadas como biomateriais, por exemplo, em articulações do quadril, joelhos e dentes (SMITH; HASHEMI, 2013). Os compostos de cobalto também são utilizados como pigmentos em vidro, cerâmica, e tintas, como catalisadores na indústria do petróleo e na fabricação de baterias (ATSDR, 2004; SRIVASTAVA; SHARMA; SILLANPÄÄ, 2015).

Para os seres humanos, o cobalto é considerado um elemento essencial e sua carência pode causar anemia. Ele faz parte da constituição da vitamina B12 (ATSDR, 2004; BARBOZA, 2014). Porém, a exposição ocupacional deste metal por inalação gera graves efeitos respiratórios, incluindo a diminuição da função pulmonar, asma, doença intersticial pulmonar, enfisema e fibrose pulmonar, além de outros problemas de saúde como efeitos sobre a tireoide e dermatites alérgicas (AL-SHAHRANI, 2014; VAFAJOO *et al.* 2018).

Quanto à sua exposição via oral, pode-se verificar graves efeitos sobre o sistema cardiovascular, incluindo cardiomiopatia, pressão arterial baixa, assim como efeitos gastrointestinais (diarreia, náuseas, vômitos) e de necrose hepática. Estudos disponíveis sobre os efeitos cancerígenos do cobalto em seres humanos expostos de forma ocupacional relatam tanto resultados positivos como negativos. Contudo, a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) classificou o cobalto e seus compostos como substâncias potencialmente cancerígenas para os seres humanos (ATSDR, 2004; VAFAJOO *et al.* 2018).

A presença de cobalto no meio ambiente foi relatada por Xu *et al.* (2015) que realizaram um trabalho de investigação da presença de metais pesados contidos em sedimentos de manguezais na cidade de Shenzhen, na China. Os autores afirmam que a contaminação neste manguezal é caracterizada pela presença dominante de tungstênio e cobalto.

Paul (2017) fez um levantamento bibliográfico sobre a poluição por metais pesados no rio Ganges, na Índia. Por meio dos resultados reportados, o autor afirmou que os níveis de vários metais presentes na água e nos sedimentos do rio estão muito acima das concentrações aceitáveis da legislação local, dentre eles, o cobalto.

Da mesma forma, Ullah, Muhammad e Jadoon (2019) investigaram a contaminação e a proveniência de metais pesados em águas e sedimentos dos vales de Zhob e Loralai, na faixa sulista de Sulaiman, na província de Baluchistan, no Paquistão. Com base nos resultados obtidos, os autores relataram que as concentrações de alguns metais ultrapassaram as diretrizes de água potável da organização mundial de saúde (OMS). Para o cobalto, este valor chegou a 57%. Estes trabalhos ratificam a importância do desenvolvimento de tecnologias de remoção deste metal de efluentes antes do seu descarte em corpos d'água.

Além da necessidade da remoção de cobalto do meio ambiente por ocasionar danos à biota aquática e à saúde humana, sua recuperação em correntes líquidas e posterior reciclagem são importantes também por este ser considerado um elemento raro e escasso. Com o aumento da variedade de aplicações deste metal, principalmente no setor de eletrônicos, sua produção tem se tornado insuficiente frente a demanda. Isto rem elevado significativamente o custo, cujo preço aproximado por tonelada era de US\$ 64.000,00 em 2018 (LME, 2018). O estudo realizado por Campbell (2019) é ainda mais categórico ao afirmar que existe um alto risco no fornecimento de cobalto, pois as previsões na demanda aumentaram ainda mais drasticamente pela produção em massa de veículos elétricos. Isto porque o cobalto é um elemento necessário nas baterias de íons de lítio usadas para alimentar esse tipo de veículos.

Deste modo, o desenvolvimento de metodologias para a recuperação de cobalto a partir de meios aquosos se torna cada vez mais necessário pelos pontos de vista ambiental, industrial e econômico (FRANCO *et al.* 2017).

2.3 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLUÇÃO

A eliminação de metais pesados presentes nas águas residuais é controlada e fiscalizada por órgãos de controle ambiental, utilizando-se de limites máximos de concentração para lançamento. Para que estes padrões de emissões sejam estabelecidos e, conseqüentemente, a segurança ambiental seja também garantida, pesquisas utilizando diferentes métodos de tratamentos para a remoção de metais vêm sendo realizadas (CAROLIN *et al.* 2017).

Cada tecnologia desenvolvida possui vantagens e desvantagens que influenciam na escolha do método mais adequado para cada uma das diferentes realidades industriais. Os principais métodos de tratamento para a remoção de metais pesados e suas respectivas vantagens e desvantagens estão descritos no Quadro 2.

Quadro 2 - Comparação de vantagens e desvantagens das principais técnicas de tratamento na remoção de metais pesados de águas residuais.

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Coagulação	Custo-benefício, qualidade da água de saída.	Geração de lodo, alta utilização de produtos químicos.
Filtração por membrana	Alta remoção de metais pesados, requer pouco espaço.	Técnica cara, incrustação da membrana, complexidade no processo.
Adsorção	Fácil operação, menor produção de lodo, utilização de adsorventes de baixo custo, possibilidade de recuperação do adsorvente e do adsorvato.	Quando a recuperação do adsorvente/adsorvato não é realizada, é gerado um resíduo que deve ser destinado.
Tratamentos eletroquímicos	Eficiência na remoção de importantes íons metálicos, pouca utilização de produtos químicos.	Requer alto investimento inicial e fornecimento elétrico.
Eletrodialise	Alta segregação de metais.	Entupimento e perdas de carga.
Troca iônica	Alta regeneração dos componentes.	Remoção limitada a alguns íons metálicos, alto custo de operação.

Fonte: Adaptado de Carolin *et al.* (2017).

Observa-se pelo Quadro 2 que ainda existem muitas limitações na maioria dos métodos utilizados, seja pelo gasto operacional com equipamentos, manutenção e demanda de reagentes, quanto pela formação de lodo com alta concentração metálica. Além do que, a complexidade dos contaminantes presentes nos efluentes de algumas indústrias diminui a eficiência dos tratamentos convencionais, o que também os tornaria relativamente mais caros. Isto porque o efluente tratado seria de menor qualidade para um mesmo custo de processo (PRABAKAR *et al.* 2018).

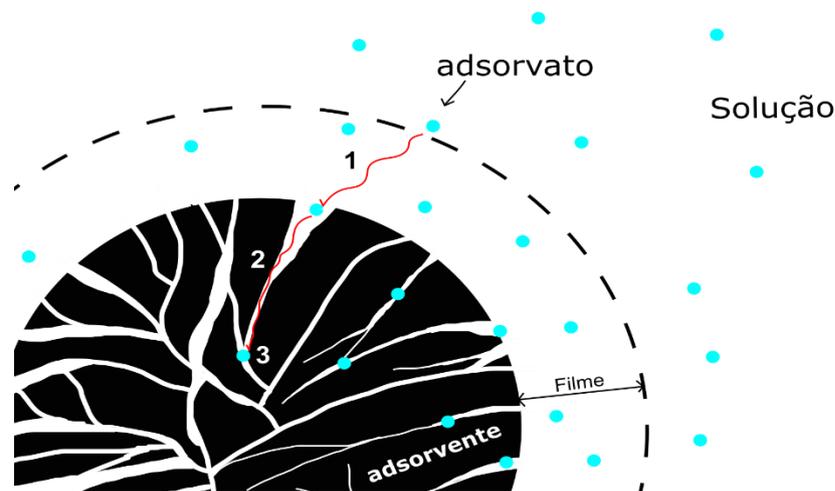
O fator econômico é um dos que mais influencia na escolha e implantação do tipo de tratamento a ser adotado pelas indústrias. Por isto, na prática, uma combinação de diferentes processos é, por vezes, indicada para atingir a qualidade do efluente desejada de maneira mais econômica (AHMARUZZAMAN, 2009).

Dentre as técnicas citadas no Quadro 2, a adsorção é considerada eficiente e pode ser econômica, quando comparada a outros métodos. Geralmente, pode ser aplicada como um processo terciário para atenuar e remediar a contaminação da água por metais pesados, através da redução de suas concentrações até os níveis aceitáveis. Além disto, esta técnica de separação possui condições operacionais simples, desempenho versátil, além de oferecer a possibilidade de regenerar e reutilizar o adsorvente e de recuperar os adsorvatos (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019).

2.4 ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno de transferência de massa que consiste na capacidade de certos sólidos (adsorvente) concentrarem em sua superfície determinadas substâncias presentes em soluções líquidas ou gasosas (adsorvato), o que permite separá-las dos demais componentes desse fluido. Este processo é realizado até que o equilíbrio seja estabelecido entre a quantidade da espécie presente em solução e no adsorvente (GOMIDE, 1988). As principais etapas que descrevem um processo de adsorção em fase líquida estão descritas na Figura 1.

Figura 1 – Etapas do processo de adsorção em fase líquida: (1) Transferência de massa externa; (2) Difusão intrapartícula (transferência de massa interna); (3) Adsorção no sítio ativo.



Fonte: Adaptado de Tan e Hameed (2017).

Observa-se na Figura 1 que o mecanismo de transferência de massa externo (etapa 1) é relativo ao movimento do adsorvato (moléculas/íons) pelo filme líquido, ou seja, ao deslocamento do adsorvato presente na solução (com concentração C_0) para a superfície externa da partícula adsorvente (com concentração $C_s(t)$). Esta etapa é governada pelo coeficiente de transferência de massa externa (k_f).

É possível também identificar pela Figura 1, que o mecanismo de difusão intrapartícula (etapa 2) é relativo ao movimento do adsorvato dentro da partícula do adsorvente. Esta etapa pode ocorrer por difusão compreendida no volume efetivo do poro, representada pelo coeficiente de difusão no poro (D_p), difusão na superfície do sólido, representada pelo coeficiente de difusão superficial (D_s) ou uma combinação de ambos mecanismos. Finalmente, a adsorção em sítios ativos (etapa 3) é relativa à interação do adsorvato com locais específicos do adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019; DOTTO *et al.* 2017).

Este processo de adsorção no sítio ativo, normalmente é controlado por forças de interações provenientes de afinidades entre o adsorvente e o adsorvato (FOUST *et al.* 1982). Quando a união entre o sólido adsorvente e o adsorvato envolve apenas forças de van der Waals, não havendo alteração química das moléculas adsorvidas, o calor de adsorção é pequeno e o processo é chamado de fisissorção ou adsorção física. Trata-se de um processo rápido e reversível, por decorrer da ação de forças de atração fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas. Já quando existe ligação química do adsorvato com os centros ativos da superfície do adsorvente, a adsorção apresenta características de uma reação química (alto calor de adsorção) sendo, portanto, o processo denominado de quimissorção ou adsorção química (FIGUEIREDO; ÓRFÃO, 2001; GOMIDE, 1988).

De forma geral, a adsorção é considerada um dos métodos mais eficientes para a remoção de metais pesados, em concentrações abaixo de 100 mg.L^{-1} , presentes em águas residuais. Seus resultados indicam grande potencial para aplicações práticas, o que se deve à facilidade de operação, possibilidade de reutilização do adsorvente e boa capacidade de remoção (MAJEDI; DAVAR; ABBASI, 2018).

Um fator importante para um processo efetivo de adsorção é a escolha de um material adsorvente adequado, que deve ter como característica principal, além da alta capacidade de remoção, um baixo custo.

2.5 ADSORVENTE

O adsorvente sólido é uma substância cuja superfície permite uma interação seletiva com o soluto. Como agente principal de um processo adsorvativo, sua seleção para uma determinada aplicação simboliza um dos fatores mais importantes (BHATNAGAR; MINOCHA; SILLANPÄÄ, 2010).

Em princípio, um adsorvente pode ser selecionado com base na capacidade de adsorção, em sua seletividade, regenerabilidade, compatibilidade com as condições de operação ou custo. Embora algumas destas informações possam ser encontradas na literatura, a obtenção por meio de experimentos, quando possível, permite uma seleção mais adequada ao objetivo que se deseja alcançar (TIEN, 2019).

Dentre as características de um material adsorvente, espera-se que este possua área superficial significativa, com um volume interno acessível aos componentes a serem adsorvidos. É também importante que possua boas propriedades mecânicas, como resistência,

e que suas propriedades químicas, como o grau de ionização da superfície, os tipos de grupos funcionais presentes e a forma com que essas propriedades mudam em contato com a solução, venham favorecer o processo de adsorção (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011).

Atualmente, os adsorventes mais utilizados em processos adsorptivos, de forma geral, são as aluminas ativadas, as sílicas ativadas, as peneiras moleculares (zeólitas), os adsorventes poliméricos e os carvões ativados (TIEN, 2019). Destes, os carvões ativados têm sido reconhecidos mundialmente como um dos mais antigos e amplamente utilizados, sendo frequentemente empregados nas indústrias de tratamento de água e efluente. São considerados versáteis para uma ampla gama de poluentes e comprovadamente úteis para a remoção de metais pesados (DANISH; AHMAD, 2018; FEBRIANTO *et al.* 2009).

No início do seu desenvolvimento, acreditava-se que o carvão mineral fosse uma fonte abundante de carbono. Assim, por muito tempo, ele foi considerado como o melhor material precursor de carvão ativado, possuindo grande área superficial. Entretanto, as minas de carvão são limitadas e não renováveis (DANISH; AHMAD, 2018).

Por este motivo, em contraste à tendência inicial do uso de materiais inorgânicos como adsorventes, o desenvolvimento de alternativas oriundas de elementos naturalmente disponíveis, abundantes e renováveis (biomassas) tornou-se uma alternativa (GUYO; MHONYERA; MOYO, 2015; HE; CHEN, 2014; SAHMOUNE, 2018; SHAO *et al.* 2014; SILVA; PIRES, 2014; WANG *et al.* 2018). Sua principal motivação se dá pela conveniente proposta de utilizar um resíduo para tratar outro resíduo.

2.5.1 Biomassa como adsorvente

Dentre os diversos materiais de origem biológica que podem ser utilizados para remoção de íons metálicos, destacam-se as biomassas como: os microrganismos (bactérias, microalgas e fungos), os vegetais macroscópicos (gramíneas, plantas aquáticas), partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente) e até mesmo subprodutos de origem de processamentos industriais (RAJPUT; CHEN, 2015).

As biomassas mais comuns, utilizadas para o processo de biossorção são biomateriais residuais ou subprodutos agrícolas, pois a presença de grupos funcionais na superfície destes materiais desempenha um papel importante no mecanismo de ligação de metais pesados (ŠOŠTARIĆ *et al.* 2018). Além disto, resíduos agrícolas podem ser considerados

economicamente viáveis devido à sua disponibilidade em abundância e natureza renovável (ABBASI *et al.* 2013).

No Brasil, são gerados os mais diversos subprodutos e resíduos agroindustriais, tais como: cascas, endocarpo e sementes de diversas frutas e verduras; em virtude da grande produção agrícola do país. Entretanto, a disposição dos resíduos gerados nestes setores está se transformando em um sério problema ambiental, pois, apesar de uma parte ser utilizada para fins diversos como alimentação de animais e geração de energia por queima em caldeiras, uma grande quantidade ainda permanece sem utilização, necessitando de uma destinação final mais sustentável (MORAES *et al.* 2017).

Visando minimizar a disposição destes resíduos agrícolas, investigações vêm sendo feitas para utilização dessas biomassas na obtenção de adsorventes usados para a remoção de metais pesados de águas residuais. Liu *et al.* (2012) afirmam que os metais pesados podem ser removidos de um sistema aquoso através da utilização de adsorventes naturais como as cascas de frutas. Este estudo propôs o uso de cascas melancia e banana *in natura*, como material biossorvente na adsorção de cobre (II) presentes em soluções aquosas. Os autores reportam capacidades adsorptivas de 8,24 e 5,73 mg.g⁻¹ para a banana e a melancia, respectivamente, partindo de uma concentração inicial de Cu(II) de 10 mg.L⁻¹ no pH de 6,48 e relação massa de adsorvente por volume de solução (m/V) de 1 g.L⁻¹ com uma agitação de 125 rpm por 10 h a 20°C.

Torab-Mostaedi *et al.* (2013) avaliaram a remoção de Cd(II) e Ni(II) em sistema monocomponente pela utilização de cascas de toranja como adsorvente. As capacidades obtidas foram de 10,43 mg.g⁻¹ para o Cd(II) e 11,82 mg.g⁻¹ para o Ni(II). Os experimentos foram realizados com uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹ em pH igual a 5, com razão m/V de 4 g.L⁻¹ por 60 min.

Da mesma forma, Ben-Ali *et al.* (2017) através de estudos adsorptivos afirmam a aplicabilidade das cascas de romãs *in natura* na remoção de cobre (II) presente em solução aquosa. Os experimentos foram realizados em banho finito, na temperatura de 30 °C, com razão m/V de 2,5 g.L⁻¹; concentração inicial de 60 mg.L⁻¹ no pH igual a 5,8 por 2 h, na agitação de 200 rpm. A capacidade máxima obtida foi de 20,5 mg.g⁻¹.

Algumas pesquisas vêm ratificar a aplicabilidade de biomassas vegetais como adsorventes de metais pesados. Kebede *et al.* (2018) desenvolveram uma pesquisa sobre a adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) utilizando o pó de sementes de *Moringa stenopetala*

como adsorvente, em um sistema monocomponente. As respectivas capacidades máximas adsorptivas obtidas foram 23,26, 16,13 e 10,20 mg.g⁻¹, respectivamente, partindo de uma concentração inicial de 60 mg.L⁻¹, pH igual a 5, m/V de 10 g.L⁻¹, em agitação de 200 rpm por 60 min à 30°C.

Chen *et al.* (2018b) realizaram estudos utilizando cascas de lichia, laranja, banana e romã sem tratamento para a adsorção de íons cádmio (II) de solução aquosa. As capacidades máximas adsorptivas obtidas foram de 230,5, 170,3, 132,5 e 98,4 mg.g⁻¹, respectivamente. No entanto, estes resultados foram obtidos para estudos de equilíbrio em banho finito realizados com uma concentração inicial de 1000 mg.L⁻¹ em pH igual a 5, com m/V de 1g.L⁻¹ por 10 h à 25°C.

Estudos realizados por Nag *et al.* (2018) para a remoção de Cd(II) utilizaram folhas da jaqueira, mangueira e seringueira, sem nenhum tratamento, como adsorventes. Eles obtiveram uma capacidade adsorptiva de 20,37, 16,35 e 15,53 mg.g⁻¹, respectivamente, partindo de uma concentração inicial de 100 mg.L⁻¹, no pH 6, m/V de 5 g.L⁻¹ por 180 min a 30°C.

Feisther *et al.* (2019) realizaram estudos adsorptivos em diferentes tipos de folhas utilizadas na extração de óleos essenciais. As capacidades obtidas para a remoção de Pb(II), Cd(II) e Ni(II) em sistemas monocomponentes foram, respectivamente, de 33,0, 9,1 e 3,8 mg.g⁻¹ para a citronela, de 32,6, 9,9 e 4,1 mg.g⁻¹ para o eucalipto, de 9,9, 2,0 e 1,11 mg.g⁻¹ para o capim-limão e de 10,2, 2,4 e 1,18 mg.g⁻¹ para a palmarosa, respectivamente. As condições experimentais utilizadas foram de 1 g.L⁻¹ de m/V, concentração inicial de 50 mg.L⁻¹, pH 3,8, agitação de 100 rpm, temperatura de 25°C por 24 h.

Liu, Hu e Huang (2019) realizaram estudos utilizando caroços de *Oiltea Camellia* na remoção de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) de soluções em sistemas monocomponentes, partindo de uma concentração inicial de 40 mg.L⁻¹, m/V de 2 g.L⁻¹ em agitação de 130 rpm por 6 h a 25°C. As capacidades máximas obtidas foram de 10,16, 22,37 e 8,33 mg.g⁻¹, respectivamente.

Foi possível observar por meio destes resultados reportados na literatura que a biomassa, quando utilizada na sua forma *in natura*, geralmente apresenta capacidades de adsorção baixas quando comparadas com os adsorventes convencionais, o que acaba, por vezes, tornando-as inviáveis (SCHWANTES *et al.* 2018). Desta forma, pesquisas em busca de metodologias de tratamentos para aumentar a capacidade adsorptiva de adsorventes provenientes de resíduos agroindustriais também vêm sendo realizadas (DENG *et al.* 2019; GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; JOKAR *et al.* 2019; KOŁODYŃSKA; KRUKOWSKA; THOMAS, 2017; SONG *et al.*

2017; ŠOŠTARIĆ *et al.* 2018; VUKELIĆ *et al.* 2018). Os principais tipos de modificações em adsorvente, seus efeitos e resultados esperados estão descritos na sequência.

2.5.1.1 Modificação de biomassas

Apesar das vantagens da utilização de resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes presentes em efluentes, dadas principalmente por sua disponibilidade, um de seus principais componentes, a celulose, possui um número limitado de grupos hidroxilas livres para a ligação de íons metálicos (ŠOŠTARIĆ *et al.* 2018). De acordo com Nadeem *et al.* (2014), os pré-tratamentos químicos desempenham um papel importante no aumento da capacidade de adsorção da biomassa, modificando sua superfície ao remover/inativar grupos funcionais ou por expor mais locais para a ocorrência de ligações metálicas.

Adsorventes oriundos de resíduos agroindustriais são, em quase sua totalidade, materiais lignocelulósicos compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina em composição variadas. O tratamento alcalino induz alterações na superfície destes materiais ocasionando a diminuição do grau de polimerização da celulose e, assim, reduzindo sua cristalinidade e aumentando as regiões amorfas. Este fator pode gerar um aumento da sua área de superfície, volume médio e diâmetro dos poros e, conseqüentemente, favorecer o processo adsorvivo (ASS; BELGACEM; FROLLINI, 2006; HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016).

Nesse contexto, modificações químicas em adsorventes lignocelulósicos, utilizando ácidos, também vêm sendo empregadas a fim de aumentar a capacidade adsorviva. Estes tratamentos resultam na esterificação de grupos hidroxilas livres da celulose, e tendem a aumentar a quantidade de grupos funcionais no adsorvente, que podem vir a beneficiar a ligação com metais pesados de soluções aquosas (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016).

Nesse sentido, Cerino-Córdova *et al.* (2013) afirmam que os adsorventes lignocelulósicos melhoram sua capacidade de adsorção quando são modificados com ácido cítrico. Os autores realizaram estudos de adsorção utilizando borra de café e constataram que o tratamento com este ácido aumentou a capacidade adsorviva em 3,2 e 8,1 vezes na remoção do Pb(II) e Cd(II), respectivamente, quando comparada com o adsorvente sem nenhum tratamento.

Além da química, outra modificação de biomassas que tem sido investigada é a térmica, que dá origem aos chamados biocarvão. Os tratamentos térmicos podem ser realizados sem

(pirólise) ou com (carbonização) a presença de uma atmosfera oxidante. Esses carvões podem vir acompanhados de um pré-tratamento químico ou ainda, o produto obtido na modificação térmica pode ser ativado com gases (ativação física) ou líquidos (ativação química) (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019).

Um destaque neste processo de produção de biocarvões é que ele tende a conferir ao material propriedades específicas, estrutura porosa, grupos funcionais superficiais e componentes minerais que permitem sua utilização de forma promissora como adsorvente na remoção de poluentes de soluções aquosas (GWENZI *et al.* 2017; TAN *et al.* 2015). De acordo com Danish e Ahmad (2018), a maioria das biomassas de resíduos agrícolas contém constituintes químicos com alto teor de carbono, o que os torna precursores adequados para a produção de carvões ativados.

Alguns trabalhos encontrados na literatura sobre adsorventes obtidos por modificações em biomassas, para remoção de metais pesados, estão apresentados na Tabela 1. Destacam-se as principais condições operacionais, bem como o aumento percentual entre os valores das capacidades do adsorvente modificado comparado com o mesmo material sem modificação.

Tabela 1 – Literatura sobre adsorventes obtidos a partir de modificações (M) de biomassas para a remoção de metais pesados.

Material precursor	Íon	M	$q_{máx}$ [mg.g ⁻¹]	Aumento % de q	C_0 [mg.L ⁻¹]	pH	T [°C]	t_{eq} [h]	m/v [g.L ⁻¹]	Referência
Caroços de damasco	Zn(II)	NaOH	8,6	70,9	120	5	25	2	2	ŠOŠTARIĆ <i>et al.</i> 2018
Bagaço de agave	Pb(II)	NaOH	50,1	40,8	60	5	25	NI*	1	VELAZQUEZ-JIMENEZ <i>et al.</i> 2013
Serragem de pinho	Ni(II)	Ácido cítrico	10,0	900	120	5-6	23	24	1	GOGOI <i>et al.</i> 2018
Palha de cevada	Cu(II)	Ácido cítrico	31,7	583	63,5	6-7	25	2	2	PEHLIVAN; ALTUN; PARLAYICI, 2012
Bagaço de agave	Pb(II)	Ácido Oxálico	52,3	36	80	5	25	NI*	1	VELAZQUEZ-JIMENEZ <i>et al.</i> 2013
Palha de arroz	Cd(II)	Carb. mufla (400°C)	37,1	-	200	5,5	25	4	1	DENG <i>et al.</i> 2019
Palha de arroz	Ni(II)	Carb. mufla (700°C)	54,6	-	200	5,5	25	4	1	DENG <i>et al.</i> 2019
Palha de arroz	Pb(II)	Carb. mufla (350°C)	29,0	-	1035	NI	NI	8	5	XU; CAO; ZHAO, 2013
Palha de milho	Cd(II)	Carb. mufla (700°C)	76,18	-	300	5	25	24	1	WANG <i>et al.</i> 2018

Fonte: A autora, 2019.

*NI: não informado. Carb. = carbonizado.

Os valores apresentados na Tabela 1 ratificam que modificações químicas na superfície dos adsorventes podem proporcionar aumentos na capacidade adsorptiva dos materiais. Os carvões tenderam a alcançar maiores valores de capacidade, a depender do material precursor, concentração inicial do íon metálico e da temperatura de carbonização, provavelmente devido à sua maior área superficial específica, grupos funcionais de superfície e/ou estrutura porosa resultantes deste processo térmico (WANG *et al.* 2018).

Diante do exposto, é importante ressaltar que estes tratamentos não podem ser complexos, nem tão pouco podem acrescentar custo significativo com relação ao benefício obtido. Isto tornaria incoerente a escolha de se utilizar um biossorvente, em detrimento de um adsorvente comercial (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016).

2.5.2 Caracterização do adsorvente

Diversas rotas podem ser utilizadas na preparação de adsorventes aplicados ao controle da poluição das águas, e a integração destes procedimentos pode aumentar ainda mais a variedade dos resultados. Estas diferentes opções tem o propósito de possibilitar a otimização do adsorvente preparado, a fim de melhorar seu desempenho e, como consequência, gerar adsorventes com características únicas, dependentes da rota de obtenção e da própria natureza do material precursor (WANG *et al.* 2018).

Em decorrência desta particularidade, destaca-se a importância em se caracterizar o material obtido, pois, o conhecimento das características superficiais dos adsorventes preparados é fundamental para identificar as possíveis interações adsorvente-adsorvato. Além disso, é importante para entender os mecanismos de adsorção, e assim, estabelecer a forma mais adequada de suas aplicações no tratamento de água e efluentes (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019).

O tamanho da partícula (d_b) [cm], ou diâmetro médio da partícula, é uma das determinações mais simples que, em geral, é dada com base nos resultados da análise granulométrica. É uma variável importante, porque a taxa de adsorção é muitas vezes dependente do tamanho da partícula do adsorvente (TIEN, 2019).

A área de superfície específica (S_a) [cm².g⁻¹] de uma massa de sólido é inversamente proporcional ao tamanho das partículas constituintes. Assim, para o caso ideal, onde é considerado que as partículas possuem a forma de cubos de comprimento de aresta l [cm], essa área é determinada pela Equação 1 (GREGG; SING, 1982).

$$S_a = \frac{6}{d_b \rho_p} \quad (1)$$

Sendo, ρ_p [g.cm⁻³] a densidade aparente do sólido. Para pós reais, feitos de partículas de diferentes tamanhos e formas irregulares, a relação é mais complicada, porém, a Equação 1 ainda fornece um guia aproximado para a ordem de grandeza de suas superfícies específicas.

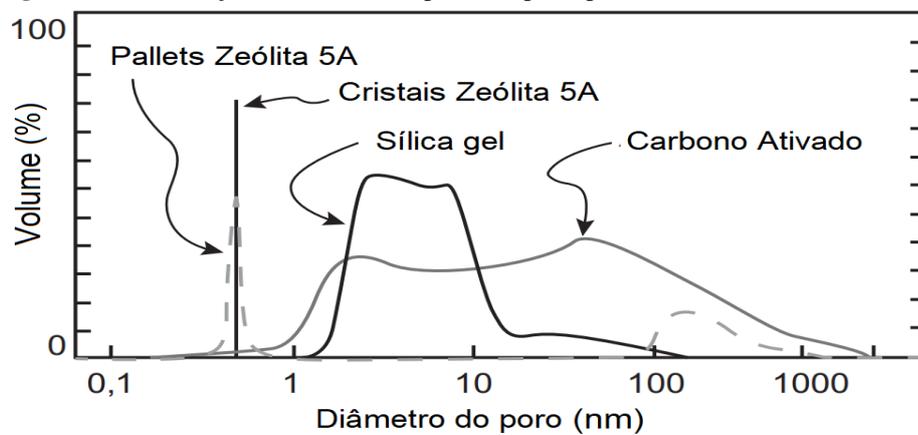
Outro parâmetro importante na adsorção é a densidade do material sólido (ρ) [g.cm⁻³], que pode ser expressa pela densidade aparente (os espaços vazios dos poros não são descontados) ou pela densidade específica do sólido (ρ_s) (descontando os espaços dos poros). Estas medidas estão relacionadas ao volume de poros (V_p) [cm³.g⁻¹] e a porosidade do material (ε_p) [adimensional], de acordo com as Equações 2 e 3 (SUZUKI, 1990).

$$V_p = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_s} \quad (2)$$

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (3)$$

O valor de ε_p fornece uma descrição macroscópica da estrutura interna de substâncias porosas. No entanto, para a maioria dos adsorventes, o espaço vazio é constituído por uma coleção de poros de diferentes tamanhos. Na Figura 2 estão apresentadas uma aproximação da distribuição do tamanho de poros dos principais adsorventes convencionais.

Figura 2 – Distribuição do tamanho de poro dos principais adsorventes convencionais.



De acordo com a Figura 2, é possível verificar que a distribuição do diâmetro do poro é bastante específica e pode englobar diferentes intervalos em um mesmo material. A

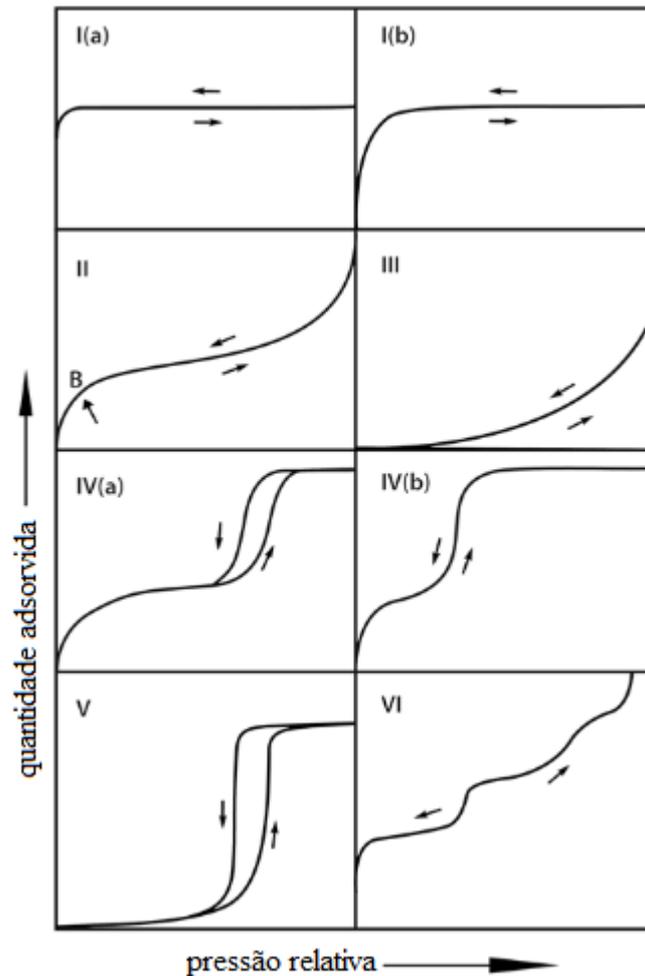
identificação destas distribuições é importante, pois o potencial de interação fluido-sólido depende do tipo de poro (THOMMES *et al.* 2015).

Os poros de um sólido podem ser classificados em microporos, mesoporos ou macroporos. Os microporos possuem diâmetro menor que 2 nm e, geralmente, tendem a controlar o processo adsorptivo, principalmente, de adsorvatos de pequenas dimensões (gases e solventes comuns). São também os principais responsáveis pela grande área superficial do material. Os mesoporos possuem tamanho intermediário com diâmetro entre 2 e 50 nm. Sua função é de adsorver moléculas com dimensões maiores, fornecendo canais para que os adsorvatos atinjam os locais de sítios ativos, e facilitem o rápido estabelecimento de um equilíbrio de adsorção. Os macroporos possuem diâmetro acima de 50 nm e possuem pouca influência na adsorção (LI *et al.* 2017c; PEGO, 2016; THOMMES *et al.* 2015).

Todas essas caracterizações texturais, como a determinação da área superficial específica, volume, tamanho e distribuição dos poros do adsorvente, podem ser obtidas por meio da técnica de porosimetria, aplicando os conceitos desenvolvidos por Brunauer, Emmett e Teller (BET). Este processo ocorre através da análise das curvas de adsorção e dessorção de nitrogênio em diversas pressões e na temperatura de 77 K (PEGO, 2016). Estas curvas de adsorção e dessorção em meio gasoso (isotermas de fisiossorção) podem ser classificadas de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), conforme apresentadas na Figura 3.

De acordo com a IUPAC (Thommes *et al.* 2015), as isotermas reversíveis do tipo I (Figura 3) são apresentadas por sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. Para a adsorção de N₂ a 77 K, as isotermas do tipo I(a) são dadas por materiais microporosos com microporos estreitos e as do tipo I(b) são encontradas com materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla, incluindo microporos maiores e possivelmente mesoporos estreitos. As isotermas do tipo II representam a fisiossorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos, as do tipo III não apresentam o ponto B (Figura 3), indicando, que não há formação identificável de monocamada. As isotermas do tipo IV são apresentadas por adsorventes mesoporosos. Já as isotermas do tipo V são observadas para adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos microporosos e mesoporosos.

Figura 3 – Classificação da IUPAC para as isotermas de fisiossorção.



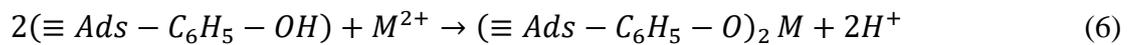
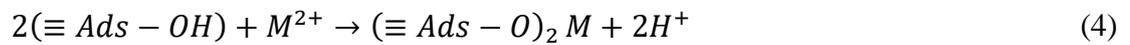
Fonte: Adaptado de Thommes *et al.* (2015).

Outra informação importante na caracterização de biossorventes é a estabilidade do material frente a variação da temperatura por meio da análise termogravimétrica. Esta, consiste em uma técnica de decomposição térmica que quantifica a perda de peso de um material em função da temperatura ou do tempo, sob atmosfera controlada. Este perfil de degradação pode fornecer informações sobre, por exemplo, umidade, carbono fixo e componentes voláteis dos materiais devido à natureza de sua degradação com o aumento da temperatura (ASUQUO *et al.* 2017).

Outra análise importante na caracterização de um adsorvente é a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR). Ela fornece informações sobre os grupos funcionais presentes no material, além de possibilitar a verificação de alterações nas frequências dos estiramentos e deformações angulares antes e após a bioadsorção. É uma técnica não destrutiva e rápida, podendo ser empregada para a identificação de grupos funcionais de moléculas específicas (MUÑOZ *et al.* 2016).

A indicação dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente determina características que podem ser de natureza neutra, básica ou ácida. Por exemplo, os grupos funcionais que contêm uma presença maior de oxigênio se tornam mais ácidos, o que confere propriedades de troca hidrofílica e catiônica ao material. Já superfícies que apresentam grupos funcionais com baixo conteúdo de oxigênio têm propriedades básicas e são trocadores aniônicos (SIZMUR *et al.* 2017).

No caso específico de íons de metais pesados, a adsorção ocorre em grupos funcionais ácidos (fenólicos, carboxílicos, entre outros) presentes na superfície porosa de materiais a base de carbono. O processo ocorre através de uma troca de ligações e reações de complexação que estão descritas nas Equações de 4 a 6 (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019):



em que, $\equiv Ads$ representa a superfície adsorvente e M^{2+} corresponde ao íon de metal envolvido no processo de adsorção. O mecanismo de ligação do metal na superfície do adsorvente está relacionado a estes grupos funcionais com oxigênio em sua composição. Desta forma, para um material que possua uma quantidade significativa destes grupos funcionais ácidos em sua superfície, deve se esperar um melhor desempenho na adsorção de espécies metálicas em solução aquosa (BRUDEY *et al.* 2016).

A presença destes grupos funcionais que descrevem propriedades ácidas e também básicas da superfície do biossorvente define seu caráter anfótero, sendo assim, influenciada pelo valor de pH da solução (DABROWSKI *et al.* 2005). O valor de pH da solução ao qual as concentrações de sítios ativos protonados é igual ao de sítios ativos desprotonados (resultando em uma carga global da superfície nula). Este é designado como pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Para valores de pH da solução superiores ao pH_{PZC} a carga da superfície do material é predominantemente negativa, já para valores inferiores, a carga torna-se positiva (KUMAR *et al.* 2011).

Além da identificação, também é possível realizar a quantificação destes grupos ácidos e básicos presentes na superfície do material por meio da técnica da titulação de Boehm. Este

método é baseado na neutralização seletiva por equilíbrio com uma série de bases de diferentes forças iônicas que possibilita determinar o tipo e a quantidade de grupos oxigenados nas superfícies (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018).

2.6 PROCESSO ADSORTIVO

Visando obter melhor eficiência, alta capacidade adsortiva e baixo custo operacional, é preciso que estudos sejam feitos sobre a influência das variáveis operacionais ao longo do processo adsortivo (SOTO *et al.* 2011). Já a interação do adsorvente com o adsorvato, a taxa de adsorção e o dimensionamento do sistema podem ser verificados através das isotermas de adsorção e da evolução cinética do processo adsortivo (AHMED; THEYDAN, 2012).

Para essas análises, a modelagem matemática é uma ferramenta importante e que deve ser utilizada, por exemplo, na identificação da etapa limitante do processo. Os modelos vêm sendo utilizados para verificar a adequação dos dados experimentais de adsorção e, por conseguinte, permitem a previsão de condições operacionais, dentro da faixa de estudo (SUZAKI *et al.* 2017). Os ajustes obtidos são avaliados por meio de ferramentas estatísticas, tais como coeficientes de correlações e erros residuais, que permitem estabelecer o modelo mais apropriado ao processo (NCIBI, 2008).

2.6.1 Cinética de adsorção

A descrição da velocidade de remoção do soluto através da cinética de adsorção depende de algumas características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e do próprio sistema adsortivo. Os principais fatores a serem considerados neste estudo incluem: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante da velocidade de adsorção (BARROS; ARROYO, 2004; FERNANDES, 2005).

Dentre os parâmetros cinéticos de um processo adsortivo, destaca-se a obtenção do tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido. Além disto, o conhecimento de outros dados cinéticos também permite, por exemplo, uma percepção da velocidade real da adsorção, da dessorção ou da troca iônica, que pode ser determinada por uma ou mais etapas do processo de difusão dos íons (PERRY; CHILTON, 1980).

Garantir condições experimentais constantes durante a adsorção é importante, pois, possibilita elucidar informações sobre a cinética intrínseca (cinética que ocorre na superfície do adsorvente na ausência de limitações de transporte). Isto pode ser feito ao reduzir ou eliminar

os efeitos de transferência de massa externa por meio da aplicação de velocidade de agitação adequada (redução da espessura do filme) e utilizando-se de um pequeno tamanho de partícula (aumento da área superficial) (TAN; HAMEED, 2017).

Em geral, a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude da adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente. Normalmente, a maior parte da remoção é alcançada em minutos, sendo o equilíbrio atingido em horas (SCHIEWER; VOLESKY, 2000).

A base para o estudo da cinética são as curvas obtidas experimentalmente, rastreando a quantidade adsorvida em função do tempo. A partir destes resultados experimentais, diferentes modelos foram desenvolvidos para descrever a taxa de adsorção. Estes modelos podem ser modelos empíricos, semiempíricos, teóricos ou baseados nos mecanismos de difusão (DOTTO *et al.* 2017).

Idealmente, estes modelos devem, de forma simples, revelar a etapa controladora da taxa de adsorção e permitir extrapolações para condições operacionais de interesse. Isso permite a identificação de condições com resistência mínima à transferência de massa e uma previsão sobre o desempenho do adsorvente (TAN; HAMEED, 2017).

Os modelos cinéticos mais empregados na literatura para a descrição de processos adsorptivos podem ser divididos em duas classes principais: os modelos que consideram o mecanismo de adsorção semelhante a um mecanismo de reação química e os modelos difusionais de transferência de massa. Seus principais conceitos e considerações estão descritos na sequência.

2.6.1.1 Modelos cinéticos de adsorção baseados na cinética de reação química

Os modelos cinéticos de adsorção baseados na cinética de reação química consideram que a adsorção ocorre como um fenômeno único, ou seja, consideram que o processo é controlado exclusivamente pela taxa de adsorção do soluto na superfície do adsorvente e que a difusão intrapartícula e a transferência de massa externa podem ser negligenciadas. Estes modelos, devido as suas fáceis aplicabilidades e boas correlações, são amplamente utilizados para descrever o processo (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019; SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017a). Dentre estes, destacam-se os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO).

O modelo de PPO é provavelmente o primeiro exemplo conhecido para descrever a taxa de adsorção nos sistemas de fase líquida (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011). Foi proposto por Lagergren em 1898, para adsorção de ácido oxálico e malônico em carvão, conforme apresentado na Equação 7 (LAGERGREN, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Nesta equação, q_t [mg.g⁻¹] é a capacidade adsortiva no tempo t [min]; q_e [mg.g⁻¹] é a capacidade adsortiva no equilíbrio, k_1 [min⁻¹] é o coeficiente da taxa de adsorção de PPO. De acordo com Largitte e Pasquier (2016), este modelo é descrito pelo mecanismo não-reversível, que é definido pela Equação 8:



em que, S são os sítios ativos do adsorvente, M o adsorvato e MS o complexo adsorvente-adsorvato. Os autores ainda afirmam que a aplicação da equação matemática neste tipo de reação pode ser feita nas seguintes condições:

- A adsorção só ocorrer em sítios específicos e não envolver interação entre os íons sorvidos;
- A energia de adsorção não depender da cobertura superficial;
- A adsorção máxima corresponder à uma monocamada saturada de adsorvato na superfície do adsorvente;
- A concentração de M ser considerada constante;
- A adsorção de M em S ser governada por uma equação de taxa de primeira ordem.

De acordo com Rodrigues e Silva (2016), o amplo uso do modelo de PPO na literatura não minimiza sua natureza empírica e falta de capacidade preditiva. Eles afirmam que apesar do ajuste dos dois parâmetros (q_t , k_1) apresentarem resultados aceitáveis, estes incorporam em si muito sobre os processos físicos e condições operacionais, e que não devem ser utilizados para descrever o sistema de adsorção sob condições fora daquelas consideradas para sua adequação.

O modelo de PSO, desenvolvido por Ho e MacKay (2000), também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida. Ele relata o comportamento do processo em toda a fase durante o tempo de contato (AKSU; TEZER, 2000; DÍAZ, 2013). De acordo com Largitte e

Pasquier (2016), a cinética da remoção de M descrita pelo PSO também ocorre por reações do tipo descrito na Equação 8.

No modelo de PSO, as suposições são quase as mesmas que para o modelo de PPO, exceto pelo fato de que a adsorção de M em S é agora governada por uma equação de taxa de segunda ordem, definida pela Equação 9.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Sendo k_2 [$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$] o coeficiente da taxa de adsorção de PSO e os outros símbolos possuem o mesmo significado que os utilizados no modelo de PPO.

De acordo com Tan e Hameed (2017), a maior parte da cinética de adsorção dos processos voltados para área ambiental pode ser bem descrita pelo modelo de PSO, que tem apresentando melhor ajuste em relação a outros modelos.

Bonilla-Petriciolet *et al.* (2019) afirmam que os modelos reacionais de PPO, PSO, Elovich, Avrami, entre outros, podem ser utilizados para encontrar e comparar taxas de adsorção e capacidades adsorptivas, nas condições experimentais específicas. No entanto, eles alertam que o mecanismo de adsorção não deve ser descrito apenas a partir da aplicação e dos bons resultados no ajuste desses modelos.

Desta forma, observou-se uma tendência na literatura da substituição destes modelos cinéticos convencionais por modelos mais robustos, como os difusionais, que demonstram ser capazes de prever a adsorção em sólidos porosos de forma mais realista. Isto porque estes modelos consideram em seu desenvolvimento as diferentes etapas de um processo adsorptivo (DÍAZ-BLANCAS *et al.* 2018; FRÖHLICH *et al.* 2018; SEGOVIA-SANDOVAL *et al.* 2018; SOUZA, DOTTO, SALAU, 2017b; SOUZA, DOTTO, SALAU, 2019).

2.6.1.2 Modelos difusionais

Os modelos difusionais de adsorção são construídos com base nas três etapas sucessivas que podem ocorrer no processo adsorptivo: a transferência de massa externa, a difusão intrapartícula e a adsorção nos sítios ativos (DOTTO *et al.* 2017). Como consequência, são os modelos cinéticos mais realísticos e que permitem a obtenção dos parâmetros de transferência de massa e, portanto, uma avaliação da influência de cada uma destes no processo adsorptivo (SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017a).

Na literatura sobre adsorção aplicada à remoção de poluentes em soluções aquosas é comum encontrar a utilização do modelo de Weber-Morris (WEBER; MORRIS, 1963) na análise da presença de difusão intrapartícula no processo adsorptivo. No entanto, de acordo com Schwaab *et al.* (2017) e Bonilla-Petriciolet *et al.* (2019), a aplicação deste modelo se restringe a condições muito específicas, as quais, normalmente, não correspondem a maioria dos processos adsorptivos usuais e, por isso, seu uso não é recomendado.

Um dos modelos difusionais mais completos é o modelo de volume do poro e difusão superficial (*Pore Volume and Surface Diffusional Model – PVSDM*). Este modelo foi desenvolvido por Leyva-Ramos e Geankoplis (1985) com intuito de prever a adsorção em um sólido poroso. Suas considerações são:

- A adsorção ocorre em banho finito, sob temperatura constante;
- As partículas do adsorvente são esféricas;
- O transporte de massa por convecção, dentro do poro, é insignificante e pode ser desprezado;
- O mecanismo de difusão intrapartícula pode ocorrer por difusão no volume efetivo do poro, por difusão na superfície do adsorvente ou por ambos;
- Os valores dos parâmetros difusivos são constantes;
- A taxa de adsorção do adsorvato no sítio ativo é instantânea.

As Equações de 10 a 12 descrevem o modelo PVSDM pela representação da etapa de transferência de massa externa no filme líquido (Equação 10), a etapas de difusão que ocorre na interface líquido-sólido (Equação 11) e a etapa de difusão no interior da partícula (Equação 12):

$$V \frac{dC_A}{dt} = -mS k_F (C_A - C_{Ar}|_{r=r_p}) \quad (10)$$

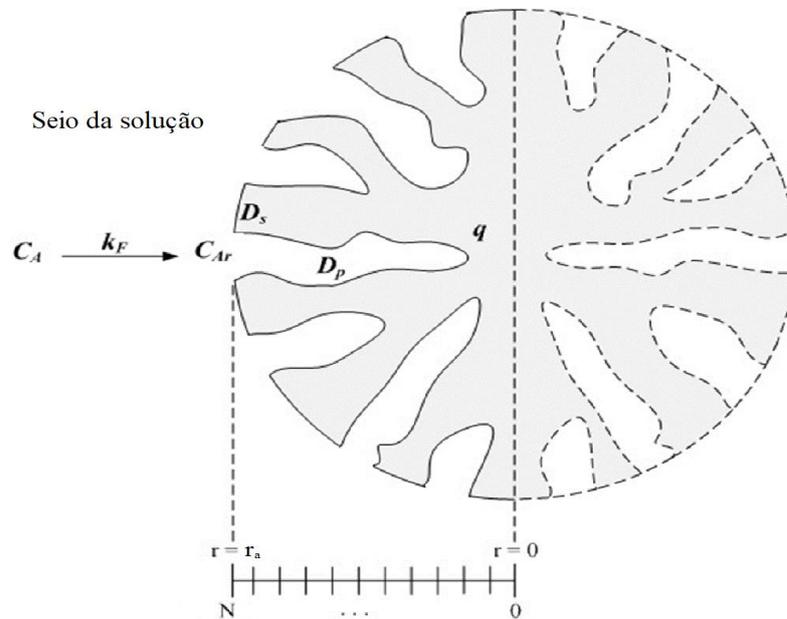
$$k_F (C_A - C_{Ar}|_{r=r_p}) = D_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} |_{r=r_p} + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} |_{r=r_p} \quad (11)$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \left(D_p \frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} + \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (12)$$

sendo, V [L] o volume de solução; C_{A0} , C_A e C_{Ar} [mg.L^{-1}] a concentração inicial do adsorvato (A), a sua concentração em solução e a concentração dentro da partícula a uma distância r [cm], respectivamente; m [g] a massa do adsorvente; S [$\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$] a área de superfície externa por massa de adsorvente; k_F [cm.s^{-1}] o coeficiente de transferência de massa externa; t [min] é o tempo; r_a [cm] é o raio do adsorvente; ε_p [adimensional] é porosidade do adsorvente; ρ_p [g.cm^{-3}] é a densidade aparente do adsorvente; q [mg.g^{-1}] é a capacidade adsortiva; D_p [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$] é o coeficiente de difusão no poro e D_s [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$] é o coeficiente de difusão superficial.

A representação da partícula de adsorvato em contato com a solução e sua discretização estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4 – Representação ilustrativa da discretização da partícula adsorvente.



Fonte: Adaptado de Souza, Dotto e Salau (2017a).

As condições iniciais e de contorno utilizadas neste modelo consistem em que para $t = 0$, $C_A = C_{A0}$ e no interior do poro ($0 \leq r \leq R$) em $t = 0$, $C_{Ar} = 0$. Sabe-se ainda que no centro da partícula, $\frac{\partial C_{Ar}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$.

O modelo PVSDM pode vir a sofrer simplificações, dependendo do sistema a ser representado, ao considerar que os efeitos de difusão no poro são desprezíveis frente ao efeito da difusão na superfície (SDM: $D_p = 0$, $D_s \neq 0$) ou vice e versa (PVDM: $D_p \neq 0$, $D_s = 0$) (SEGOVIA-SANDOVAL *et al.* 2018).

A partir da consideração de que a taxa de adsorção do adsorvato no sítio ativo é instantânea, é possível afirmar que existe um equilíbrio local entre a concentração do adsorvato

em solução na região do poro (C_{Ar}) com a massa de adsorvato adsorvida na superfície do poro (q). Esta relação de equilíbrio pode ser representada segundo a Equação 13.

$$q = f(C_{Ar}) \quad (13)$$

Isto significa que q pode ser representado pela equação do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais de equilíbrio do sistema adsorvativo em questão (SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017b).

O cálculo do parâmetro k_F pode ser feito com base em Furusawa e Smith (1973), conforme apresentado na Equação 14:

$$\left. \frac{d(\theta)}{dt} \right|_{t=0} = -\frac{mSk_F}{V} \quad (14)$$

sendo, $\theta = C_A/C_{A0}$. Desta forma, k_F pode ser obtido por meio da inclinação da reta (passando pela origem) dada por C_A/C_{A0} versus t .

Embora mais realísticos, os modelos difusionais possuem aplicação significativamente menor na literatura, principalmente, devido a sua maior complexidade, e por necessitar de aplicações de métodos de aproximações para uma solução numérica. Além disso, a determinação dos parâmetros difusionais não são triviais, e exigem aplicação de modelos próprios (RUSSO *et al.* 2015). Algumas correlações para a obtenção dos coeficientes de difusão estão descritos a seguir.

Souza, Dotto e Salau (2017a) aplicaram o modelo PVSDM para representar a adsorção do corante verde malaquita, em diferentes concentrações iniciais, utilizando bentonita como adsorvente. Neste estudo, os autores calcularam D_p a partir da estimativa do coeficiente de difusividade molecular (difusão de poro ocasionada pela movimentação das moléculas do adsorvato no fluido para o interior dos poros, difundindo como se não houvesse paredes) para soluções diluídas (D_{AB}) [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], de acordo com a correlação de Wilke-Chang, apresentada na Equação 15 (WILKE; CHANG, 1995):

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \left[\frac{(\varphi M_B)^{0,5} T}{\eta_B V_A^{0,6}} \right] \quad (15)$$

na qual, φ [adimensional] é um parâmetro de associação do solvente (para soluções aquosas: $\varphi = 2,6$); M_B [g.mol⁻¹] é a massa molar da água; T [K] é a temperatura do sistema; η_B [cP] é a viscosidade da água; V_A [cm³.mol⁻¹] é o volume molar do adsorvato na temperatura normal de ebulição. Desta forma, D_p pôde ser determinado pela Equação 16:

$$D_p = \frac{D_{AB}\varepsilon_p}{\tau} \quad (16)$$

em que, τ [adimensional] é o fator de tortuosidade dos poros do adsorvente, dado pela Equação 17 (SUZUKI; SMITH, 1972).

$$\tau = \varepsilon_p + 1,5(1 - \varepsilon_p) \quad (17)$$

Após a obtenção do valor de D_p (Equação 16), os autores estimaram valores de D_s para cada condição experimental (concentração inicial de adsorvato) por meio de ajustes dos dados ao modelo PVSDM.

Uma outra forma para o cálculo do coeficiente de difusão no poro é por meio de um modelo que tem por base os estudos apresentados por Johnson e Stewart (1965). Os autores levaram em consideração a heterogeneidade do sólido adsorvente e, desta forma, o modelo proposto adotou o conceito de distribuição de tamanho dos poros para estimar D_p , por meio das Equações 18 e 19.

$$D_p = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \int_0^{\infty} D_K(r) |f(r)| dr \quad (18)$$

$$D_K = 9700\bar{r}_p \left(\frac{T}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Em que, D_K [m².s⁻¹] é o coeficiente de difusão de Knudsen (considerado quando as colisões do adsorvato com as paredes do poro são mais frequentes do que as adsorvato-adsorvato); \bar{r}_p [cm] é o valor médio do raio dos poros; T [K] é a temperatura; M_A [g.mol⁻¹] é a massa molar do adsorvato e $f(r)$ é uma função normalizada que descreve o perfil da distribuição do volume acumulado em relação ao raio do poro do sólido adsorvente (NASCIMENTO *et al.* 2014b; SALES, 2009).

Além da análise da evolução cinética para um processo adsorptivo, é essencial também, avaliá-lo quando o equilíbrio é estabelecido, pois este estado permite a obtenção de parâmetros específicos que indicam a qualidade do adsorvente frente à remoção de adsorvato da solução.

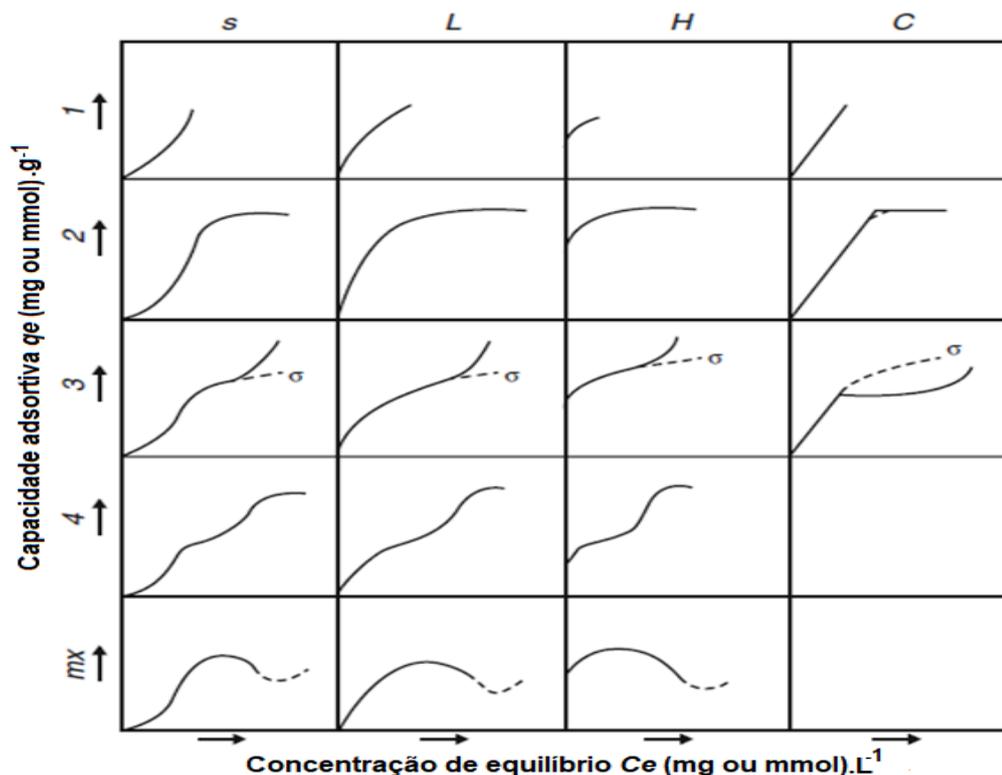
2.6.2 Equilíbrio de adsorção

Segundo Volesky (1999), no processo de adsorção há uma relação quantitativa entre os íons adsorvidos das soluções em várias concentrações e a quantidade remanescente destes em solução ao se atingir o equilíbrio, através do uso da lei da ação das massas à temperatura constante. Esta relação de equilíbrio dinâmico do adsorvato a uma determinada temperatura é dada pelas isotermas de adsorção.

Em sistemas de adsorção, as isotermas são de suma importância, pois permitem a obtenção da capacidade máxima de adsorção de um determinado adsorvente sob diferentes concentrações do adsorvato. A capacidade máxima de adsorção é um indicativo da qualidade do adsorvente. Além disto, a forma da isoterma pode fornecer informações sobre a afinidade e o mecanismo de interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato (PICCIN *et al.* 2017).

Uma classificação das isotermas de adsorção líquido-sólido foi descrita por Giles *et al.* (1960) e estão apresentadas na Figura 5.

Figura 5 - Isotermas de adsorção em meio líquido.

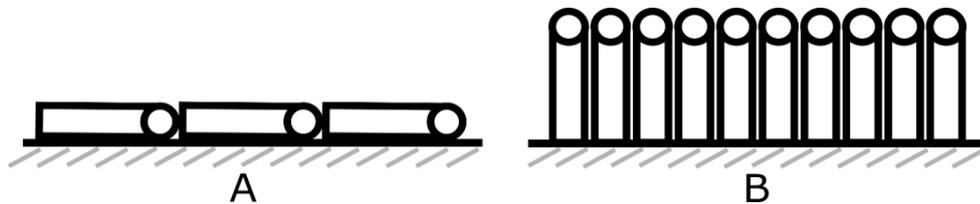


Fonte: Adaptado de Giles *et al.* 1960.

Observa-se na Figura 5 que as isotermas podem ser divididas em quatro classes principais (representadas pelas colunas), de acordo com a inclinação inicial. Estas classes são denominadas *S* para as isotermas com forma sigmoideal; *L* para as do tipo Langmuir; *H* para isotermas de alta afinidade e *C* para as de partição constante.

As curvas do tipo *S* possuem inicialmente uma forma côncava, indicando um processo adsorativo não favorável a baixas concentrações, porém, à medida que a concentração aumenta, a adsorção passa a ser favorecida por meio de interações entre as moléculas do adsorvato (GILES *et al.* 1960). A Figura 6 esquematiza as orientações das moléculas de adsorvato em um processo representado pela isoterma do tipo *S*.

Figura 6 – Representação esquemática das orientações das moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente em uma isoterma de classe *S*: (A) baixas concentrações, (B) altas concentrações



Fonte: Adaptado de Giles *et al.* 1960.

De acordo com Giles *et al.* (1960), na prática, a curva *S* geralmente aparece quando a molécula de adsorvato segue três condições:

- ser monofuncional, ou seja, não permite a formação de estruturas em cadeia, apenas moléculas simples;
- ter uma atração intermolecular moderada, fazendo com que ela se agrupe verticalmente de forma ordenada na camada adsorvida (Figura 6B);
- encontrar forte competição por sítios ativos, seja por moléculas do solvente ou por outra espécie adsorvida.

As curvas *L* são as mais conhecidas. Suas características correspondem ao comportamento proposto por Langmuir para adsorção, que é normalmente caracterizada por um platô na isoterma de adsorção, indicando a saturação da fase sólida. Isso pode indicar a presença de uma matriz homogênea, ou seja, que superfície do adsorvente possui sítios ativos idênticos e que são energeticamente equivalentes (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019).

As isotermas do tipo *L*, à medida que mais locais no substrato são preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para uma molécula de adsorvato em solução encontrar um local vazio

disponível para adsorção. Isto implica que a molécula adsorvida não é orientada verticalmente, como acontece nas curvas *S*, ou que não há forte competição pelos sítios ativos. Na verdade, isotermas deste tipo indicam que a adsorção ocorre devido a forças relativamente fracas, como forças de van der Waals (PICCIN *et al.* 2017).

A curva *H* é um caso especial da curva *L*, na qual, o soluto tem uma afinidade tão alta que, em soluções diluídas, ele é completamente adsorvido. A parte inicial da isoterma é, portanto, vertical (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019).

A Curva *C* é caracterizada por uma isoterma linear que tem sua passagem pela origem, apresentando a quantidade adsorvida de forma proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato no fluido. Esta linearidade indica que à medida que mais soluto é adsorvido, mais locais estão sendo criados. A disponibilidade de sítios permanece constante em todas as concentrações até a saturação, onde ocorre uma mudança abrupta para um platô horizontal (GILES *et al.* 1960).

Os subgrupos, também apresentados na Figura 5 (linhas), são descritos para cada classe com base nas formas das partes superiores das curvas. No subgrupo 1, percebe-se que a parte superior as curvas encontram-se incompletas. Este comportamento indica que saturação da superfície, representada por um platô ou uma inflexão, não foi alcançada provavelmente devido a procedimento experimental (GILES *et al.* 1960). Esse tipo de isoterma é geralmente descrito pelo modelo de Freundlich (para o caso do tipo *L* e *H*) ou pela lei de Henry (para o tipo *C*) (PICCIN *et al.* 2017).

O subgrupo 2 caracteriza as isotermas que possuem a presença de um platô característico de processos em equilíbrio, indicando uma saturação da monocamada adsorvente. Neste caso, uma barreira de alta energia deve ser superada antes que a adsorção adicional possa ocorrer em novos locais, após a superfície já ter sido inicialmente saturada. Isto indica que o soluto tem alta afinidade pelo solvente, mas baixa afinidade pela camada de moléculas de soluto já adsorvidas. Neste caso, os dados de equilíbrio podem ser representados pelo modelo de Langmuir e o platô é representado pela capacidade máxima de adsorção (q_m) (para o caso do tipo isoterma *L* e *H*) (TREVINO-CORDERO *et al.* 2013).

O subgrupo 3 é caracterizado por isotermas que apresentam um comportamento crescente de capacidade adsorvativa mesmo para valores altos de concentração de adsorvato. A presença de um platô curto pode indicar que as moléculas de adsorvato já adsorvidas expõem uma superfície que tem quase a mesma afinidade que a superfície original possuía (sem as

moléculas de adsorvato). Este comportamento pode levar à formação de multicamadas (FRANCO *et al.* 2017; PICCIN *et al.* 2017). O modelo mais utilizado para a representação desta adsorção é o modelo BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

O subgrupo 4 descreve o comportamento de isotermas que ocorrem em multicamadas e que indicam a presença de mais de um platô em sua forma. Isto ocorre pelo desenvolvimento de uma nova superfície na qual a adsorção pode ocorrer e, à medida que a saturação desta superfície ocorre, uma nova inflexão é apresentada na curva (PICCIN *et al.* 2017).

Por fim, o subgrupo *mx* apresenta comportamentos de isotermas que decrescem seu valor de capacidade adsortiva após uma certa concentração de adsorvato, podendo posteriormente apresentar um novo acréscimo, ou não. Este fato é provavelmente devido à associação dos solutos em solução. Com o aumento da concentração, por exemplo, a atração adsorvato-adsorvato começa a aumentar mais rapidamente do que a atração adsorvente-adsorvato (GILES *et al.* 1960).

Os parâmetros de equilíbrio do processo de adsorção podem ser calculados através de equações matemáticas que se ajustam ao tipo de isoterma de adsorção, obtidos a partir dos dados experimentais (VIEIRA *et al.* 2009). Os principais modelos de equilíbrio utilizados estão descritos a seguir.

2.6.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir foi desenvolvido em 1918 e é um dos mais utilizados para descrever processos adsortivos. Este modelo é baseado na suposição de que todos os locais de adsorção são igualmente ativos, que a superfície é energeticamente homogênea e uma cobertura de superfície em monocamada é formada sem qualquer interação entre as moléculas adsorvidas (ARAÚJO *et al.* 2018). O modelo para sistemas monocomponentes é descrito na Equação 20:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (20)$$

sendo q_e [mg.g⁻¹] a capacidade adsortiva no equilíbrio; q_m [mg.g⁻¹] a capacidade máxima adsortiva; K_L [L.mg⁻¹] a constante de equilíbrio de Langmuir (que representa a afinidade entre o adsorvente e adsorvato) e C_e [mg.L⁻¹] a concentração do adsorvato no equilíbrio.

Para o modelo de Langmuir, pode ser expresso um fator de separação R_L [adimensional], descrito por Hall *et al.* (1966), conforme observado na Equação 21:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (21)$$

em que C_0 [mg.L⁻¹] é a concentração inicial do adsorvato. O valor de R_L indica se a isoterma de adsorção é desfavorável ($R_L > 1$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (DOKE; KHAN, 2017).

2.6.2.2 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich se baseia na sorção sobre uma superfície heterogênea e assume a existência de uma estrutura em multicamadas, prevendo uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (KLEINÜBING, 2006). Foi proposto em 1907 e sua equação para um sistema monocomponente é descrita pela Equação 22:

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n_F}} \quad (22)$$

sendo, K_F [mg^{1-1/n}.g⁻¹.L^{1/n}] a constante de Freundlich que relaciona, porém, não representa a quantidade máxima de adsorção visto que o modelo não prevê a saturação do adsorvente; e n_F [adimensional] o parâmetro de intensidade de Freundlich, que indica a magnitude da força motriz de adsorção ou a heterogeneidade da superfície adsorvente, seus valores são empíricos.

2.6.2.3 Modelo de Sips

O modelo de Sips (SIPS, 1948) apresenta uma combinação das equações de Langmuir e Freundlich, com finalidade de uma melhor representação dos dados experimentais. Sua forma não linearizada está descrita na Equação 23 (VU *et al.* 2017):

$$q_e = \frac{q_{ms} (K_S C_e)^{\frac{1}{n_S}}}{1 + (K_S C_e)^{\frac{1}{n_S}}} \quad (23)$$

na qual K_S [L.mg⁻¹] é a constante de equilíbrio de Sips e n_S [adimensional] é um índice de heterogeneidade, que atinge seu valor unitário ($n_S = 1$) para um material homogêneo, aproximando-se assim da equação de Langmuir. Da mesma forma, quando C_e e K_S apresentarem valores muito baixos, a equação se aproxima do modelo de Freundlich.

2.6.3 Equilíbrio de adsorção para sistemas multicomponentes

Na prática, a presença de um único íon de metálico é uma situação rara, tanto em corpos de água naturais como em águas residuais. A presença de outros íons metálicos pode conduzir a sinergismo, antagonismo ou mesmo a não-interação (LAUS; DE FÁVERE, 2011). Desta forma, torna-se importante estudar a afinidade da adsorção de íons metálicos específicos em biomassas, em uma investigação de remoção a partir de soluções multicomponentes. Esse estudo permite o aumento da viabilidade prática de utilização do adsorvente proposto, tanto economicamente ao utilizar materiais considerados resíduos de processos e que estão em disponibilidade, quanto pela melhor aproximação à realidade, por meio da consideração da presença de mais de um adsorvato em solução (KAVAND *et al.* 2018).

Em sistemas de adsorção multicomponentes, alguns parâmetros devem ser considerados e estimados por modelos específicos a estes casos, pois a presença simultânea de íons metálicos pode conduzir a interações significantes que influenciam na eficiência ou não do processo adsorptivo (CHEN *et al.* 2015). Os principais modelos de equilíbrio de adsorção para sistemas multicomponentes, aplicado a dois componentes (sistema binário), estão apresentados nas Equações de 24 a 33 pela Tabela 2.

Os índices 1 e 2 da Tabela 2 se referem a cada um dos adsorvatos que compõem o sistema binário; $q_{e,i}$ [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] é a capacidade adsorptiva do componente i ($i = 1$ ou 2) no equilíbrio e sistema binário; $C_{e,i}$ [$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$] é a concentração do adsorvato i no equilíbrio, em sistema binário; $q_{m\acute{a}x}$ [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] é a capacidade adsorptiva máxima obtida pelo ajuste aos dados experimentais em sistema binário; $K_{Le,i}$ [$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$] é a constante do modelo de Langmuir estendido para o componente i , também obtido pelo ajuste aos dados do sistema binário; $q_{m,i}$ [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] é a capacidade adsorptiva máxima do componente i obtida pelo modelo de Langmuir em sistema monocomponente; $K_{L,i}$ [$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$] é a constante de Langmuir para o componente i , obtida pelo ajuste aos dados experimentais em sistema monocomponente; $q_{mS,i}$ [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$] é a capacidade adsorptiva máxima do componente i obtida pelo modelo de Sips em sistema monocomponente; $K_{S,i}$ [$\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$] é a constante de Sips para o componente i , obtida pelo ajuste do modelo de Sips em sistema monocomponente; $n_{s,i}$ [adimensional] é o índice do modelo de Sips para o componente i , obtido em sistema monocomponente e η_i [adimensional] é um coeficiente de interação, que são parâmetros incorporados a fim de considerar a interação competitiva entre os componentes.

Tabela 2 - Modelos de equilíbrio de adsorção em sistema binário.

Modelo	Equação
Langmuir não modificado	$q_{e,1} = \frac{q_{m,1}K_{L,1}C_{e,1}}{1 + K_{L,1}C_{e,1} + K_{L,2}C_{e,2}} \quad (24)$
	$q_{e,2} = \frac{q_{m,2}K_{L,2}C_{e,2}}{1 + K_{L,1}C_{e,1} + K_{L,2}C_{e,2}} \quad (25)$
Langmuir estendido	$q_{e,1} = \frac{q_{m\acute{a}x}K_{Le,1}C_{e,1}}{1 + K_{Le,1}C_{e,1} + K_{Le,2}C_{e,2}} \quad (26)$
	$q_{e,2} = \frac{q_{m\acute{a}x}K_{Le,2}C_{e,2}}{1 + K_{Le,1}C_{e,1} + K_{Le,2}C_{e,2}} \quad (27)$
Langmuir modificado	$q_{e,1} = \frac{q_{m,1}K_{L,1}(C_{e,1}/\eta_1)}{1 + K_{L,1}(C_{e,1}/\eta_1) + K_{L,2}(C_{e,2}/\eta_2)} \quad (28)$
	$q_{e,2} = \frac{q_{m,2}K_{L,2}(C_{e,2}/\eta_2)}{1 + K_{L,1}(C_{e,1}/\eta_1) + K_{L,2}(C_{e,2}/\eta_2)} \quad (29)$
Sips estendido	$q_{e,1} = \frac{q_{mS,1}K_{S,1}C_{e,1}^{1/n_{s,1}}}{1 + K_{S,1}C_{e,1}^{1/n_{s,1}} + K_{S,2}C_{e,2}^{1/n_{s,2}}} \quad (30)$
	$q_{e,2} = \frac{q_{mS,2}K_{S,2}C_{e,2}^{1/n_{s,2}}}{1 + K_{S,1}C_{e,1}^{1/n_{s,1}} + K_{S,2}C_{e,2}^{1/n_{s,2}}} \quad (31)$
*IAST - Sips	$q_{e,1} = \frac{q_{mS,1}K_{S,1}C_{e,1}(K_{S,1}C_{e,1} + K_{S,2}C_{e,2})^{\left(\frac{1}{n_{s,1}}-1\right)}}{1 + (K_{S,1}C_{e,1} + K_{S,2}C_{e,2})^{\left(\frac{1}{n_{s,1}}\right)}} \quad (32)$
	$q_{e,2} = \frac{q_{mS,2}K_{S,2}C_{e,2}(K_{S,1}C_{e,1} + K_{S,2}C_{e,2})^{\left(\frac{1}{n_{s,2}}-1\right)}}{1 + (K_{S,1}C_{e,1} + K_{S,2}C_{e,2})^{\left(\frac{1}{n_{s,2}}\right)}} \quad (33)$

Fonte: NERIS *et al.* (2019).

*Ideal Adsorbed Solution Theory.

De acordo com Neris, *et al.* (2019), um método proposto por Mohan e Chander (2001) pode ser utilizado para a avaliação das interações entre diferentes íons metálicos através da relação entre a capacidade de adsorção de um íon no sistema multicomponente, no caso, binário (q_{bin}) e a capacidade de adsorção do íon no sistema monocomponente (q_{mono}). O efeito da interação iônica pode ser subdividido em três tipos: i) para $q_{bin} / q_{mono} > 1$, a adsorção do respectivo íon aumenta devido à presença do outro íon (efeito sinérgico); ii) para $q_{bin} / q_{mono} =$

1, os íons presentes no sistema não interagem e iii) para $q_{bin} / q_{mon} < 1$, a adsorção do respectivo íon diminui devido à presença do outro (efeito antagônico).

Além da avaliação das interações entre adsorvatos, a realização de estudos de equilíbrio em diferentes temperaturas permite a obtenção de isotermas características ao sistema e, conseqüentemente, de seus parâmetros de equilíbrio. Estes, além de indicarem possíveis mecanismos de interação que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato, podem também fornecer informações sobre a termodinâmica do processo de adsorção.

2.7 TERMODINÂMICA DO PROCESSO ADSORTIVO

Estudos termodinâmicos têm por objetivo analisar o mecanismo de equilíbrio de adsorção com a variação da temperatura, a fim de verificar a espontaneidade e a natureza do processo (TRAN; YOU; CHAO, 2016).

A obtenção de parâmetros termodinâmicos como a variação da energia livre de Gibb's (ΔG^0) [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$], a variação da entalpia (ΔH^0) [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$], e da entropia (ΔS^0) [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] em um processo de adsorção, normalmente, é calculada através da equação de van't Hoff. Esta equação relaciona os respectivos parâmetros com a temperatura, como apresentado nas Equações 34 a 36 (TRAN; YOU; CHAO, 2016):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e^0 \quad (34)$$

na qual R [$8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$] é a constante universal dos gases, T [K] é a temperatura e K_e^0 é a constante de equilíbrio termodinâmico [adimensional]. Considerando a 3ª Lei da Termodinâmica:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (35)$$

Combinando as Equações 34 e 35, tem-se a Equação 36:

$$\ln K_e^0 = \left(\frac{-\Delta H^0}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (36)$$

Através da construção do gráfico de $\ln K_e^0$ em função de $1/T$, a ΔS^0 é dada pela intersecção da curva e a ΔH^0 é obtida pela inclinação da reta linear.

De acordo com Lima *et al.* (2019), a obtenção do valor da constante de equilíbrio em trabalhos encontrados na literatura, por vezes, não é explicitada pelos autores. Quando a descrição ocorre, parte estão equivocadas, pois o valor da constante de equilíbrio termodinâmico é um parâmetro adimensional. Portanto, a simples substituição deste parâmetro pelas constantes obtidas através de ajustes aos modelos de equilíbrio pode induzir ao erro.

Lima *et al.* (2019) afirmam ainda que a maneira correta de calcular a constante de equilíbrio para um sistema de adsorção é por meio do ajuste não-linear das isotermas obtidas em diferentes temperaturas. A partir do modelo mais adequado para cada uma, é possível obter sua respectiva constante de equilíbrio por meio da Equação 37:

$$K_e^0 = \frac{1000 \cdot K_T \cdot (\text{peso molecular do adsorvato}) \cdot (\text{adsorvato})^0}{\gamma} \quad (37)$$

na qual K_T [L.mg⁻¹] é a constante de equilíbrio obtida pelo modelo que obteve melhor ajuste aos dados experimentais na temperatura T [K]; $(\text{adsorvato})^0$ [1,0 mol.L⁻¹] é a concentração padrão do adsorvato e γ [adimensional] é o coeficiente de atividade. Para soluções de adsorvato muito diluídas, o valor para o coeficiente de atividade se torna unitário.

A determinação dos coeficientes termodinâmicos é uma etapa importante para a compreensão completa de um processo de adsorção, pois por meio destes parâmetros, pode-se descrever sua natureza. Por exemplo, a ocorrência de uma diminuição na entalpia (ΔH^0) do processo (quando ocorre uma diminuição da quantidade adsorvida com o aumento da temperatura) indica que a natureza do processo é exotérmica, o que pode ser verificado por valores negativos de ΔH^0 . Da mesma forma, valores positivos indicam um processo endotérmico.

Já a magnitude desta variação pode dar indicações sobre as interações que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato. Ligações de van der Waals, características de processos de fisissorção, possuem ΔH^0 geralmente menor que 20 kJ.mol⁻¹. Interações eletrostáticas apresentam valores no intervalo de 20 a 80 kJ.mol⁻¹ e forças de ligação, próprias de processos de quimissorção, podem obter valores de 80 a 450 kJ.mol⁻¹ (PICCIN *et al.* 2017).

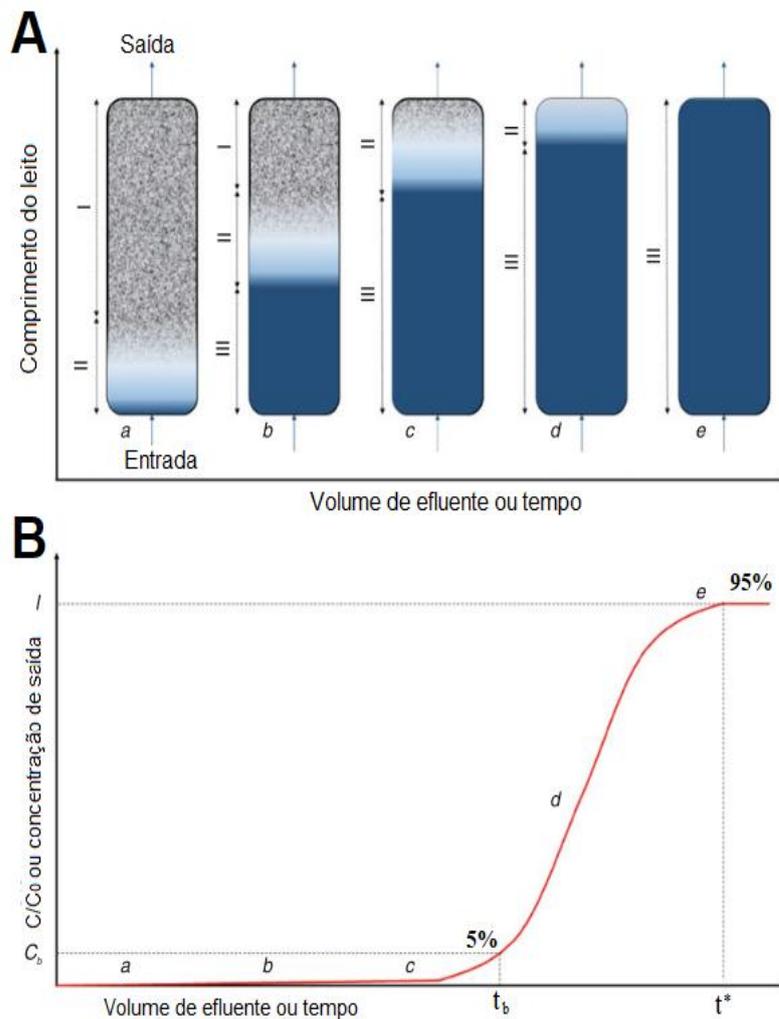
A obtenção de valores negativos para a variação da energia livre de Gibbs (ΔG^0) mostra que o processo é espontâneo e favorável. Quanto maior o valor de ΔG^0 , mais favorável e espontânea é a adsorção. Já em relação à entropia (ΔS^0) do processo, valores negativos mostram que a aleatoriedade diminui na interface da solução sólida durante a adsorção, e valores

positivos sugerem a possibilidade de algumas mudanças estruturais ou reajustes no complexo adsorvido-adsorvente (o que pode ocorrer em processos com formação de multicamadas) (PICCIN *et al.* 2017; SRIVASTAVA *et al.* 1989).

2.8 PROCESSO ADSORTIVO EM LEITO FIXO

Além do sistema realizado em banho finito, os processos de adsorção podem ser conduzidos de forma contínua através de colunas, cujo leito é composto pelo adsorvente selecionado, que pode estar de forma fixa, fluidizada ou expandida. A forma mais utilizada para a remoção de metais pesados em solução é a coluna de leito fixo (DOTTO *et al.* 2017). A representação deste sistema e o perfil de concentração do adsorvato durante o processo adsortivo estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Colunas de adsorção: (A) estágios da adsorção; (B) perfil de concentração do adsorvato na coluna.



Fonte: Adaptado de Dotto *et al.* (2017).

A Figura 7 indica que em um sistema de leito fixo, o adsorvato em solução, com fluxo Q [mL.min⁻¹] e concentração inicial C_0 [mg.L⁻¹], passa pelo leito adsorvente, de massa m [g] e comprimento Z [cm], e vai sendo transferido da solução para a superfície do sólido. A concentração na saída C [mg.L⁻¹], que inicialmente é igual a zero (Figura 7A, coluna *a*), vai aumentando conforme os sítios vão sendo ocupados, até a total saturação do leito, ou seja, quando se atinge o tempo de exaustão t^* [min], no qual $C = C_0$ (Figura 7A, coluna *e*). A representação gráfica deste processo é dada pela curva de ruptura (Figura 7B).

A curva de ruptura é construída a partir da relação da concentração do componente estudado na entrada e na saída da coluna (C/C_0) em intervalos de tempo estabelecidos. A região em que é verificada a maior remoção do componente é chamada de zona de transferência de massa (região II da Figura 7A). Seu valor varia com a isoterma de equilíbrio e depende da temperatura, da concentração do componente, da vazão e das taxas de transferência de massa (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2000).

O tempo de ruptura da curva t_b [min], é o momento em que é verificada a presença de adsorvato na saída da coluna (Figura 7A, coluna *c*). Normalmente, considera-se o ponto em que a concentração de saída atinge o valor de até 5% da concentração inicial da solução (DOTTO *et al.* 2017).

O formato da curva e os tempos de ruptura e de exaustão são fatores que influenciam significativamente a operação de uma coluna de leito fixo. Em geral, curvas de ruptura podem ser afetadas por fatores termodinâmicos, relacionados ao equilíbrio de adsorção ou as isotermas, a fatores cinéticos, relacionados à taxa de transferência de massa e fatores sobre a dinâmica de fluidos, relacionados à velocidade do fluxo da solução (COONEY, 1999).

A previsão do comportamento da curva de ruptura pode ser feita por meio da aplicação de modelos desenvolvidos a partir de soluções empíricas ou por soluções analíticas do balanço diferencial de massa no leito fixo. Os principais modelos empíricos utilizados neste tipo de sistema estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Modelos empíricos para sistemas de adsorção em coluna de leito fixo.

Modelo	Equação
Bohart-Adams	$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(k_{BA}C_0t - k_{BA}q_0\frac{Z}{v_z}\right) \quad (38)$
Thomas	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_0m}{Q} - k_{Th}C_0t\right)} \quad (39)$
Yoon-Nelson	$\frac{C_t}{C_0} = 1 + \exp(\tau k_{YN} - k_{YN}t) \quad (40)$

Fonte: DOTTO *et al.* (2017).

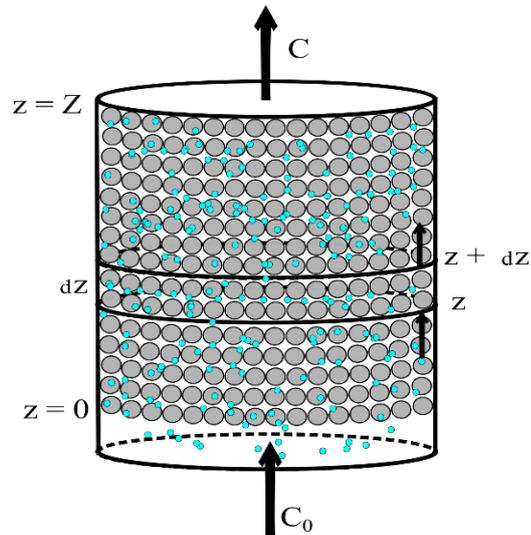
Nos modelos apresentados na Tabela 3, C_t [mg.L⁻¹] é a concentração do adsorvato na saída da coluna; C_0 [mg.L⁻¹] é a concentração do adsorvato na entrada da coluna; k_{BA} [mL.mg⁻¹.min⁻¹] é a constante do modelo cinético de Bohart-Adams; q_0 [mg.g⁻¹] é a capacidade adsortiva estequiométrica do leito (relacionada a capacidade adsortiva prevista pela isoterma de equilíbrio para $C_e = C_0$); t [min] é o tempo; Z [cm] é a altura do leito; v_z [cm.s⁻¹] é a velocidade intersticial do fluido na direção z ; Q [mL.min⁻¹] é a vazão de operação do sistema; m [g] é a massa de adsorvente; τ [min] é o tempo previsto para $C_t/C_0 = 0,5$; k_{Th} [mL.mg⁻¹.min⁻¹] e k_{YN} [min⁻¹] são as constantes cinéticas de Thomas e Yoon-Nelson, respectivamente.

Os balanços de massa diferenciais para um volume elementar de uma coluna de leito fixo, incluindo a fase fluida e o adsorvente dentro deste volume elementar, são utilizados para o desenvolvimento de um modelo matemático que descreve o comportamento cinético do sistema (DOTTO *et al.* 2017). Detalhes sobre o desenvolvimento deste modelo estão descritos a seguir.

2.8.1 Desenvolvimento de modelo matemático de processo adsortivo contínuo

De acordo com Rice e Do (2012), o desenvolvimento de um modelo matemático para a representação de um comportamento de um processo adsortivo em sistema contínuo, operado em uma coluna de leito fixo é realizado a partir de um balanço de massa sobre um elemento diferencial de volume de controle (VC), como apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Representação do elemento diferencial de volume de controle em uma coluna de leito fixo.



Fonte: Adaptado de Rice e Do (2012).

Com base na representação do sistema mostrado na Figura 8, foi realizado um balanço de massa considerando as seguintes hipóteses:

- As partículas do adsorvente são consideradas esféricas e com tamanho uniforme;
- O leito é fixo e não sofre variações geométricas;
- As paredes da coluna são impermeáveis e não sofrem mudanças geométricas;
- O processo ocorre em condições uniformes de temperatura e pressão (isotérmico e isobárico);
- Não ocorrem mudanças nas propriedades físicas do fluido;
- O fluxo é ascendente e unidirecional em z ;
- Não ocorre variação axial na velocidade do fluido no interior do leito.

Assim, o balanço de massa realizado sobre o VC pode ser estabelecido pela Equação 41:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar do} \\ \text{íon metálico} \\ \text{que entra no} \\ \text{VC} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar do} \\ \text{íon metálico} \\ \text{que sai no} \\ \text{VC} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar do} \\ \text{íon metálico} \\ \text{adsorvido no} \\ \text{VC} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar de} \\ \text{acúmulo do íon} \\ \text{metálico no VC} \end{array} \right\} \quad (41)$$

A taxa molar de íon metálico na fase líquida que entra no VC pode ser descrita pela Equação 42:

$$\varepsilon_L N|_z A \quad (42)$$

O termo ε_L [adimensional] se refere à porosidade do leito, $N|_z$ [mol.cm⁻².min⁻¹] é o fluxo molar na fase líquida por área que entra no VC e A [cm²] é o elemento de área perpendicular ao fluxo (z). $N|_z$ pode ser representado pela Equação 43:

$$N|_z = -v_z C + D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (43)$$

em que v_z [cm.min⁻¹] é a velocidade intersticial de escoamento do fluido através do leito, C [mol.L⁻¹] é a concentração do íon metálico na fase líquida e D_{ax} [cm².min⁻¹] é a dispersão axial do leito.

Para a taxa molar de saída do íon metálico do VC na fase líquida pode-se considerar a Equação 44:

$$\varepsilon_L N|_{z+dz} A \quad (44)$$

sendo $N|_{z+dz}$ [mol.cm⁻².min⁻¹] é o fluxo molar que sai do VC na fase líquida. Este parâmetro pode ser estabelecido considerando os dois primeiros termos da expansão em série de Taylor para o fluxo de saída, segundo a Equação 45.

$$N|_{z+\Delta z} = N|_z + \frac{\partial N|_z}{\partial z} \Delta z \quad (45)$$

A taxa de íon metálico adsorvido no sólido (adsorvente) dentro do VC pode ser representada pela Equação 46:

$$(1 - \varepsilon_L) \rho_s \frac{\Delta V}{M} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (46)$$

na qual ρ_s [g.cm⁻³] é a densidade específica do adsorvente, ΔV [cm³] é o volume do elemento infinitesimal, M [g.mol⁻¹] é a massa molar do íon metálico, q [mg.g⁻¹] é a massa de íon metálico adsorvido na fase sólida por massa de adsorvente e t [min] é o tempo.

A taxa molar representando o acúmulo de íon metálico no VC está descrita pela Equação 47:

$$\varepsilon_L \Delta V \frac{\partial C}{\partial t} \quad (47)$$

Substituindo as Equações 42 a 47 na equação do balanço de massa (Equação 41) tem-se a Equação 48:

$$\varepsilon_L \left(-v_z \frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) A \Delta z = (1 - \varepsilon_L) \rho_s \frac{\Delta V}{M} \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_L \Delta V \frac{\partial C}{\partial t} \quad (48)$$

Sabe-se que $\Delta V = A \Delta z$. Dividindo todos os termos por $\varepsilon_L \Delta V$, obtém-se a Equação 49:

$$-v_z \frac{\partial C}{\partial z} + D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{(1 - \varepsilon_L) \rho_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (49)$$

em que $\partial q / \partial t$ é o mesmo definido na Equação 11. As condições iniciais e de contorno podem ser descritas por:

$$\text{Para } t = 0; 0 \leq z \leq Z \Rightarrow C = q = 0$$

$$\text{Para } t > 0 \text{ e } z = 0 \Rightarrow q = 0; C = C_0$$

$$\text{Para } t > 0 \text{ e } z = Z \Rightarrow \frac{\partial C}{\partial z} = 0$$

Na literatura, é possível encontrar estudos adsorptivos utilizando colunas de leito fixo para adsorção de metais pesados em soluções, como, Chao, Chang e Nieva (2014), que avaliaram uma coluna utilizando casca de maracujá *in natura* como leito fixo para a remoção de Pb(II), Cd(II), Cu(II) e Ni(II) em sistemas monocomponentes. Os resultados de capacidade adsorptiva foram de 43,8 mg.g⁻¹, 28,5 mg.g⁻¹, 21,2 mg.g⁻¹ e 18,9 mg.g⁻¹, respectivamente. Os autores utilizaram concentrações iniciais de 300 mg.L⁻¹, numa vazão de 4,0 mL.min⁻¹, pH de 5,4, uma altura do leito de 10 cm, correspondendo a 4,5 g de adsorvente.

Estudos de adsorção em leito fixo foram também realizados por Lim e Aris (2014) utilizando um leito fixo composto por esqueleto de corais para a remoção de íons de Cd(II) e Pb(II) em sistemas monocomponentes. Os experimentos foram realizados em um leito de 1,1 cm, correspondendo a 668 mg de adsorvente, com soluções iniciais dos metais na concentração

de 50 mg.L⁻¹ em uma vazão de 10 mL.min⁻¹. As capacidades adsorptivas foram de 12,2 mg.g⁻¹ e de 25,4 mg.g⁻¹ para o Cd(II) e Pb(II), respectivamente.

Abdolali *et al.* (2017) realizaram estudos adsorptivos em coluna de leito fixo, utilizando como adsorventes uma combinação de resíduos de chá, folhas de bordo e cascas de tangerina modificados quimicamente. Os autores avaliaram a remoção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em sistemas monocomponentes. Os melhores resultados de capacidades adsorptivas, obtidos no ponto de exaustão, foram 38,25 mg.g⁻¹ para o Cd(II), 63,37 mg.g⁻¹ para o Cu(II), 108,12 mg.g⁻¹ para o Pb(II) e 35,23 mg.g⁻¹ para o Zn(II). Os experimentos foram realizados utilizando uma altura de leito de 31 cm, correspondendo a 15 g de adsorvente; vazão de 10 mL.min⁻¹, concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ do metal, tamanho de partícula de 425 a 600 µm e pH de 5,5.

A remoção de Ni(II) e Co(II) foi avaliada separadamente em coluna de leito fixo utilizando folhas da árvore Teca (*Tectona grandis*) como adsorventes (VILVANATHAN; SHANTHAKUMAR, 2017). A concentração inicial utilizada foi de 75 mg.L⁻¹, com uma vazão de 1,0 mL.min⁻¹, numa altura de leito de 3,0 cm, correspondendo a 1,5 g de adsorvente. As capacidades adsorptivas obtidas foram de 23,46 mg.g⁻¹ para o Co(II) e 22,01 mg.g⁻¹ para o Ni(II).

Zaini *et al.* (2018) utilizaram bagaço de cana-de-açúcar para remoção de íons Mn(II) em efluentes industriais. Foram utilizados nos experimentos um volume de 10 L de solução na concentração de 10 mg.L⁻¹, passando por um leito composto de 50 g de adsorvente, em uma vazão de 7 L.min⁻¹ na temperatura de 30°C. Seus resultados foram reportados em percentual de remoção que chegou à 51.95% em 150 min.

Também foram reportados na literatura estudos utilizando coluna de leito fixo, para a remoção de metais pesados, em sistema binário. Martín-Lara *et al.* (2016) realizaram estudos adsorptivos contínuos em leito fixo utilizando pinhas (*Pine cone*) para a remoção de Cu(II) e Pb(II) em sistema binário. As condições operacionais utilizadas foram: concentração inicial de 100 mg.L⁻¹; altura de leito de 14,3 cm, correspondendo a 15 g de adsorvente; vazão de 2,0 mL.min⁻¹; pH de 5 e temperatura de 25 °C. A capacidade adsorptiva do Pb(II) diminuiu na presença do Cu(II) (de 25,24 mg.g⁻¹ para 17,85 mg.g⁻¹), o que não ocorreu para o Cu(II), que não sofreu diferença significativa nos valores de capacidade adsorptiva (6,8 mg.g⁻¹ no sistema binário e 6,5 mg.g⁻¹ em monocomponente).

Hernández-Hernández *et al.* (2017) desenvolveram estudos utilizando carvão ativado comercial de resíduos de ossos para a remoção binária de Zn(II) e Cu(II). O leito foi construído de forma estratificada reversa (com o tamanho de partícula adsorvente diminuindo na direção

do fluxo da coluna). Os resultados obtidos de q para 1 g de adsorvente, um fluxo de $4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, concentração inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foram de $30,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o Cu(II) e $28,6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para o Zn(II), com um tempo de ruptura de 26,7 e 34,1 min, respectivamente.

Estudos desenvolvidos por Mahdi, Yu e Hanandeh (2019) em biocarvão proveniente da carbonização em mufla (550°C) de sementes de tâmaras para a remoção de Pb(II), Cu(II) e Ni(II) em sistemas contínuo e multicomponente foram reportados. Os autores utilizaram 12 g de adsorvente ($Z = 5,0 \text{ cm}$), soluções iniciais equimolares em uma faixa de 0,3 a $4,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, em uma vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e pH 6. Com base em seus resultados, os autores afirmam que em comparação com sistemas monocomponentes, as capacidades de adsorção de cada íon foram reduzidas em uma faixa de 48 a 75%, indicando competição entre eles.

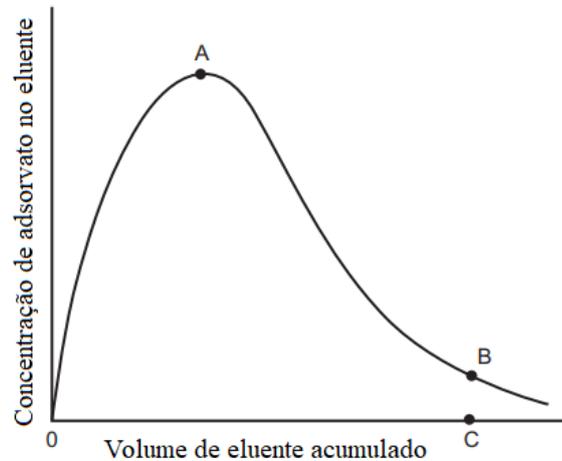
Apesar da literatura constar uma quantidade considerável de trabalhos em colunas de leito fixo, nota-se que a maioria destes trabalhos utilizam modelos empíricos para tentar descrever os dados experimentais obtidos, sem quantificar, por exemplo, os efeitos da dispersão axial do leito.

Independentemente do tipo de processo aplicado na adsorção (descontínuo ou contínuo), faz-se necessária uma avaliação sobre a regeneração e reutilização do adsorvente, indicada por meio de estudos dessortivos.

2.9 PROCESSO DE DESSORÇÃO

A dessorção é uma etapa fundamental para reduzir o custo do tratamento por adsorção ao proporcionar maior vida útil aos adsorventes utilizados (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019). Seu processo consiste na remoção do metal previamente adsorvido utilizando eluentes.

A dessorção em sistema contínuo é um processo no qual o eluente é passado através da coluna contendo adsorvente saturado com o adsorvato. A solução na saída da coluna consiste no eluente e adsorvato recuperados, e o desempenho pode ser visto por meio de uma curva de dessorção, conforme apresentada na Figura 9 (TIEN, 2019).

Figura 9 – Curva de dessorção em leito fixo.

Fonte: Adaptado de Tien (2019).

De acordo com a Figura 9, o aumento inicial da concentração de adsorvato no eluente (segmento 0-A da curva) ocorre quando os espaços na coluna estão inicialmente preenchidos com o fluido restante da adsorção. Se a coluna for previamente drenada, a curva de dessorção passa a começar no ponto A. Após o volume acumulado do eluente atingir o valor correspondente ao ponto C, interrompe-se o processo. Assim, a área sob a curva 0-A-B e o ponto C passam a representar a quantidade de adsorvato recuperado e deve ser aproximadamente a mesma que a quantidade adsorvida, para um processo cíclico bem-sucedido (TIEN, 2019).

Estudos apresentados na literatura reportam resultados da regeneração de adsorventes provindos de resíduos agroindustriais, após processo adsorptivo com metais pesados. Cutillas-Barreiro *et al.* (2016) utilizaram cascas de pinheiro para a remoção de íons Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) em soluções de NaNO₃ (0,01 mol.L⁻¹), avaliados em combinações binárias. As concentrações iniciais utilizadas na etapa de adsorção foram de 10 mmol.L⁻¹ de cada, em uma massa aproximada de 1,2 g de adsorvente. Para a dessorção foi utilizado a solução de NaNO₃ como eluente. Os resultados obtidos indicaram que a dessorção de Cd foi de 2% em sistema monocomponente e aumentou progressivamente em função do aumento da concentração do segundo metal adicionado, chegando a 10%, 14%, 26% e 70% para sistemas binário com o Ni(II), Zn(II), Cu(II) e Pb(II), respectivamente.

A dessorção de Pb(II) e Cr(VI) em carvão amorfo funcionalizado com polietilenoimina, derivado de folhas de dendê, foi avaliada com HCl 0,5 mol.L⁻¹ e NaOH 0,5 mol.L⁻¹. Após o quinto ciclo, foi observada uma diminuição para 88% e 90% da eficiência de remoção para Pb(II) e Cr(VI), respectivamente (EL-SAYED; NADA, 2017).

Basu, Guha e Ray (2019) avaliaram a dessorção de Pb(II), adsorvido em cascas de lentilhas, em coluna de leito fixo. Foram realizados três ciclos sucessivos de adsorção (concentração inicial de 50 ou 100 mg.L⁻¹) e dessorção (HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹) com uma lavagem completa do leito com água destilada entre os processos. A vazão utilizada foi de 15 mL.min⁻¹, por 6 h, em uma altura de leito de 10 cm, correspondendo a 3,2 g de adsorvente. A eficiência da dessorção foi de 97,42% durante o primeiro ciclo e, para os posteriores, manteve o valor de 95,82%.

Qu *et al.* (2019) também realizaram estudos desortivos do Pb(II) em coluna de leito fixo. O adsorvente utilizado foi o resíduo de um tipo de cogumelo muito produzido na China (*Auricularia*). O processo foi conduzido utilizando EDTA (0,1 mol.L⁻¹) como eluente, em três ciclos, alternando os processos de adsorção (concentração inicial de 150 mg.L⁻¹) e dessorção. A vazão utilizada foi de 20 L.min⁻¹ e a altura do leito foi de 25 cm, cuja massa de adsorvente não foi informada. Os resultados mostraram que a eficiência máxima de regeneração foi de 54,49% no primeiro ciclo, diminuindo para 14,11% após os dois outros ciclos.

Analisando os dados reportados na literatura, observa-se que são poucos os trabalhos que desenvolvem uma avaliação sobre o volume utilizado no processo desortivo. Uma quantidade menor de eluente na dessorção com relação ao volume tratado na adsorção aumenta a viabilidade do processo, promovendo a concentração do adsorvato. De outra forma, há apenas uma transferência dos metais de um meio líquido para outro.

3 METODOLOGIA

Este capítulo destina-se à descrição dos materiais utilizados e procedimentos empregados na preparação, seleção e caracterização dos adsorventes, nos ensaios adsorptivos em banho finito em sistema monocomponente e binário, assim como dos ensaios realizados em coluna de leito fixo.

3.1 SOLUÇÕES DE TRABALHO

Foram preparadas soluções estoque na concentração de 1000 mg.L^{-1} a partir do nitrato de cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – marca Dinâmica® e 99% de pureza) e do nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – marca Dinâmica® e 98% de pureza). Todas soluções utilizadas na realização dos experimentos foram preparadas a partir da diluição destas.

Os teores dos íons metálicos foram quantificados no Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama (EAAC) (marca VARIAN, AA 240 FS - *Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer*) em curvas analíticas construídas nos comprimentos de onda de 228,8 ou 326,1 nm para o cádmio e 240,7 ou 346,6 nm para o cobalto, a depender da concentração esperada na amostra. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) para o método foram, respectivamente, de $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,015 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Cd(II) e $0,0125 \text{ mg.L}^{-1}$ e $0,04 \text{ mg.L}^{-1}$ para Co(II). O coeficiente de correlação (r) obtido foi maior que 0,93 e o coeficiente de variação percentual (CV%) menor do que 3,5%, sendo assim considerada precisa e exata, conforme INMETRO (2003) e Harris (2001), respectivamente.

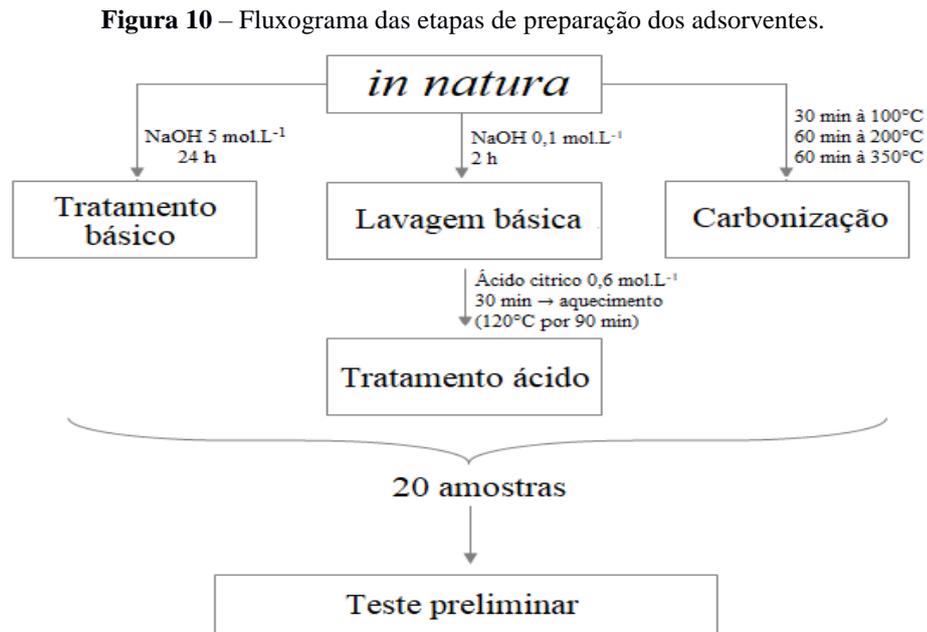
3.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Como biomassas precursoras para os adsorventes, foram utilizados resíduos de cascas de abacaxi (*Ananas comosus*) e goiaba (*Psidium guajava*), bem como, sabugos de milho (*Zea mays*) cru e cozido (em água e sal de cozinha). As cascas foram provenientes do descarte de uma empresa de produção de polpas de frutas congeladas, já os sabugos foram oriundos de estabelecimentos comerciais alimentícios. Ambos os empreendimentos são pertencentes à região metropolitana do Recife, Pernambuco, Brasil.

As biomassas foram separadas, lavadas em água corrente, cortadas em pedaços menores (espessura aproximada de 1,0 cm), quando foi necessário, e foram secas por cerca de 6 horas a $105 \pm 1^\circ\text{C}$ em estufa de secagem (Marca Splabor). Os pedaços secos foram triturados em

moinho de facas (marca MARCONI) e posteriormente lavados em água destilada, sendo submersos por cerca de 30 minutos, até que não houvesse mais coloração na água. Este material foi seco novamente em estufa por 24 horas a $60 \pm 1^\circ\text{C}$. Os resíduos assim tratados foram chamados de adsorvente *in natura*.

A metodologia de preparação dos adsorventes foi realizada conforme fluxograma apresentado na Figura 10.



Fonte: A autora, 2019.

As nomenclaturas adotadas para os adsorventes *in natura* e modificados estão expressas na Tabela 4.

Tabela 4 – Nomenclatura dos adsorventes preparados.

Material Precursor	Adsorvente <i>in natura</i>	Adsorvente modificado
Cascas de abacaxi (<i>Ananas comosus</i>)	AB	A _x
Cascas e sementes de goiaba (<i>Psidium guajava</i>)	GB	G _x
Sabugo de milho cru (<i>Zea mays</i>)	MCR	MCR _x *
Sabugo de milho cozido (<i>Zea mays</i>)	MCZ	MCZ _x *

Fonte: A autora, 2019.

*Em que *x* corresponde ao tratamento físico ou químico que o resíduo recebeu, podendo ser: C para carbonizado, LB para lavagem básica, TA para tratamento ácido e TB para tratamento básico.

3.2.1 Modificação química

Uma fração dos adsorventes *in natura* preparados foi utilizada para testar diferentes metodologias de modificações químicas de materiais lignocelulósicos, em busca do aumento na eficiência na adsorção de metais pesados em solução. Foram estas: tratamento básico (TB), realizado a partir de uma adaptação da metodologia descrita por Júnior *et al.* (2009); lavagem básica (LB) e tratamento ácido (TA), ambos realizados de acordo com metodologia adaptada de Vaughan, Seo e Marshall (2001).

Para o TB, 30 g do adsorvente *in natura* foi adicionado em 500 mL de solução de NaOH (5 mol.L⁻¹) por 24 horas. Após este tempo, o material foi filtrado e lavado com água destilada até aproximadamente atingir o pH 7, medido com papel indicador de pH (Merck). Depois, foram secos em estufa de secagem (Marca Splabor) à 70 ± 1°C por 24 horas.

A LB foi realizada adicionando em um béquer 50 g de adsorvente *in natura* e 1 L de NaOH na concentração de 0,1 mol.L⁻¹, por 2 horas. Após este período, o material foi lavado colocando-o em 400 mL de água destilada por 30 minutos. Este procedimento de lavagem com água foi repetido até a neutralidade. A biomassa foi então colocada em estufa de secagem por 24 horas na temperatura de 60 ± 1°C.

O TA foi elaborado com o adsorvente após ter passado pela LB. Foram adicionados em um béquer 50 g do adsorvente modificado em 500 mL de ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇.H₂O, 99%, NEON) na concentração de 0,6 mol.L⁻¹. Estes foram agitados a 400 rpm em uma mesa agitadora (IKA®KS, 130 Control) por 30 minutos em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Posteriormente, foram levados para estufa onde permaneceram por 24 horas na temperatura de 60 ± 1°C. Após este período, a temperatura foi elevada para 120 ± 1°C por 90 minutos. Depois de esfriar, os adsorventes foram lavados com água destilada até atingirem valores próximos à neutralidade e foram levados novamente à estufa para secar por 24 horas a 60 ± 1°C.

3.2.2 Carbonização

A carbonização dos adsorventes *in natura* foi realizada colocando cerca de 15 g em uma cápsula de porcelana, levando para aquecimento em forno mufla (Marca QUIMIS®) em uma rampa de 10°C.min⁻¹. Cada material foi aquecido por 30 minutos à 100°C, uma hora à 200°C e mais uma hora à 350°C, conforme Gama *et al.* (2018).

Todos os adsorventes preparados foram peneirados a uma granulometria menor que 0,090 mm, conforme Ezechi *et al.* (2015). Posteriormente, foram armazenados em recipientes plásticos, até sua utilização.

3.3 TESTE PRELIMINAR DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO

Foram realizados testes adsorptivos para sistemas monocomponentes em triplicata utilizando os materiais preparados, conforme adaptado de Kılıç *et al.* (2013). Adicionou-se em frascos de Erlenmeyer (250 mL) 0,1 g de adsorvente e 50 mL de solução do metal na concentração de 100 mg.L⁻¹, no pH natural da solução (5,3 ± 0,5), sob uma agitação de 300 rpm, por 3 h em temperatura ambiente (25 ± 2°C). Em seguida, foram filtrados em papel de filtro quantitativo faixa azul (marca UNIFIL).

A quantidade adsorvida por massa de adsorvente (capacidade adsorptiva, q) foi calculada utilizando a Equação 50:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (50)$$

sendo, q [mg.g⁻¹] a capacidade adsorptiva; C_0 e C_f [mg.L⁻¹] as concentrações inicial e final, respectivamente; V [L] o volume da solução e m [g] a massa de adsorvente.

Com base nos resultados das capacidades adsorptivas encontradas, selecionou-se o material com o método de preparação mais eficiente para a remoção dos íons cádmio e cobalto. Este, então, foi produzido em quantidade suficiente para a realização dos demais estudos.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A degradação térmica para o precursor do adsorvente selecionado foi avaliada por análise termogravimétrica (TG), realizada no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM/UFPE).

As propriedades físico-químicas do adsorvente selecionado e seu precursor foram caracterizadas pela técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio (análise realizada no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC/UFPE)) para a obtenção dos valores da área superficial específica (método de BET); diâmetro médio, distribuição e volume de poros (método de BJH); por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

(FT-IR) para a identificação dos grupos funcionais presentes na superfície (análise realizada no Laboratório de Combustíveis (LAC/UFPE)) e pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) (realizado no LEAQ/UFPE), para determinação da carga superficial do adsorvente em função do pH inicial da solução.

Além disso, o adsorvente selecionado também foi avaliado pelo método de Titulação de Boehm (TBH) (realizado no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ/UFPE)) para a quantificação dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície do adsorvente. Por fim, após o estudo de equilíbrio de adsorção, o material foi caracterizado por FT-IR visando elucidar possíveis modificações que teriam ocorrido nos grupos funcionais ao final do processo.

3.4.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada com o precursor (*in natura*) do adsorvente selecionado. Nos ensaios foi utilizada uma termobalança da marca NETZSCH (modelo STA 449 F3 Jupiter), em atmosfera com fluxo de nitrogênio de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram utilizados cadinhos de alumina contendo $6,0 \pm 0,5 \text{ mg}$ da amostra e a taxa de aquecimento foi de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em um intervalo de 40 a 800°C .

3.4.2 Adsorção/dessorção de nitrogênio

As medidas da área superficial específica, diâmetro médio, distribuição e volume de poros foram obtidas por meio de isotermas de adsorção e dessorção de gás N_2 à 77 K utilizando o equipamento Quantachrome, modelo NOVA-2000. As amostras foram preliminarmente aquecidas sob vácuo a 50°C exceto os adsorventes carbonizados, que foram a 120°C , durante 6 horas. A área superficial específica foi calculada usando a equação padrão de Brunauer-Emmett-Teller (BET) na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,0 a 0,3. O valor do diâmetro médio e distribuição de poros foi obtido pelo método BJH na dessorção.

3.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

As análises de FT-IR foram realizadas em um Espectrômetro (marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400) utilizando a técnica de Refletância Total Atenuada (ATR). Os espectros de absorção foram obtidos na região do infravermelho de 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Os resultados foram tratados através do *software* Origin (Versão 8.0).

3.4.4 Titulação de Boehm

Na análise, 0,5 g do adsorvente foi transferido para frascos Erlenmeyer de 250 mL e foram adicionados 50 mL, separadamente, de soluções de 0,1 mol.L⁻¹ de hidróxido de sódio (NaOH, marca Química Moderna), carbonato de sódio (Na₂CO₃, marca Nuclear), bicarbonato de sódio (NaHCO₃, marca Vetec) e ácido clorídrico (HCl, marca Química Moderna). Este ensaio foi realizado em duplicata. Os frascos foram agitados a 200 rpm por 24 h. Após este período, as amostras foram filtradas em papel de filtro faixa azul. Para a neutralização dos excessos de base ou ácido, realizaram-se titulações reversas em 10 mL do filtrado (em triplicata) utilizando as soluções padronizadas de HCl ou NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Ensaio em branco (sem adsorvente), seguindo todo o procedimento também foram realizados.

Os grupos funcionais contendo oxigênio foram determinados com base no pressuposto de que NaHCO₃ neutraliza grupos carboxílicos, Na₂CO₃ neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, NaOH neutraliza todos os ácidos orgânicos e grupos funcionais ácidos, incluindo fenólicos, enquanto o HCl neutraliza todos os grupos alcalinos (LI *et al.* 2017a). A quantificação destes grupos (X_{grupos}) [mmol.g⁻¹] foi calculada utilizando a Equação 51:

$$X_{grupos} = \frac{V_T N_b (V_B - V_{am})}{V_{al}} \quad (51)$$

em que V_T [mL] é o volume do reagente utilizado em agitação (HCl, NaOH, Na₂CO₃ ou NaHCO₃); N_b [mol.L⁻¹] é a concentração do titulante padronizado; V_B [mL] é o volume gasto do titulante nas amostras em branco; V_{am} [mL] é o volume gasto do titulante nas amostras filtradas; V_{al} [mL] é o volume da alíquota do filtrado, tomado para a titulação.

3.4.5 Determinação do pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi realizado com base na metodologia descrita por Pezoti *et al.* (2016). Em 10 frascos Erlenmeyers (50 mL) foram adicionados 0,1 g do adsorvente em contato com 25 mL de água destilada cujo pH foi ajustado no intervalo de 2 a 11. O ajuste foi feito no pHmetro digital da marca QUIMIS[®] modelo Q400AS, utilizando NaOH 0,1 mol.L⁻¹ ou HCl 0,1 mol.L⁻¹. Os frascos ficaram sob agitação de 300 rpm por 24 horas, a 25 ± 2°C. Após este tempo, os valores de pH foram medidos novamente. O pH_{PCZ} do material foi estimado a partir do gráfico de pH_{final} – pH_{inicial} *versus* pH_{inicial}, obtido no ponto em que a curva interceptou o eixo das abscissas.

3.5 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO

O pH inicial da solução utilizada para realização dos experimentos foi definido com base na avaliação conjunta de três estudos: o valor do pH_{PCZ} , os diagramas equilíbrio químico para o Cd(II) e Co(II) obtidos com auxílio do *software HYDRA*, que foi desenvolvido por Puigdomenech (2004), e o estudo da capacidade dos adsorventes com a variação do pH inicial da solução.

Os diagramas de equilíbrio químico estimam os valores teóricos do pH da solução em que pode começar a ocorrer a precipitação do metal e também identificam as diferentes espécies químicas que os íons metálicos podem formar em meio aquoso, em função do pH do meio. A faixa de concentração utilizada na simulação foi de 3 a 300 $mg.L^{-1}$, o que equivale, aproximadamente na faixa de 0,027 a 2,7 $mmol.L^{-1}$ para o Cd(II) e de 0,05 a 5,0 $mmol.L^{-1}$ para o Co(II).

O estudo da capacidade do adsorvente com a variação do pH inicial da solução foi realizado conforme adaptação de experimentos realizados por Krishnan; Sreejalekshmi; Baiju (2011). Foram adicionados em frascos Erlenmeyers (250 mL) 0,1 g de adsorvente em 50 mL de solução de Cd(II) ou Co(II) (sistemas monocomponentes) na concentração inicial de 100 $mg.L^{-1}$, numa faixa de pH de 2 a 9 (utilizando NaOH 0,1 $mol.L^{-1}$ e HNO₃ 0,1 $mol.L^{-1}$), sob agitação de 300 rpm por 3 horas, a $25 \pm 2^{\circ}C$. Após este tempo, a solução foi filtrada em papel filtro faixa azul (marca UNIFIL) para a remoção do adsorvente. Também foram realizados ensaios sem a presença do adsorvente visando avaliação de possível precipitação. A solução final foi então quantificada pelo EAAC e as capacidades adsorptivas foram calculadas através da Equação 50, item 3.3.

3.6 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MASSA DO ADSORVENTE POR VOLUME DA SOLUÇÃO

Estudos em banho finito e sistemas monocomponentes foram realizados visando encontrar a melhor relação entre a massa de adsorvente e volume do adsorvato para a remoção de Cd(II) e Co(II). Foram avaliadas as capacidades adsorptivas (Equação 50, item 3.3) do adsorvente em uma relação de 1, 2, 4, 8, 12 e 16 $g.L^{-1}$, conforme adaptação de Petrović *et al.* (2016). Os ensaios foram realizados na velocidade de 300 rpm, no pH natural da solução, em temperatura ambiente ($25 \pm 2^{\circ}C$), no tempo de 3 horas. O estudo foi realizado em triplicata. Para cada concentração, o percentual de remoção (%R) foi calculado através da Equação 52.

$$\%R = \frac{(C_0 - C_f)100}{C_0} \quad (52)$$

Na Equação 52, tem-se que C_0 e C_f [mg.L⁻¹] são as concentrações iniciais e finais, respectivamente, dos íons metálicos em solução.

Desta forma, obteve-se um gráfico da capacidade adsortiva e da porcentagem de remoção em função da relação massa do adsorvente/volume da solução (m/V), sendo escolhido o valor mais próximo ao ponto de intersecção das curvas.

3.7 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

A influência da velocidade de agitação (VA) sobre a capacidade adsortiva foi avaliada, conforme adaptação de Fadel *et al.* (2017) para sistemas monocomponentes. Utilizando 0,1 g do adsorvente em contato com 50 mL da solução dos íons de Cd(II) ou Co(II) na concentração de 100 mg.L⁻¹, no pH natural da solução, foram submetidos a velocidades de agitação de 100, 150, 200, 250, 300 rpm e sem agitação, à temperatura de 25 ± 2°C, por 3 horas. Em seguida, foram filtrados em papel de filtro quantitativo faixa azul (marca UNIFIL). Este estudo foi realizado em triplicata.

3.8 AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO

Os experimentos de estudo cinético em sistemas monocomponentes foram realizados colocando em contato o adsorvente com as soluções dos íons Cd(II) e Co(II) (nas concentrações de 3 a 200 mg.L⁻¹), nos tempos de 0; 3; 5; 10; 20; 30; 60; 90; 120; 180; 360 minutos. As demais condições experimentais utilizadas foram as definidas com base nos resultados obtidos nos itens de 3.5 a 3.7.

O comportamento dos resultados experimentais foi avaliado utilizando o modelo de volume do poro e difusão superficial (PVSDM). As principais equações e condições (iniciais e de contorno), assim como, os parâmetros necessários como coeficientes de transferência de massa externa e coeficientes difusivos, foram obtidos conforme descrito no item 2.6.1.2. O desenvolvimento detalhado da solução numérica do modelo foi realizado utilizando o método de aproximação por diferenças finitas. A determinação do coeficiente de difusão superficial (D_s) [m².s⁻¹] foi feita pelo ajuste não linear do modelo aos dados experimentais de concentração

de cada metal ao longo do tempo, pelo método dos mínimos quadrados. Para isto, utilizou-se o *software* MATLAB R20216a (Mathworks Inc.), considerando a minimização da função objetivo (Equação 53):

$$f_{obj}(D_s) = \sum_i (C_{exp,i} - C_{mod,i})^2 \quad (53)$$

na qual C_{exp} [mg.L⁻¹] é a concentração experimental e $C_{mod,i}$ [mg.L⁻¹] é a concentração prevista pelo modelo.

3.9 EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

Após definição do tempo de equilíbrio, obtido pelo estudo cinético, foram realizados ensaios nas mesmas condições estabelecidas nos estudos anteriores. Os experimentos foram realizados em sistemas monocomponentes para concentrações na faixa de 3 a 200 mg.L⁻¹. Para a avaliação do comportamento das isotermas obtidas, os dados experimentais foram aplicados aos modelos não lineares de Langmuir (Equação 20), Freundlich (Equação 22) e Sips (Equação 23).

Os parâmetros destes modelos também foram calculados através de regressão não linear utilizando o *software* Origin 8.0. Foi considerado como melhor ajuste entre o modelo e os dados experimentais, tanto para a cinética quanto para o equilíbrio, o modelo para o qual o valor do coeficiente de variância (S_R^2) foi menor.

3.10 TERMODINÂMICA DO PROCESSO ADSORTIVO

Os estudos termodinâmicos foram realizados sob as mesmas condições que o estudo de equilíbrio, variando apenas as temperaturas para 303, 318 e 333 K (30, 45 e 60°C). O coeficiente de equilíbrio foi obtido pela Equação 37 (item 2.7) e os parâmetros termodinâmicos foram calculados através das Equações 35 e 36 (item 2.7).

3.11 EQUILÍBRIO ADSORTIVO EM SISTEMA BINÁRIO E BANHO FINITO

Foram realizados estudos de equilíbrio em um sistema binário (Cd(II) + Co(II)) pela obtenção de três isotermas, utilizando nas proporções molares de 2:1, 1:1 e 1:2, conforme

descrito por Pipíška *et al.* 2017. As concentrações iniciais utilizadas em cada razão molar estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 – Concentrações iniciais utilizadas em mmol.L⁻¹ e suas aproximações em mg.L⁻¹ para as isotermas em sistema binário.

Cd(II) : Co(II)					
2:1		1:1		1:2	
<i>C</i> ₀ [mmol.L ⁻¹]	<i>≈C</i> ₀ [mg.L ⁻¹]	<i>C</i> ₀ [mmol.L ⁻¹]	<i>≈C</i> ₀ [mg.L ⁻¹]	<i>C</i> ₀ [mmol.L ⁻¹]	<i>≈C</i> ₀ [mg.L ⁻¹]
0,2 : 0,1	22 : 6	0,1 : 0,1	11 : 6	0,1 : 0,2	11 : 12
0,5 : 0,25	56 : 15	0,5 : 0,5	56 : 29	0,25 : 0,5	28 : 29
1,0 : 0,5	112 : 29	1,0 : 1,0	112 : 59	0,5 : 1,0	56 : 59
2,0 : 1,0	225 : 59	2,0 : 2,0	225 : 118	1,0 : 2,0	112 : 118
2,5 : 0,75	281 : 74	2,5 : 2,5	281 : 147	1,25 : 2,5	141 : 147
3,0 : 1,5	337 : 88	3,0 : 3,0	337 : 177	1,5 : 3,0	169 : 177

Fonte: A autora, 2019.

Os experimentos de cada isoterma foram realizados nas condições experimentais estabelecidas nos estudos anteriores, utilizando as concentrações iniciais de íons Cd(II) e Co(II) conforme apresentadas na Tabela 5. Os modelos de isotermas para um sistema binário apresentados nas Equações de 24 a 33 (item 2.6.3) foram aplicados e os seus parâmetros foram obtidos através de regressão não linear, por meio do ajuste simultâneo das equações, utilizando o *software* Origin 8.0.

A fim de avaliar os ajustes dos modelos em sistema binário aos dados experimentais, utilizou-se o desvio padrão percentual de Marquardt (MPSD), dado pela Equação 54 (MARQUARDT, 1963):

$$MPSD = 100 \sqrt{\frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \left(\frac{q_{e,i}^{exp} - q_{e,i}^{cal}}{q_{e,i}^{exp}} \right)^2} \quad (54)$$

sendo, *N* o número de experimentos; *p* o número de parâmetros do modelo; *q*_{*e,i*}^{exp} [mg.g⁻¹] e *q*_{*e,i*}^{cal} [mg.g⁻¹] as capacidades adsorptivas experimentais e calculadas pelo modelo, respectivamente.

3.12 DESSORÇÃO EM BANHO FINITO

Foram realizados testes em banho finito conforme Kołodyńska, Krukowska e Thomas (2017) adaptado para avaliar a eficiência de diferentes eluentes na dessorção dos íons metálicos adsorvidos pelo adsorvente selecionado no teste preliminar. Os testes foram realizados em duplicatas.

Foi realizado o processo adsortivo em banho finito utilizando 6 frascos do tipo Erlenmeyer (250 mL), nas condições operacionais já definidas nos estudos anteriores, utilizando 50 mL da solução binária equimolar na concentração inicial de 0,75 mmol.L⁻¹. Após a etapa de filtração em papel de filtro faixa azul (Marca UNIFIL), cada papel de filtro com o adsorvente foi identificado e colocado em estufa de secagem (Marca Splabor) a 60 ±1°C por 24 h para secar. Após este período, o material seco foi transferido para um frasco Erlenmeyer (250 mL) e a sua massa foi quantificada.

Para os ensaios de dessorção foram adicionados 10 mL do eluente (HCl ou HNO₃) nas concentrações de 0,1; 0,5 ou 1,0 mol.L⁻¹ em cada frasco separadamente. As condições de velocidade de agitação, tempo e temperatura foram as mesmas utilizadas na etapa de adsorção.

A eficiência de dessorção ($E(\%)$) foi representada pela razão entre a quantidade de metal dessorvido e a quantidade do metal adsorvido, que para sistemas em banho finito, pôde ser calculado conforme a Equação 55.

$$E(\%) = \frac{C_{fdes}}{(C_{iad} - C_{fad})} \frac{V_{des} m_{ad}}{V_{ad} m_{des}} \times 100\% \quad (55)$$

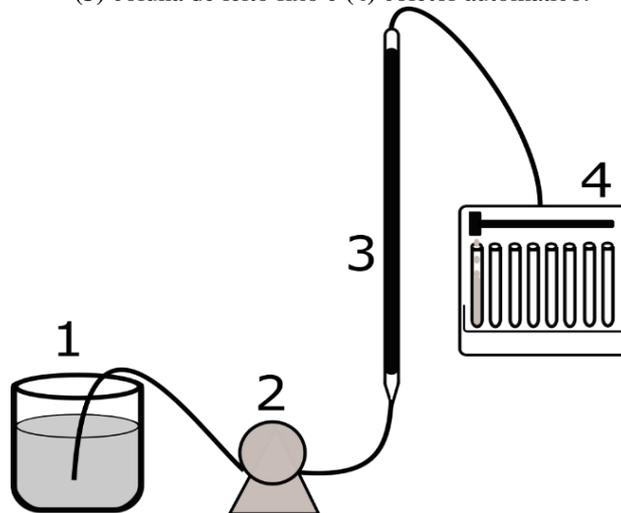
C_{fdes} [mg.L⁻¹] é a concentração final do metal no eluente; C_{iad} e C_{fad} [mg.L⁻¹] são as concentrações iniciais e finais da solução metálica na adsorção; V_{des} [mL] é o volume de eluente utilizado na dessorção; V_{ad} [mL] é o volume da solução metálica utilizado na adsorção; m_{ad} [g] é a massa de adsorvente utilizada na adsorção e m_{des} [g] é a massa de adsorvente utilizada na dessorção.

3.13 ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO

Os experimentos de adsorção dos metais em sistema binário foram realizados em um processo contínuo, constituído por uma coluna de borosilicato (diâmetro interno de 0,6 cm) acoplada a uma bomba peristáltica (Marca MILAN®). O leito fixo foi composto pelo material

adsorvente selecionado na granulometria de 0,15-0,21 mm na altura de 24 cm (aproximadamente $2,1 \pm 0,2$ g de adsorvente). Inicialmente, o leito foi alimentado com água destilada. Uma representação esquemática do sistema utilizado é apresentada na Figura 11.

Figura 11 – Esquema do sistema adsorutivo contínuo utilizado nos experimentos. (1) reservatório; (2) bomba peristáltica; (3) coluna de leito fixo e (4) coletor automático.



Fonte: A autora, 2019.

Conforme representação da Figura 11, a solução binária (Cd(II) + Co(II)) contendo os metais em uma concentração inicial equimolar de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ foi colocada no reservatório e foi bombeada em fluxo ascendente pela coluna de leito fixo em três diferentes vazões ($5, 7,5$ e 10 mL.min^{-1}). A coleta das amostras foi realizada por meio de um coletor fracionário (marca GILSON) em tempos pré-estabelecidos (1 a 660 minutos) até a completa saturação do leito ($C_f = C_0$). Para o estudo do efeito das concentrações iniciais, foi utilizada a menor vazão (5 mL.min^{-1}) visando uma melhor avaliação das variações. Utilizou-se concentrações equimolares de $0,25; 0,5$ e $0,75 \text{ mmol.L}^{-1}$.

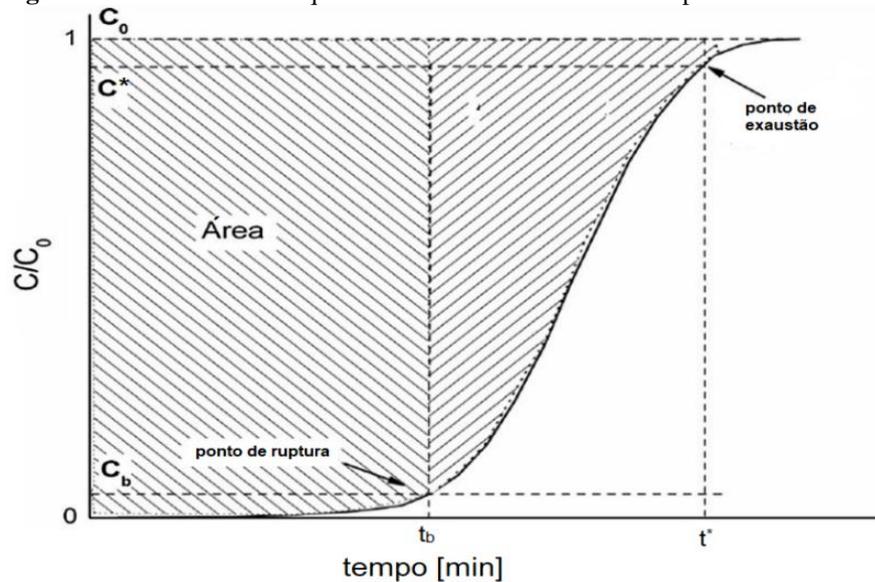
Para melhor compreensão do comportamento adsorutivo em leito fixo em sistema binário, também foram realizados estudos partindo de solução monocomponente de Cd(II) ou Co(II) na concentração de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ em um fluxo ascendente de $7,5 \text{ mL.min}^{-1}$. No topo da coluna, foram retiradas amostras no mesmo intervalo de tempo do estudo em sistema binário, até a saturação do sistema.

O cálculo da capacidade adsorativa experimental do adsorvente selecionado em sistema contínuo (q_c) [mg.g^{-1}] foi realizado conforme descrito por Silva *et al.* (2002), citado por Barquilha *et al.* (2017) e apresentado na Equação 56.

$$q_c = \frac{C_0 Q}{1000 m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt \quad (56)$$

Em que: C_0 [mg.L⁻¹] é a concentração do adsorvato na entrada da coluna, C_t [mg.L⁻¹] é a concentração do adsorvato na saída da coluna no tempo t [min], Q [mL.min⁻¹] é a vazão do sistema, m_s [g] é a massa de adsorvente utilizada na coluna. A Figura 12 apresenta a área referida pelo termo da integral da Equação 56.

Figura 12 – Área relativa a quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente.



Fonte: PATEL, 2019.

A obtenção da área acima da curva de ruptura, apresentada na Figura 12, foi realizada utilizando o método de integração do *software* Origin 8.0.

3.13.1 Modelagem matemática do processo contínuo

Com base no comportamento dinâmico do processo adsorptivo obtido experimentalmente, foi desenvolvido um modelo matemático a fim de representar o processo de adsorção dos íons metálicos pelo adsorvente selecionado em sistema contínuo. O modelo foi desenvolvido a partir de um balanço de massa realizado sobre um elemento diferencial do volume de controle na coluna de adsorção, conforme apresentado no item 2.8.1.

Nesse sentido, foram realizados ajustes dos dados experimentais ao modelo proposto, considerando a rotina *pdepe* do *software* MATLAB R2016a (MathWorks Inc.), a fim de se determinar a dispersão axial (D_{ax}). Para tal, foi realizada a minimização da função objetivo conforme apresentada na Equação 53.

3.13.2 Estudo da dessorção em leito fixo

Foram realizados ensaios para avaliação do desempenho do leito em três ciclos de uso. Para este experimento, foram utilizadas a vazão de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e a concentração de $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ da solução metálica em sistema binário. A dessorção foi realizada utilizando o eluente que obteve a melhor eficiência no sistema em banho finito, como descrito no item 3.12.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão apresentados os resultados da seleção do adsorvente, sua caracterização e os consecutivos estudos de avaliação da remoção dos íons Cd(II) e Co(II) em soluções aquosas, juntamente com as discussões e considerações pertinentes a cada um dos experimentos e análises efetuados.

4.1 TESTE PRELIMINAR DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO

Foram realizados testes de adsorção dos íons Cd(II) e Co(II) nos adsorventes preparados, a fim de selecionar o material que obtivesse a maior capacidade adsortiva. Os resultados obtidos para os adsorventes *in natura* (cascas de abacaxi (AB), cascas e sementes de goiaba (GB), sabugos de milho crus (MCR) e sabugos de milho cozidos (MCZ)), para os modificados quimicamente e para os carbonizados em forno mufla estão dispostos na Tabela 6. Destacado em negritos estão os maiores valores de capacidade adsortiva para cada material precursor (linha horizontal) e em azul para cada tratamento (linha vertical).

Tabela 6 – Capacidades adsortivas. Condições: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $(m/V) = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $(VA) = 300 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Metal	Material precursor	$q \text{ [mg.g}^{-1}\text{]}$				
		<i>in natura</i>	LB	TB	TA	C
Cd(II)	AB	16,15 ± 1,48	16,34 ± 2,28	16,06 ± 1,36	1,94 ± 0,09	25,06 ± 3,34
	GB	12,26 ± 1,96	20,00 ± 1,24	18,69 ± 3,15	1,68 ± 0,31	12,29 ± 2,22
	MCR	20,08 ± 1,76	18,72 ± 2,21	1,83 ± 0,91	0,95 ± 0,27	42,94 ± 1,43
	MCZ	8,16 ± 0,59	14,88 ± 0,65	9,74 ± 0,98	1,30 ± 0,66	21,68 ± 2,60
Co(II)	AB	9,20 ± 0,91	12,54 ± 0,91	7,73 ± 0,87	0,61 ± 0,06	15,03 ± 0,93
	GB	7,80 ± 0,35	9,66 ± 0,48	10,88 ± 1,34	0,11 ± 0,08	8,38 ± 1,22
	MCR	8,56 ± 0,39	8,74 ± 1,56	1,51 ± 2,16	0,01 ± 0,02	18,64 ± 1,77
	MCZ	14,99 ± 1,31	15,31 ± 0,87	3,91 ± 1,22	0,59 ± 0,03	16,95 ± 1,75

Fonte: A autora, 2019.

LB – Lavagem básica; TB – Tratamento básico; TA – Tratamento ácido; C – Carbonizado.

Através da análise da Tabela 6 observa-se que os adsorventes *in natura* obtiveram valores de capacidade adsortiva (q) entre 8,16 e 20,08 mg.g^{-1} para o Cd(II) e 7,8 e 14,99 mg.g^{-1}

para o Co(II). Estes resultados estão de acordo com valores encontrados na literatura para biomassas sem nenhum tipo de modificação, como por exemplo, no trabalho de Farnane *et al.* (2017) que em estudos realizados com cascas de alfarroba obtiveram q_{exp} igual a $12,65 \text{ mg.g}^{-1}$ para o Co(II) sob as mesmas condições experimentais que as apresentadas na metodologia do presente trabalho (item 3.3). Resultados semelhantes também foram obtidos em experimentos realizados por Basu, Guha e Ray (2017) para a remoção de Cd(II) em cascas de lentilhas, que obtiveram q_{exp} de $16,80 \text{ mg.g}^{-1}$ para $0,1 \text{ g}$ de adsorvente em contato com 50 mL de solução na concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , pH 5,0, temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 120 rpm por 24 horas.

Os resultados apresentados na Tabela 6 para os adsorventes modificados com NaOH (LB e TB), indicam que, em média, a LB obteve melhores valores de capacidades que o TB, exceto para a GB na adsorção de íons Co(II). Apesar das metodologias utilizarem o mesmo reagente, as concentrações e tempo de contato são diferentes, indicando que estes fatores podem também influenciar nas alterações ocasionadas na superfície do material (JÚNIOR *et al.* 2009).

De acordo com Gurgel *et al.* (2008), concentrações mais baixas de hidróxido de sódio ($\sim 10\%$) provocam um rearranjo do empacotamento cristalino das cadeias de celulose I (arranjo cristalino altamente organizado) para celulose II (configuração com menor grau de cristalinidade). Esta redução da cristalinidade tende a gerar um aumento na área superficial do material, resultando em uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis para a adsorção do Co(II) e Cd(II). Da mesma forma, Júnior *et al.* (2009) afirmam que soluções de hidróxido de sódio superiores a $17,5\%$ podem gerar uma série de reações de degradação, solubilizando parte da celulose. Este fato pode ocasionar maior perda de massa e atenuação do número de grupos funcionais em sua superfície, o que pode ter resultado na diminuição da capacidade na maioria dos adsorventes, após o TB.

Resultados semelhantes aos encontrados no presente trabalho foram obtidos por Nadeem *et al.* (2014), em estudos realizados com folhas de *Mangifera indica* modificadas com NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) na adsorção de Co(II). Os autores reportaram um aumento na capacidade adsorptiva quando comparada com o material sem nenhuma modificação. Para o Cd(II), Saraeian *et al.* (2018) obtiveram aumentos na capacidade adsorptiva da gramínea (*Sorghum x drummondii*) com a modificação química utilizando $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH, quando comparado ao material *in natura*. Constataram ainda que o aumento da capacidade adsorptiva foi maior quando a modificação química foi realizada utilizando uma concentração de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ do NaOH.

Os resultados obtidos para todos os materiais na modificação ácida (TA) (Tabela 6), quando comparado aos valores apresentados por seus precursores *in natura*, indicaram uma acentuada diminuição na capacidade adsortiva. Estes experimentos atingiram uma redução de 99,9% no valor de q (MCRTA para o Cobalto).

De acordo com Nadeem *et al.* (2014), ácidos orgânicos fracos como ácido acético ou ácido cítrico podem causar reticulação dos grupos hidroxila presentes nas moléculas de glicose da parede celular dos materiais lignocelulósicos, e com isso, ocasionar também a redução da área superficial. Desta forma, o alto grau de reticulação e a área superficial reduzida podem inibir a interação efetiva entre o metal e os sítios de ligação específicos, resultando na redução da adsorção. Este comportamento também foi relatado por Farnane *et al.* (2017), Módenes *et al.* (2015), Nadeem *et al.* (2014) e Velazquez-Jimenez; Pavlick; Rangel-Mendez (2013).

A Tabela 6 ainda descreve os resultados da capacidade adsortiva dos adsorventes após a carbonização. Nota-se que esta metodologia gerou um aumento do q para todas as biomassas avaliadas. Destas, o MCRC foi o adsorvente que proporcionou a maior capacidade adsortiva para ambos metais, obtendo um aumento, em relação ao *in natura*, de 117,8% para o Co(II) e 113,8% para o Cd(II).

Rangabhashiyam e Balasubramanian (2019) afirmam que carvões provenientes de materiais lignocelulósicos geram características atribuídas à sua estrutura porosa, o que resulta em uma maior área superficial comparado ao material *in natura*, contribuindo, assim positivamente com o processo adsortivo. Além disto, de acordo com Li *et al.* (2017b), o pH e a carga superficial de biocarvões variam com o tipo de biomassa e com a temperatura de pirólise, possibilitando o aumento de cargas negativas ou grupos funcionais ácidos, fatores que aumentam a eficiência de adsorção de cátions, como os metais.

Os resultados obtidos pelo MCRC estão de acordo com valores encontrados na literatura para carvões oriundos de materiais agroindustriais, como por exemplo, no trabalho de Bhatnagar, Minocha e Sillanpää (2010). Estes autores obtiveram uma capacidade adsortiva de 22 mg.g⁻¹ para a remoção de Co(II) utilizando biocarvão preparado pela carbonização em mufla de cascas de limão à 500°C. Os experimentos foram realizados à 25°C, porém, utilizando uma concentração inicial de 1000 mg.L⁻¹ no pH 6, com uma dosagem de adsorvente de 10 g.L⁻¹ por 600 minutos. Deng *et al.* (2019) em estudos para a remoção de Cd(II) por biocarvão obtido da carbonização da palha de arroz à 400°C reportaram um valor de capacidade máxima de 37,14 mg.g⁻¹, com C_0 de 200 mg.L⁻¹ no pH 5,5, numa dosagem de adsorvente de 1 g.L⁻¹ em agitação de 200 rpm por 24 horas à 25°C.

Assim, com base nos resultados obtidos e discutidos neste estudo, o MCRC foi o adsorvente selecionado para a realização dos demais experimentos.

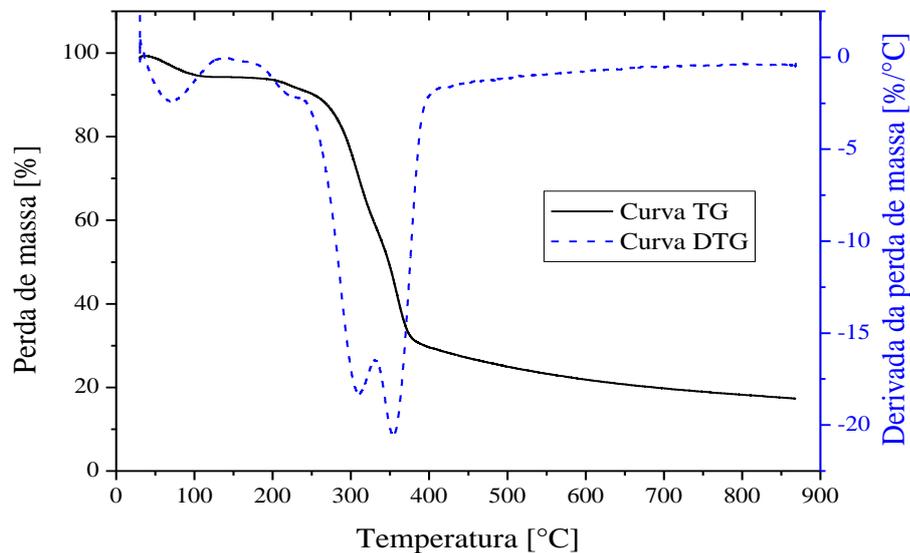
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O adsorvente selecionado (MCRC) e, em alguns casos, seu precursor (MCR) foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), por análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET), por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), pelo método de Titulação de Boehm (TBH) e pelo pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Os resultados obtidos em cada uma das técnicas realizadas estão apresentados e discutidos nos itens a seguir.

4.2.1 Análise termogravimétrica

A curva termogravimétrica (TG) e a curva termogravimétrica derivada (DTG) para o sabugo de milho cru *in natura* (MCR), precursor do MCRC, estão apresentadas na Figura 13.

Figura 13 – Curva termogravimétrica do adsorvente preparado a partir do sabugo de milho cru *in natura* (MCR).



Fonte: A autora, 2019.

Por meio da curva TG apresentada na Figura 12 (linha contínua), observou-se que inicialmente ocorreu um decaimento de aproximadamente 6% em torno de 100°C. Este comportamento está ligado à perda de umidade do material à baixa temperatura (ARAÚJO *et al.* 2018). Posteriormente, observou-se outro evento a partir de 200°C, que corresponde à liberação de compostos voláteis. O maior percentual de perda de massa do MCR foi observado

na faixa de 250 a 350 °C, que está dentro do intervalo de temperatura da pirólise primária, onde ocorre principalmente a despolimerização da hemicelulose e celulose em materiais lignocelulósicos, de acordo com Han *et al.* (2018). Esta faixa se encontra em concordância com resultados obtidos por Shariff *et al.* (2016). Estes autores investigaram as características da espiga de milho como biomassa precursora no processo de pirólise lenta e observaram que a perda de massa do material é proeminente na mesma faixa de temperatura do presente trabalho.

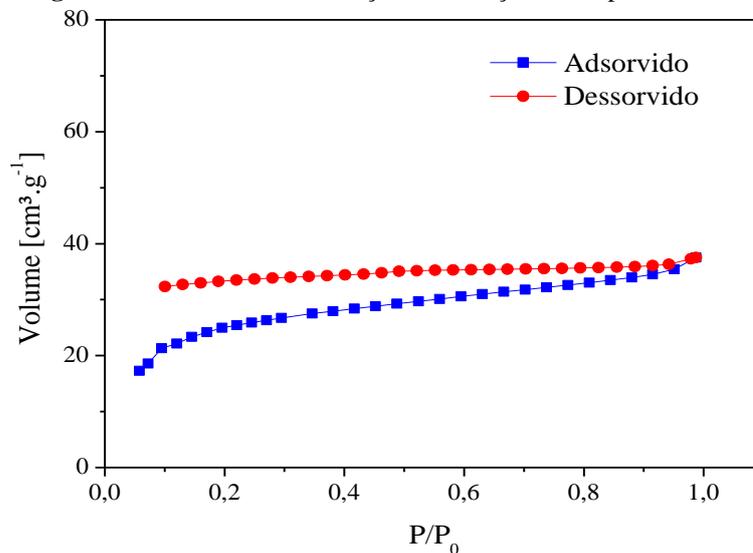
A curva DTG (Figura 12, curva tracejada) apresentou dois picos distintos, um em 310°C e outro em 350°C, no qual ocorreu a perda máxima no percentual mássico. De acordo com Biswas *et al.* (2017), o fato da curva DTG apresentar dois picos pode indicar dificuldade de decomposição térmica do sabugo de milho devido, provavelmente, a seu alto teor de carbono fixo.

O estudo termogravimétrico do MCR permitiu verificar que na faixa de obtenção do MCRC (350°C), 65% da massa inicial foi decomposta e/ou volatilizada, mostrando que o produto obtido sofreu pouca alteração nos posteriores incrementos de temperatura.

4.2.2 Análise de adsorção/dessorção de nitrogênio

Os parâmetros estruturais foram obtidos por meio de análise das curvas de adsorção e de dessorção do gás nitrogênio no MCRC. A forma de cada uma das curvas pode fornecer informações qualitativas sobre o processo de adsorção e a área de superfície do material. Além disso, de acordo com Chen *et al.* (2018a) estes perfis também apresentam informações sobre a estrutura dos tipos de poros, possibilitando classificar e conhecer sua distribuição. As isotermas obtidas estão apresentadas na Figura 14.

Figura 14 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ pelo MCRC.



Fonte: A autora, 2019.

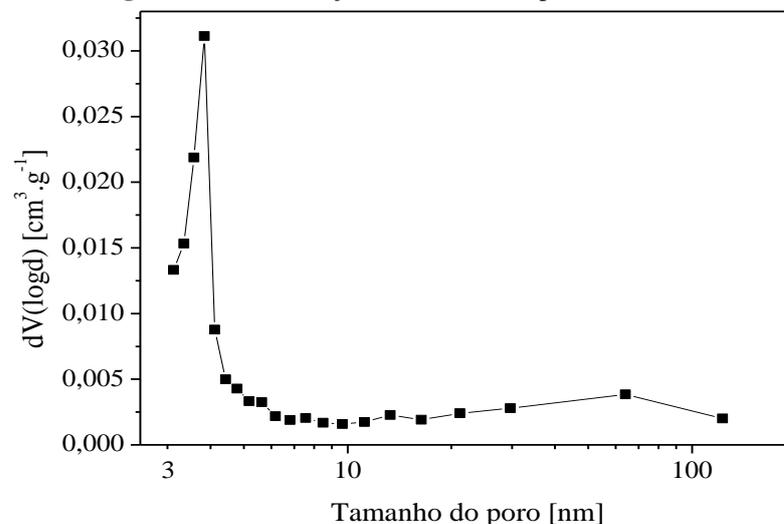
Observa-se na Figura 14 que o comportamento da isoterma de adsorção é mais próxima à do Tipo I(b) da classificação da IUPAC (THOMMES *et al.* 2015). De acordo com os autores, isotermas deste tipo são apresentadas por sólidos micro/mesoporosos.

Além da curva de adsorção, a Figura 14 apresenta a ocorrência de uma histerese acentuada, classificada como do tipo H4, não fechada, conforme Rashidi e Yusup (2017). Geralmente, o fenômeno de histerese em isotermas de adsorção de nitrogênio à baixa temperatura é associado à condensação capilar em estruturas de mesoporos (QI *et al.* 2017). De acordo com Calvo-Muñoz *et al.* (2016), uma alça de histerese mais ampla (distância maior entre as curvas de dessorção e adsorção) sugere a presença de uma maior proporção de mesoporos.

Os resultados obtidos nesta análise estão de acordo com os estudos apresentados por Qi *et al.* (2017). Os autores constataram que certas amostras não fecham os ciclos de histerese, mesmo sob pressão relativa baixa. Os autores atribuem este comportamento a vários motivos, dentre os principais, à possível deformidade do material sólido no processo de adsorção do gás ou no preenchimento dos poros (já que se trata de um material não-rígido); ao aprisionamento de N₂ devido à uma alta afinidade com o material analisado, possivelmente ocasionada por propriedades heterogêneas de sua superfície; e/ou as moléculas de N₂ podem ser aprisionadas por meio do potencial de adsorção da parede do poro. Esse fenômeno pode ser intensificado pela existência de poros do tipo “*ink-bottle*”.

A partir da curva isotérmica de dessorção de N₂, apresentada na Figura 14, a distribuição de tamanho de poro de MCRC foi obtida e está descrita na Figura 15.

Figura 15 – Distribuição do tamanho de poro do MCRC.



Fonte: A autora, 2019.

Observou-se na Figura 15 que a distribuição de diâmetro de poros do MCRC está de acordo com as características observadas pelo comportamento da curva de dessorção. O material mostrou-se majoritariamente mesoporoso (diâmetro médio de 2 a 50 nm).

Além de avaliar a distribuição de diâmetro de poros, analisou-se a área superficial (S^{BET}), o volume de poro (V_p) e o diâmetro médio do poro (d_p), cujos valores estão expressos na Tabela 7. Com intuito comparativo também estão reportados na Tabela 7 os valores encontrados na literatura para adsorventes obtidos a partir de resíduos do milho.

Tabela 7 – Valores da área superficial, volume do poro e diâmetro médio do poro em adsorventes oriundos de resíduos do milho (*Zea mays*).

Adsorvente	S^{BET} [m ² .g ⁻¹]	V_p [cm ³ .g ⁻¹]	d_p [nm]	Referência
MCR	0,24	0,002	28,42	Presente estudo
MCRC (350°C)	85,72	0,007	2,71	
Sabugo de milho cru	0,18	0,014	90,1% > 50 nm	LIN <i>et al.</i> 2017
Estigma do milho (cabelo do milho)	1,36	0,002	6,5	PETROVIĆ <i>et al.</i> 2017
Palha de milho carbonizada (700°C)	13,10	0,014	2,7	WANG <i>et al.</i> 2018
Palha de milho carbonizada (600°C)	13,08	0,014	-	CHEN <i>et al.</i> 2011
Palha de milho carbonizada (N ₂ - 500°C)	32,85	0,015	5,01	TAN <i>et al.</i> 2016
Palha de milho carbonizada (450°C)	44,97	0,0345	-	ZHAO <i>et al.</i> 2013
Sabugo de milho carbonizado (N ₂ - 550°C)	3,38	0,008	9,00	
Sabugo de milho carbonizado (N ₂ - 450°C)	2,44	0,006	8,31	LUO <i>et al.</i> 2018
Sabugo de milho carbonizado (N ₂ - 350°C)	0,95	0,003	7,21	

Fonte: A autora, 2019.

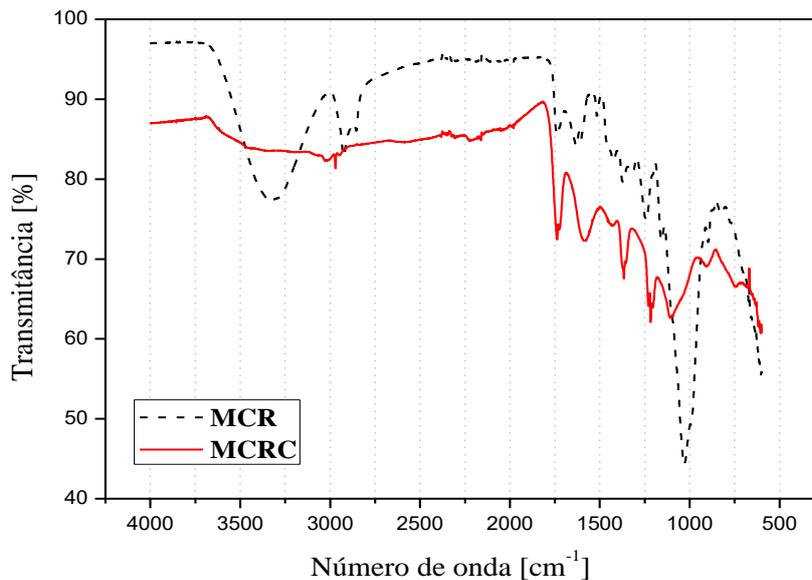
MCR = sabugo de milho cru; MCRC = sabugo de milho cru carbonizado; S^{BET} = área superficial; V_p = volume de poro; d_p = diâmetro médio do poro.

É possível observar por meio da Tabela 7 que as áreas superficiais encontradas na literatura para os adsorventes preparados a partir de resíduos do milho variam de 0,18 a 1,36 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para os materiais *in natura* e de 0,95 a 44,97 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para os materiais carbonizados. Nota-se que o valor obtido pelo MCR ficou dentro do intervalo esperado para o material sem nenhum tratamento e que o MCRC superou os valores reportados para os carvões preparados a partir do sabugo e palha do milho.

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica que possibilita evidenciar a presença de diversos grupos funcionais na superfície do material. Os espectrogramas obtidos para o MCRC, conjuntamente com o de seu precursor (antes do processo de carbonização - MCR), estão apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Espectrogramas de FT-IR para o sabugo de milho cru *in natura* (MCR) e para o sabugo de milho cru carbonizado (MCRC).



Fonte: A autora, 2019.

De forma geral, pode-se observar pela Figura 16 que na curva obtida para o MCR existe a presença de picos em intervalos de número de onda associados às vibrações de grupos funcionais ou de ligações químicas particulares em moléculas orgânicas (detalhadas na Tabela 8). Esses grupos indicam uma estrutura orgânica complexa característica de materiais lignocelulósicos, com espectros semelhante aos encontrados por Imessaoudene, Hanini e Bouzidi (2013), Módenez *et al.* (2015) e Ben-Ali *et al.* (2017). Da mesma forma, a curva do MCRC apresentou estruturas similares à espectros obtidos para biocarvões feitos a partir de resíduos agrícolas, como relatado por Biswas *et al.* (2017).

A descrição dos valores dos números de onda das bandas existentes no MCR e MCRC, assim como suas respectivas associações químicas estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores dos números de onda das bandas do espectro de FT-IR para o MCR e MCRC e seus respectivos grupos funcionais relacionados.

*Intervalo de número de onda (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹)		*Grupos funcionais
	MCR	MCRC	
3500–3000	3329	-	Estiramento -OH; estiramentos N-H de amidas secundárias.
3000–1800	2924	-	Estiramento C-H de grupos metil e metileno; estiramento O-H de grupos carboxílicos.
	2851		
1800–1680	1739	1736	Vibrações C=O de aldeídos, cetonas, grupos carboxílicos e ésteres.
		1726	
650–1500	1631	1585	N-H em amidas secundárias; C-N em-CO-NH-
	1603		
	1515		
1450–1200	1424	1434	C = O e C = C em grupos aromáticos; C-H, C-O, C-H e C-O em compostos carbonílicos; estiramento C–O de grupos –COOH.
		1369	
	1371	1365	
	1317	1354	
		1228	
		1217	
1200–550		1103	P-O de fosfatos; C-O, C-O-C e C-OH de polissacarídeos.
		1030	
	990	904	
	897		
	828	745	

Fonte: Adaptado de Ramrakhiani *et al.* (2017); Wahab; Jellali, Jedidi, (2010); Nascimento *et al.* 2014a.

A avaliação conjunta da Figura 16 e da Tabela 8 permitiu constatar a alteração dos grupos funcionais decorrente do processo de carbonização do MCR. Observou-se que no MCRC houve diminuição da intensidade de picos na maioria dos intervalos de número de onda. Uma das perdas mais acentuadas foi a que ocorreu em 3329 cm⁻¹, número de onda no intervalo que

caracteriza o estiramento de grupos hidroxila livres, além daqueles presentes nas moléculas de hemicelulose, celulose e lignina, de acordo com Ahmed, Ahmaruzzaman e Reza (2014). A atenuação deste grupo foi devida, provavelmente, à decomposição destas moléculas com o aumento da temperatura.

Além disto, de acordo com Asuquo e Martin (2016), este pico característico de ligações -OH pode também estar associado à presença de moléculas de água absorvidas na superfície do MCR, o que também implicaria na atenuação de sua intensidade após o processo de carbonização. Esta desidratação também foi anteriormente verificada pela análise termogravimétrica do MCR.

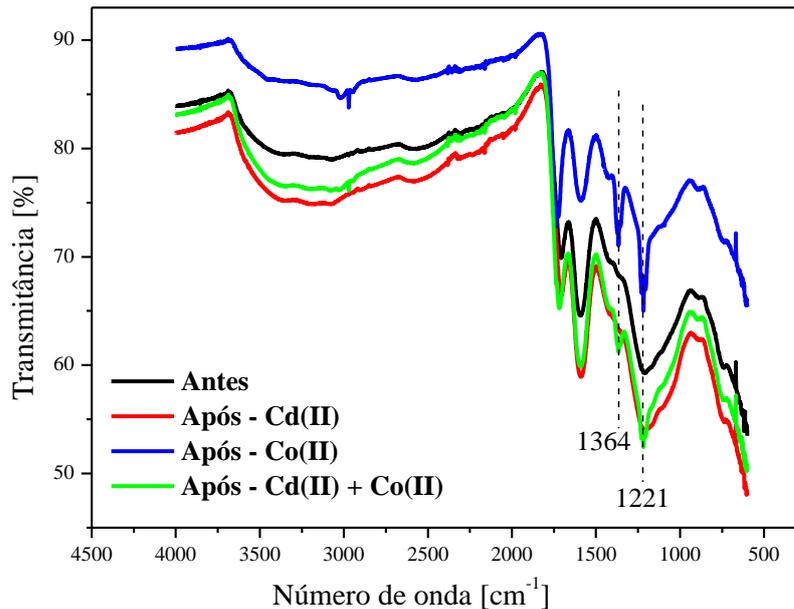
Outra diminuição de intensidade que se destacou foi a da banda presente na região de 1030 cm^{-1} , descrita por ligações C-O, C-O-C e C-OH de polissacarídeos. Considerando que a temperatura de decomposição da celulose é maior, pode-se concluir que apenas uma parte desta foi degradada na carbonização. Isso pode indicar que a diminuição destes grupos estaria relacionada, em maior parte, à decomposição da hemicelulose (WANG *et al.* 2017).

De acordo ainda com a Tabela 8, o único intervalo de número de onda no qual, após o processo de carbonização, obteve um aumento na quantidade de grupos funcionais é aquele compreendido entre 1450 a 1200 cm^{-1} . Observou-se então, que a carbonização, nas condições descritas pelo item 3.2.2, pode ocasionar alterações na cristalinidade da celulose do MCR, intensificando a presença de vários grupos funcionais de oxigênio, tais como hidroxilas, grupos carboxílicos, fenólicos e carbonílicos. Conforme Kołodyńska, Krukowska e Thomas (2017), estes grupos são considerados como os principais que contribuem para a coordenação de íons de metais pesados como Cd(II), Co(II), entre outros metais, na superfície do adsorvente.

A fim de avaliar a existência de modificações nos grupos funcionais do MCRC após o processo adsorptivo, também foram realizadas análises de FT-IR com o adsorvente após tratamento. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 17.

É possível observar na Figura 17 que, dentro das condições do estudo, os espectros do MCRC não apresentaram diferença significativa antes e depois do processo de adsorção do Cd(II), mantendo-se praticamente o mesmo. Já no caso do Co(II), foi possível verificar que os espectros do MCRC após sua adsorção (sistemas mono e binário) apresentaram picos agudos em 1364 e 1221 cm^{-1} . Como visto anteriormente, estes valores estão dentro do intervalo relativo às ligações dos grupos funcionais que possuem oxigênio em sua composição, ratificando a indicação que estes grupos estão envolvidos no mecanismo de adsorção.

Figura 17 – Espectrogramas de FT-IR para o MCRC antes e após o processo adsortivo.



Fonte: A autora, 2019.

4.2.3 Titulação de Boehm

O método de Boehm é capaz de fornecer informações tanto qualitativas quanto quantitativas sobre a superfície do carvão. Sua análise envolve a neutralização seletiva dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície do material, permitindo sua identificação e quantificação.

A partir desta análise constatou-se que a quantificação dos grupos fenólicos foi de $2,2 \pm 0,1 \text{ mmol.g}^{-1}$; dos grupos lactônicos foi de $0,20 \pm 0,13 \text{ mmol.g}^{-1}$; dos grupos carboxílicos foi de $0,7 \pm 0,1 \text{ mmol.g}^{-1}$ e dos grupos básicos foi de $0,23 \pm 0,06 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Desse modo, pode-se afirmar que a quantidade total de grupos ácidos presentes na superfície do carvão foi consideravelmente superior à de grupos básicos ($3,111 \pm 0,001 \text{ mmol.g}^{-1}$ contra $0,23 \pm 0,06 \text{ mmol.g}^{-1}$). Isto indica que a natureza do carvão preparado é ácida. Esta característica favorece o processo de adsorção de íons metálicos, e, provavelmente, é um dos principais motivos do MCRC apresentar resultados superiores de capacidade adsortiva, frente aos outros adsorventes avaliados (item 4.1).

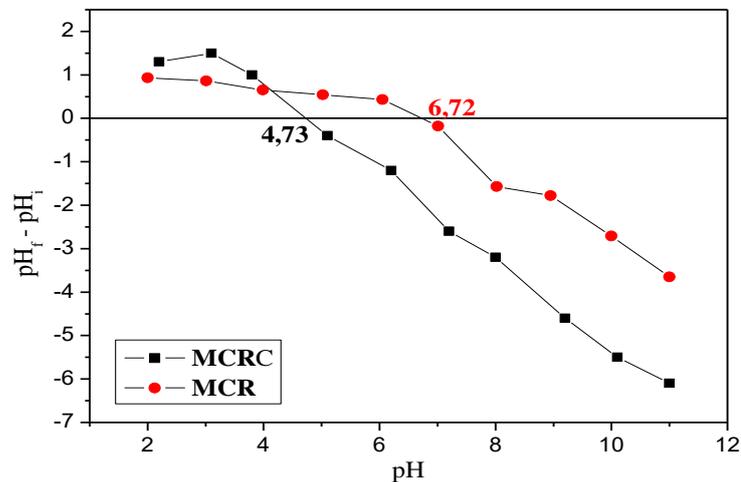
De acordo ainda com os resultados obtidos, a maior parte dos grupos ácidos (71,1%) é composta de grupos fenólicos, seguida pelos grupos carboxílicos (22,5%) e grupos lactônicos (6,5%). Estes resultados estão em concordância com o descrito por Guo, Zhang e Shan (2008), que afirmam que a lignina apresenta dois principais grupos funcionais responsáveis pela adsorção de íons metálicos: os grupos carboxílicos e fenólicos. Os autores afirmam ainda que

os grupos fenólicos apresentam maior afinidade pelos íons metálicos quando comparados aos grupos carboxílicos. Sua presença, assim como a dos grupos carboxílicos, foi anteriormente verificada nos espectrogramas de FT-IR pela intensificação de picos na região de 1450 a 1200 cm^{-1} , ratificando as informações obtidas nesta avaliação.

4.2.4 pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é o valor de pH no qual a resultante das cargas na superfície do material é nula. Logo, sua determinação é importante para o conhecimento das cargas superficiais do adsorvente, em função do pH da solução. Os valores do pH_{PCZ} obtidos para o MCR e para o MCRC estão apresentados na Figura 18.

Figura 18 – pH do ponto de carga zero do sabugo de milho cru *in natura* (MCR) e para o sabugo de milho cru carbonizado (MCRC).



Fonte: A autora, 2019.

Observa-se pela Figura 18 que o valor do pH para o qual as cargas superficiais do material tornam-se zero (pH_{PCZ}) diminuiu após o processo de carbonização. Biocarvões produzidos em temperaturas mais baixas ($< 400^\circ\text{C}$) podem carregar uma carga líquida negativa (ácida) em suas superfícies devido à dissociação de grupos funcionais contendo oxigênio (por exemplo, $-\text{COO}-$, $-\text{COH}$ e $-\text{OH}$), conforme afirmam Zhang, Liu e Liu (2015). Este fato está de acordo com o que foi verificado pelas análises dos espectrogramas de FT-IR e de titulação de Boehm.

Com a realização da carbonização em temperaturas mais altas, a quantidade destes grupos funcionais carregados negativamente é reduzida, resultando em cargas superficiais menos negativas e, conseqüentemente, levando a um aumento do pH_{PCZ} (LI *et al.* 2017b; YUAN; XU; ZHANG, 2011, ZHAO *et al.* 2018).

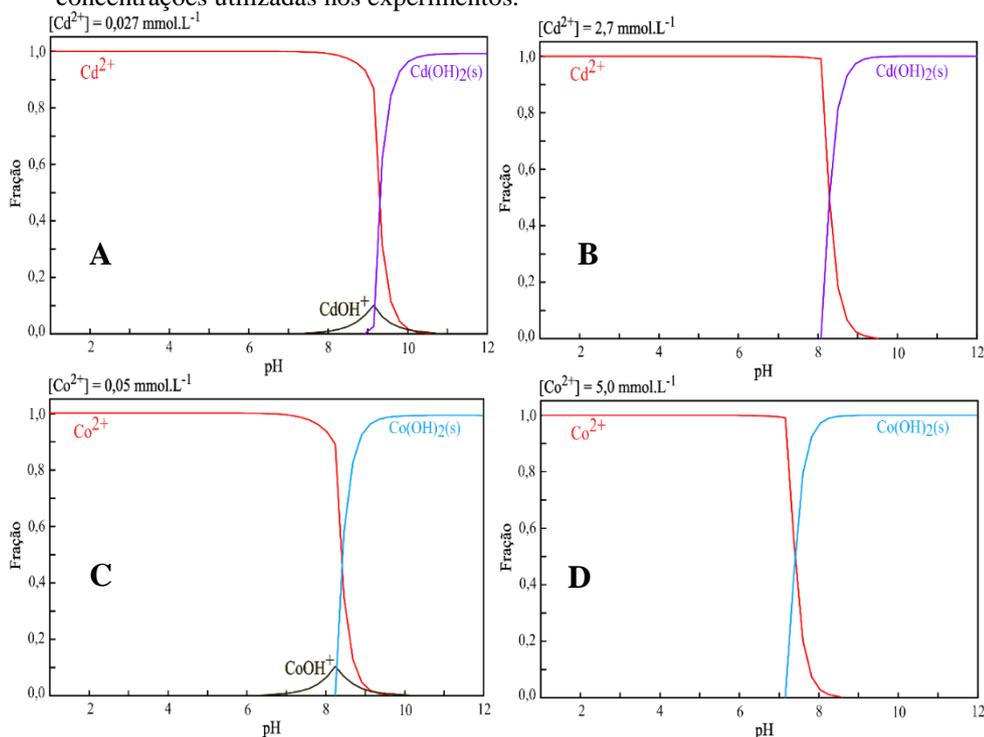
Valores similares foram obtidos por Nguyen *et al.* (2010) na produção de carvão a partir de madeira de carvalho a 350 e 600 $^\circ\text{C}$ (4,84 e 4,91 respectivamente). Outro valor de pH_{PCZ}

semelhante (4,56) foi observado também para o carvão de lignina sulfonada (subproduto da produção de polpa de madeira na indústria de papel) produzido a 200°C por Zhang, Liu e Liu (2015). Além disso, os carvões provenientes da palha de milho à 350°C (NGUYEN *et al.* 2010), palha de trigo à 220°C (ZHANG; VORONEY; PRICE, 2015) e lodo de águas residuárias à 400°C (HOSSAIN *et al.* 2011) também apresentaram valores ácidos, com pH_{PCZ} de 5,88, 5,34 e 4,87, respectivamente.

4.3 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL DA SOLUÇÃO

No estudo de remoção de metais, o estudo da influência do pH inicial da solução é fundamental para a avaliação adequada do processo adsorptivo devido suas características químicas de formação de hidróxidos em meio básico. Desta forma, os diagramas de equilíbrio químico para o Cd(II) e o Co(II), nas concentrações utilizadas nos experimentos (conforme item 3.5) estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 – Diagramas de especiação química do Cd(II) e Co(II) nas (A)(C) menores e (B)(D) maiores concentrações utilizadas nos experimentos.



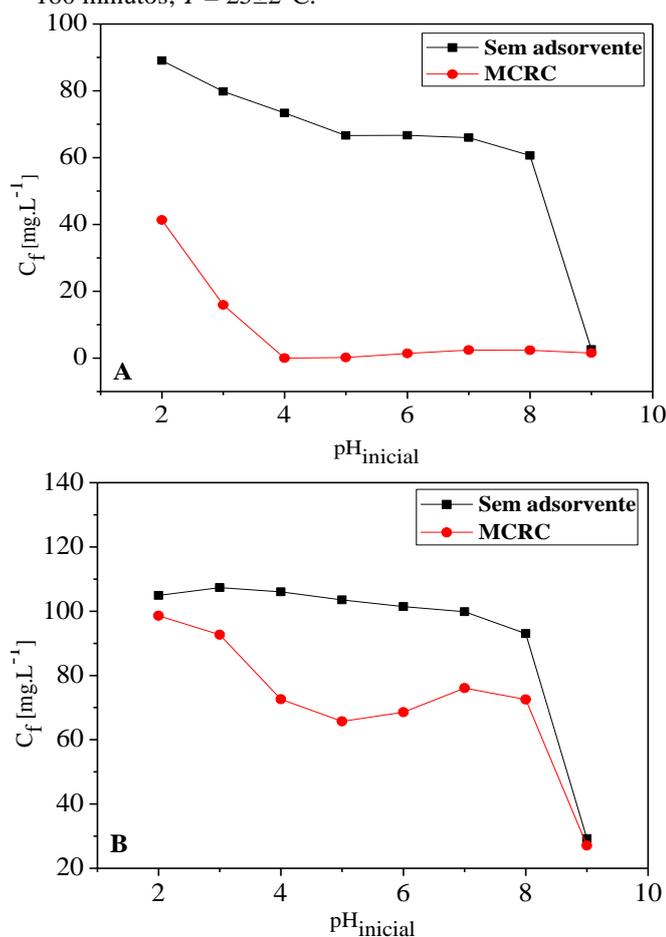
Fonte: A autora, 2019.

Observando a Figura 19, constata-se que conforme as concentrações dos íons metálicos em solução aumentaram, diminuíram os valores dos pH em que a precipitação dos íons iniciariam, indo de 9,0 (Figura 19A) para 8,0 (Figura 19B) no caso do Cd(II) e de 8,2 (Figura 19C) para 7,1 (Figura 19D) para o Co(II). Além disto, para baixas concentrações, é possível verificar a presença de íons dos respectivos hidróxidos, próximo do pH de precipitação.

A fim de certificar que em todas as concentrações utilizadas nos experimentos os metais estejam na sua forma iônica (+2), optou-se por considerar o menor valor de pH apresentado nos diagramas (8,0 para o Cd(II) e 7,1 para o Co(II)). Vale ressaltar que o conhecimento destes valores de pH é importante para a avaliação da faixa de trabalho indicada para o processo adsorptivo, pois, desta forma, tem-se a garantia de que toda a redução da concentração inicial dos íons metálicos em solução está relacionada apenas ao processo de adsorção e não de precipitação química.

Em seguida, foram avaliadas as concentrações finais (residuais) dos íons Cd(II) e Co(II), na presença ou não do adsorvente MCRC, em função do pH inicial. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Concentrações em função do pH inicial da solução na presença ou não do adsorvente MCRC. (A) Cd(II) e (B) Co(II). Condições: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $VA = 300 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.



Fonte: A autora, 2019.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 20 observou-se que, como o esperado, ocorreu precipitação dos íons metálicos a partir do pH 8. Este fato foi evidenciado logo na preparação da solução, com a formação de suspensões pela adição de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

¹. Estas curvas também sugerem que a solução de Co(II) comporta-se de maneira mais estável com a variação do pH do que a de Cd(II), pois, este apresentou decaimento mesmo para valores de pH mais baixos.

Utilizando os resultados apresentados na Figura 20, pôde-se calcular as capacidades adsorptivas do MCRC para o Cd(II) e para o Co(II) em função do pH. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Capacidade adsorptiva do MCRC na remoção de Cd(II) e Co(II) em função do pH inicial da solução. Condições: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $VA = 300 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Metal	$q \text{ [mg.g}^{-1}\text{]}$					
	pH 2	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
Cd(II)	23,85	31,92	39,10	38,15	35,19	31,71
Co(II)	3,17	7,32	16,69	18,9	16,37	11,82

Fonte: A autora, 2019.

Pode-se observar através da Tabela 9 que, para valores de $\text{pH} \leq 3$, houve uma redução na capacidade de remoção dos cátions pelo MCRC. De acordo com Jimenez; Dal Bosco e Carvalho (2004), a concentração de íons H^+ livres em solução aumenta com a diminuição dos valores de pH, o que promove uma maior competição pelos sítios na superfície do adsorvente. Desta forma, quanto mais ácida for a solução, maior será a competição entre os íons H^+ e os íons metálicos, ocasionando uma diminuição significativa na capacidade adsorptiva, como verificado.

De forma semelhante, a redução da capacidade adsorptiva pôde ser verificada no pH 7 (Tabela 9). Por ser este valor próximo aos valores teóricos de precipitação dos metais analisados, há de indicação que a formação de hidróxidos pode ter-se iniciado.

Os valores máximos de remoção foram obtidos em pH 4,0 para o Cd(II) e 5,0 para o Co(II) (Tabela 9). Comportamentos similares foram obtidos por Wang *et al.* (2018) na adsorção de Cd(II) por biocarvões preparados a partir de bambu e palha de milho à 300°C e por Kyzas, Deliyanni e Matis (2016) em carvão ativado preparado com ácido fosfórico à 400°C , utilizando como precursor cascas de batatas, para adsorção de Co(II).

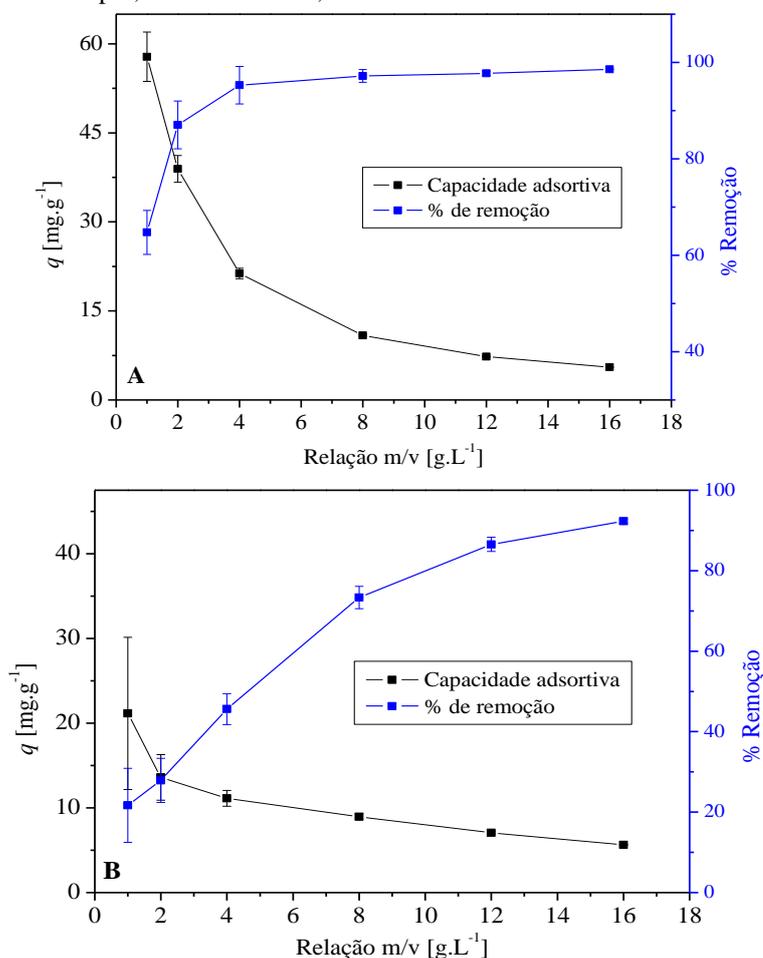
Com base em toda a discussão acerca da distribuição das cargas na superfície do MCRC (pH_{PCZ}), do ponto teórico de formação de precipitados em solução e do comportamento da capacidade adsorptiva em função do pH inicial da solução de cada um dos metais pelo MCRC, o pH natural das soluções de Cd(II) e Co(II) ($5,3 \pm 0,5$) foi selecionado para a realização dos posteriores experimentos. Este intervalo está compreendido na faixa onde a capacidade

adsortiva para o Co(II) foi maior, atendendo também à faixa de pH acima do pH_{PCZ} (4,73) e abaixo dos valores de precipitação (8 para o Cd(II) e 7,1 para o Co(II)). Apesar deste valor não abranger o pH em que o Cd(II) obteve a maior q , sua escolha foi justificada por representar uma redução de 2,4% em sua capacidade, bem menor que a redução de 11,7% que ocasionaria no Co(II), caso o pH 4 fosse utilizado em estudos futuros em sistema binário.

4.4 INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MASSA DO ADSORVENTE E VOLUME DA SOLUÇÃO

Foram realizados estudos para avaliar a influência da relação entre a massa de adsorvente e o volume da solução metálica no processo de adsorção. Os resultados obtidos da capacidade adsortiva e do percentual de remoção (%R) em função dessa relação estão apresentados na Figura 21.

Figura 21 – Efeito da relação massa do adsorvente/volume da solução em função da capacidade adsortiva do MCRC e % de remoção do (A) Cd(II) e (B) Co(II) em função da relação da massa de adsorvente por volume de solução (m/V). Condições: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $pH = 5,3 \pm 0,5$; $VA = 300 \text{ rpm}$; $t = 180 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.



Fonte: A autora, 2019.

É possível observar pela Figura 21 que a medida que a massa de MCRC aumentou, para o mesmo volume de adsorvato, sua capacidade adsorptiva diminuiu, passando de 57,82 mg.g⁻¹ para 5,52 mg.g⁻¹ na adsorção do Cd(II) e de 21,15 mg.g⁻¹ para 5,64 mg.g⁻¹ para o Co(II). Este comportamento era esperado, pois, segundo Fadel *et al.* (2017), o aumento da quantidade de adsorvente em solução tende a ocasionar uma redução na distância intercelular entre as partículas sólidas, resultando na diminuição da remoção do metal. Os autores explicam ainda que a remoção dos íons metálicos aumenta com a distância intercelular (que é maior quando se trabalha com uma menor quantidade de adsorvente). Esta condição assegura uma interação eletrostática ideal entre células, fator este, significativo para o processo adsorptivo.

Já o contrário é observado na curva de %R, que cresceu conjuntamente com a quantidade de MCRC em solução. O acréscimo da massa de adsorvente para um mesmo volume de solução proporciona também o aumento do número de sítios ativos disponíveis para os íons metálicos e por consequência, possibilita que sua concentração remanescente seja cada vez menor em solução, o que resulta em maiores percentuais de remoção. Esta diferença de comportamento entre as duas curvas (Figura 21) é decorrente do próprio conceito dos parâmetros avaliados, já que o %R relaciona somente as diferenças das concentrações dos adsorvatos antes e depois do processo, não considerando a quantidade de adsorvente utilizada (Equação 52, item 3.6), o que já ocorre no caso de q , que se relaciona de forma inversa com a massa do adsorvente (Equação 50, item 3.3).

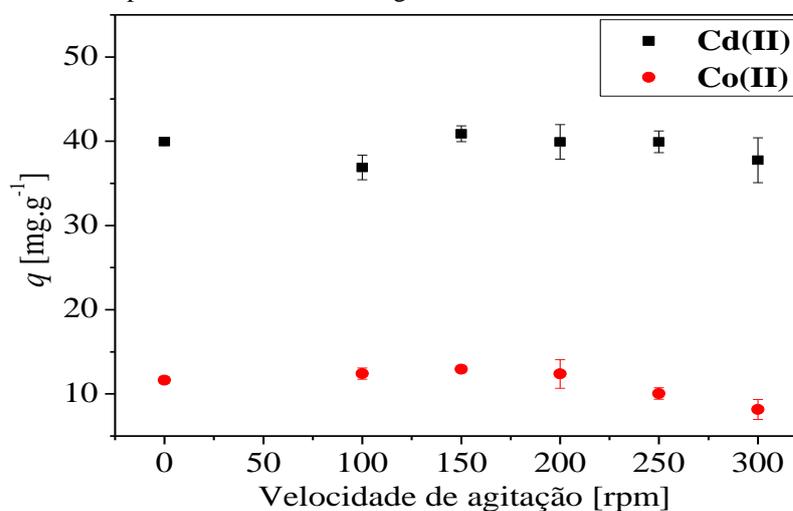
Na literatura, comportamentos semelhantes foram obtidos por Mohan *et al.* (2014) na adsorção de Cd(II) por carvão magnético (400°C), obtido a partir de madeira de carvalho, e por Prabakaran e Arivoli (2013) em estudos realizados em carvão ativado preparado a partir de cascas de *Thespesia Populnea* (500°C) para a adsorção de Co(II).

Como o objetivo deste estudo foi a escolha de um valor que forneça a melhor relação entre m/V , tanto associado ao q , quanto ao %R, haja visto que os dois parâmetros possuem considerações relevantes sobre o processo adsorptivo, pode-se dizer, com base nos resultados obtidos (Figura 21), que o valor mais indicado é aquele próximo à intersecção das curvas (2 mg.L⁻¹), já que nesta relação encontra-se o máximo valor que ambos parâmetros podem obter conjuntamente. Desta forma, o ponto escolhido estabelece um valor que não beneficia um em detrimento do outro.

4.5 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO

A avaliação da influência da velocidade de agitação (VA) em um processo adsorptivo em banho finito é importante, pois, este depende diretamente dos mecanismos de transferência de massa, que por sua vez, são influenciados pela agitação do sistema. O efeito da VA na remoção dos íons Cd(II) e Co(II) pelo MCRC foi estudado em uma faixa de 0 a 300 rpm e os resultados estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 – Capacidade adsorptiva do MCRC em função da velocidade de agitação para o Cd(II) e Co(II). Condições: $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 180 \text{ minutos}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.



Fonte: A autora, 2019.

A partir da Figura 22, é possível observar que a capacidade adsorptiva do MCRC, nas condições do estudo, sofreu pouca influência da velocidade de agitação. Observou-se, também, que o perfil do comportamento dos metais é muito semelhante, podendo indicar que as diferenças entre as velocidades estão mais relacionadas a erros sistemáticos, decorrente do equipamento utilizado, do que ao processo adsorptivo, em si.

Contudo, para valores maiores que 200 rpm, deve-se também considerar outros fatores que possam estar relacionados à diminuição na capacidade do Cd(II) (redução de 7,7% quando a velocidade muda de 150 para 300 rpm) e do Co(II) (redução de 36,9% quando a VA varia de 150 para 300 rpm). De acordo com Javid *et al.* (2011) este declínio, observado após a velocidade de 200 rpm, deve-se provavelmente à formação de vórtice no sistema. Este fenômeno não permite que a suspensão permaneça homogênea, o que, conseqüentemente, interfere de forma negativa o processo adsorptivo. Além disto, é possível também verificar que para estes valores, há a deposição de adsorvente nas paredes dos frascos, o que também colabora na redução de q .

Resultados semelhantes foram obtidos por Fadel *et al.* (2017) na adsorção de manganês pela biomassa de *Saccharomyces cerevisiae*. Os autores constataram que a remoção do metal aumenta até a velocidade de agitação de 150 rpm, sendo seguida por uma diminuição a partir de 200 rpm.

Desta forma, optou-se pela escolha da velocidade de 150 rpm que, de acordo com Abbas, Kaddour e Trari (2014), possibilita tanto uma maior homogeneidade da suspensão quanto uma possível redução na espessura do filme líquido. Logo, os efeitos resistivos à transferência de massa são minimizados e favorecem o processo adsortivo.

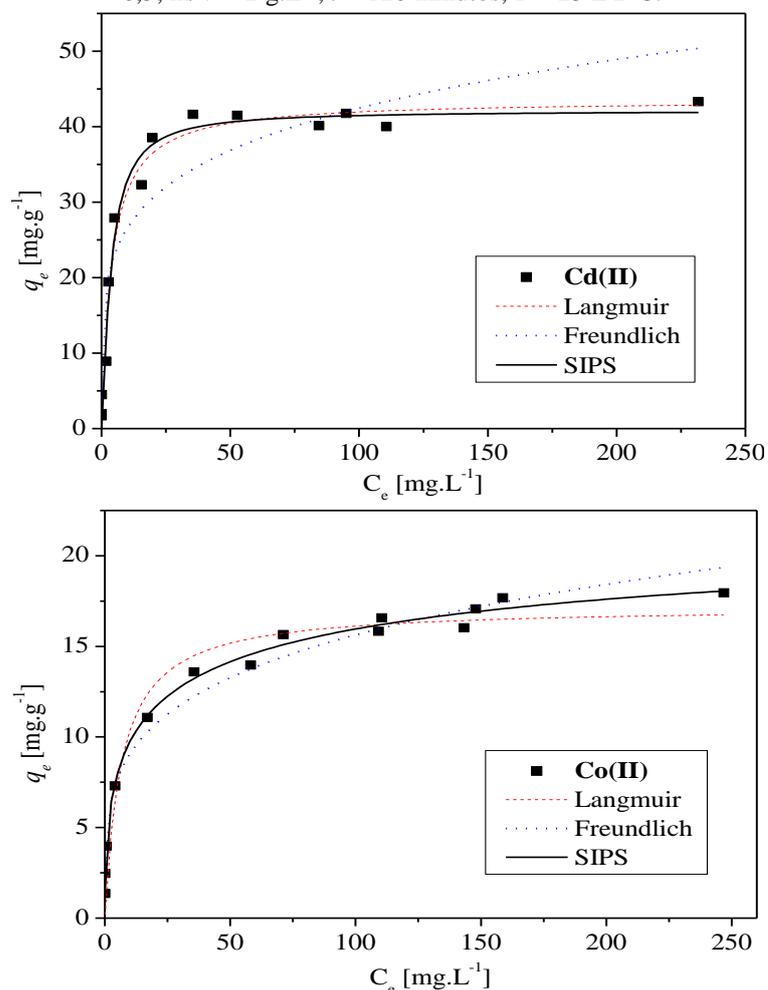
Após estabelecidas as melhores condições operacionais (pH inicial da solução igual a $5,3 \pm 0,5$; relação massa de adsorvente / volume de solução de 2 g.L^{-1} e velocidade de agitação de 150 rpm), foram, então, realizados os estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção do Cd(II) e Co(II) pelo MCRC. Como a aplicação do modelo cinético difusivo exigiu alguns dados obtidos de ajustes das isothermas, optou-se por apresentar primeiro os resultados do estudo de equilíbrio.

4.6 EQUILÍBRIO DO PROCESSO ADSORTIVO EM BANHO FINITO

O estudo de equilíbrio do processo adsortivo permite avaliar a viabilidade na remoção de determinada substância, nas condições operacionais testadas, por meio da obtenção da capacidade máxima do adsorvente (BONILLA-PETRICIOLET *et al.* 2019). Assim, foram realizados estudos adsortivos monocomponentes do Cd(II) e Co(II) para o MCRC, no tempo determinado pela cinética (120 minutos), e os resultados experimentais foram avaliados com os ajustes não lineares das isothermas de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Sips, conforme apresentados na Figura 23.

De acordo com a Figura 23, foi possível observar que os dados experimentais apresentaram características de uma isoterma do tipo H2 da classificação de Giles *et al.* (1960), caracterizando uma alta afinidade para os dois metais. Isothermas do mesmo tipo foram obtidas por Brudey *et al.* (2016) na remoção de Pb(II) para cada um dos carvões ativados produzidos a partir de cascas de amêndoas, de caroços de macaíba e sementes de goiaba e por Xu, Cao e Zhao (2013) utilizando carvão obtido pela pirólise de esterco bovino na remoção de Cu(II), Zn(II) e Cd(II) em sistemas monocomponentes.

Figura 23 – Ajustes dos modelos de isotermas de equilíbrio aos dados experimentais de adsorção do Cd(II) e Co(II) no MCRC. Condições: $C_0 = 3$ a 300 mg.L^{-1} ; VA = 150 rpm; pH = $5,3 \pm 0,5$; m/V = 2 g.L^{-1} ; $t = 120$ minutos; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.



Fonte: A autora, 2019.

Observou-se ainda, na Figura 23, que para o Cd(II), as curvas representadas pelos modelos de Langmuir e Sips obtiveram bom ajuste aos dados experimentais, contudo, o modelo de Freundlich apresentou o ajuste menos satisfatório. Já para o Co(II), observou-se que o comportamento das curvas obtidas foram distintos entre si. Os valores calculados para os parâmetros dos modelos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais de adsorção do Cd(II) e Co(II) pelo MCRC.

Modelos	Parâmetros	Cd(II)	Co(II)
	q_{exp} [mg.g ⁻¹]	41,6	17,9
Langmuir	q_m [mg.g ⁻¹]	43,6 ± 1,2	17,2 ± 0,6
	K_L [L.mg ⁻¹]	0,26 ± 0,04	0,15 ± 0,04
	S_R^2	75	20
	R^2	0,977	0,951
	K_F [mg ^{1-1/n} .g ⁻¹ .L ^{1/n}]	16,6 ± 2,3	5,2 ± 0,4
Freundlich	n_F	4,9 ± 0,8	4,2 ± 0,3
	S_R^2	388	10
	R^2	0,882	0,974
	q_{mS} [mg.L ⁻¹]	42,1 ± 1,5	24,3 ± 2,1
Sips	K_S [L.mg ⁻¹]	0,20 ± 0,06	0,23 ± 0,02
	n_S	0,8 ± 0,1	2,2 ± 0,2
	S_R^2	69	2
	R^2	0,977	0,994

Fonte: A autora, 2019.

De acordo com a Tabela 10, o modelo que apresentou o maior coeficiente de regressão linear, seguido pelo menor valor residual (S_R^2) foi o de Sips, tanto para o Cd(II), quanto para o Co(II). Este modelo é uma combinação das isotermas de Langmuir e Freundlich que descrevem superfícies heterogêneas. Em baixas concentrações de adsorbato, ele é reduzido a uma isoterma de Freundlich, enquanto que em altas concentrações, prevê uma capacidade de adsorção na monocamada típica do modelo de Langmuir (VAFAJOO *et al.* 2018).

O sistema MCRC - Cd(II) mostrou-se menos heterogêneo, de acordo com o valor de n_S próximo da unidade (Tabela 10), indicando o motivo pelo qual também o modelo Langmuir apresentou alto valor de coeficiente de regressão linear e o modelo Freundlich apresentou o menor valor. Já o sistema MCRC – Co(II) mostrou alta heterogeneidade, confirmada pelo maior coeficiente de regressão linear obtido para o modelo de Freundlich, comparado ao de Langmuir.

Foi realizada uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os valores de q_m que foram reportados na literatura para a adsorção de Cd(II) e Co(II) por adsorventes obtidos a partir da carbonização de biomassas. Seus valores e as principais condições de operação para cada sistema estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Capacidades adsorptivas máximas de biocarvões para a remoção dos íons Cd(II) e Co(II).

Biomassa precursora	pH	m/V [g.L ⁻¹]	t_e [min]	C_0 [mg.L ⁻¹]	q_m [mg.g ⁻¹]	Referências
Cd(II)						
Casca de arroz (350°C)	-	5	480	562	7,81	XU; CAO; ZHAO (2013)
Sabugo de milho (350°C)	5,5	5	-	5,0	0,322	ZAMA <i>et al.</i> (2017)
Casca de amendoim (350°C)	5,5	5	-	5,0	1,66	
Borra de café (80°C)	5,5	10	-	1124	24,69	SERRANO-GÓMEZ <i>et al.</i> (2015)
Palha de <i>Triticum aestivum</i> (525°C)	6,0	2,5	240	112	21,69	PIPÍŠKA <i>et al.</i> (2017)
Sabugo de milho (350°C)	6,8	1	480	100	30,76	LUO <i>et al.</i> (2018)
Sabugo de milho cru (350°C)	5,3	2	120	100	42,1	Presente trabalho
Co(II)						
Cascas de limão (500°C)	6,0	10	600	1000	22,0	BHATNAGAR; MINOCHA; SILLANPÄÄ (2010)
Palha de <i>Triticum aestivum</i> (525°C)	6,0	2,5	240	58,93	5,29	PIPÍŠKA <i>et al.</i> (2017)
Borra de café (80°C)	5,5	10	-	600	17,30	SERRANO-GÓMEZ <i>et al.</i> (2015)
Sabugo de milho cru (350°C)	5,3	2	120	100	24,3	Presente trabalho

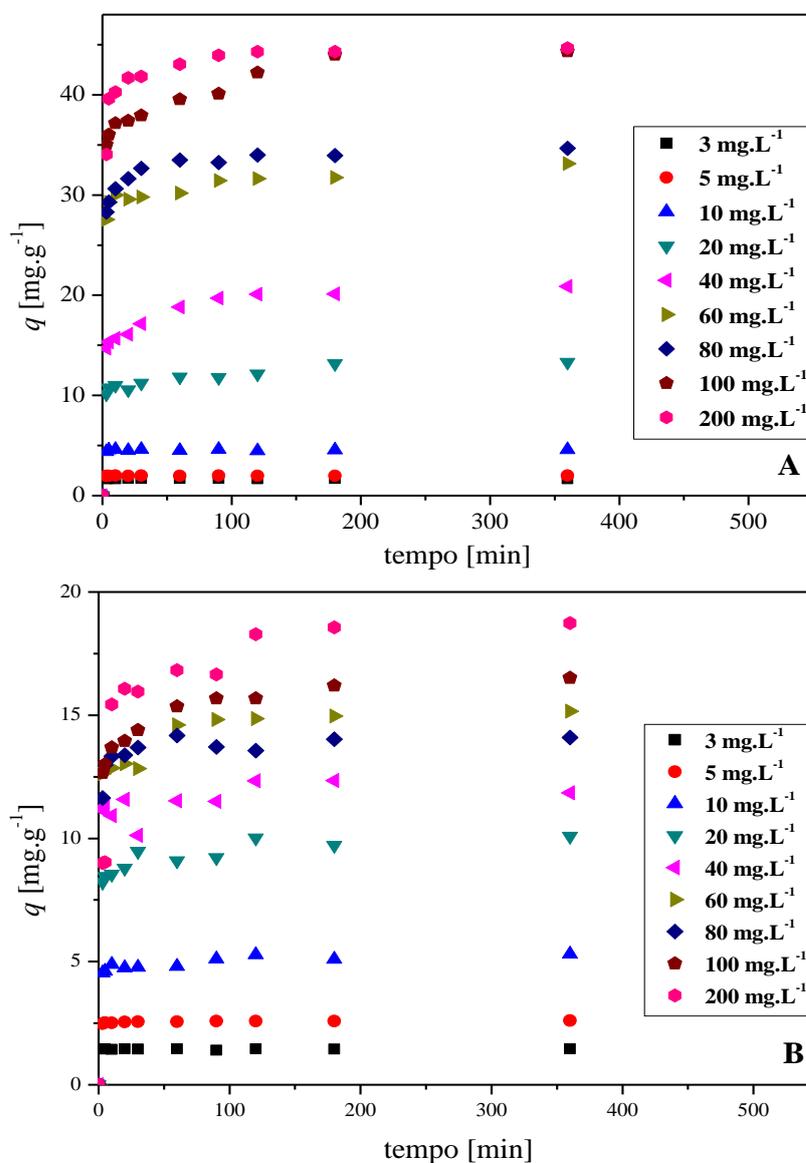
Fonte: A autora, 2019.

É possível observar que o adsorvente deste estudo, obtido pela carbonização do sabugo de milho cru à 350°C, apresentou valores superiores de q_m quando comparado aos valores encontrados na literatura e apresentados na Tabela 11. Além disso, o tempo de equilíbrio foi menor para uma menor relação massa de adsorvente/volume de solução, indicando que o MCRC possui características favoráveis à adsorção dos íons Cd(II) e Co(II) em sistemas monocomponentes.

4.7 AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM BANHO FINITO

As curvas de evolução cinética monocomponentes do Cd(II) e Co(II) em contato com o MCRC estão apresentadas na Figura 24, nas concentrações de 3 a 200 mg.L⁻¹.

Figura 24 – Evolução cinética da adsorção do (A) Cd(II) e (B) Co(II) pelo MCRC. Condições: VA = 150 rpm; pH = $5,3 \pm 0,5$; m/V = 2 g.L^{-1} ; t = 360 minutos; T = $25 \pm 2^\circ\text{C}$.



Fonte: A autora, 2019.

As evoluções cinéticas indicaram (Figura 24), para ambos os metais, que a maior parte da remoção dos íons em solução ocorreu em 30 minutos decorridos do início do processo adsorptivo. A partir desse tempo, os incrementos na capacidade adsorptiva diminuíram com o aumento do tempo até o equilíbrio ser alcançado (120 min).

De acordo com Gama *et al.* (2018), este comportamento inicial da remoção se deve à presença de uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis nesta fase do processo. Porém, à medida que a adsorção vai ocorrendo na superfície do adsorvente, a quantidade de sítios desocupados diminui e, juntamente com a provável ocorrência de forças repulsivas dos íons já

adsorvidos inicialmente, ocorre uma redução gradual da velocidade de adsorção até que o equilíbrio seja alcançado.

Além disso, observou-se também que houve aumento da quantidade adsorvida sempre no sentido do aumento da concentração inicial dos metais em solução. Verificou-se ainda que maiores quantidades adsorvidas foram alcançadas na adsorção do Cd(II), em comparação com o Co(II), nas mesmas condições de operação. De acordo com Nurchi, Crisponi e Villaescusa (2010), na faixa de pH utilizada, as ligações adsorvente-adsorvato ocorridas nos grupos carboxílicos (-COOH) ou aminas (-NH₂), presentes na superfície do adsorvente, são maiores para o Cd(II) do que para o Co(II). A existência destes grupos foi previamente confirmada pela análise do FT-IR no MCRC o que pode explicar a maior capacidade adsortiva do Cd(II).

4.7.1 Modelo de volume do poro e difusão superficial

Para a aplicação dos resultados obtidos nos experimentos cinéticos ao modelo difusional do tipo PVSDM, fez-se necessária a determinação de alguns parâmetros relacionados com a transferência de massa, que estão descritos a seguir.

4.7.1.1 Coeficiente de transferência de massa externa

O coeficiente de transferência externa (k_F) foi obtido conforme descrito no item 2.6.1.2, pela Equação 14. Para os ajustes lineares, foram utilizados os três primeiros pontos dos dados, considerando que para $t = 0 \Rightarrow C = C_0$ conforme recomendado por Souza, Dotto e Salau (2017a). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Coeficientes de transferência externa (k_F) na adsorção de Cd(II) e Co(II) pelo MCRC. Condições: VA = 150 rpm; pH = 5,3 ± 0,5; m/V = 2 g.L⁻¹; t = 360 minutos; T = 25 ± 2°C.

C_0 [mg.L ⁻¹]	$k_F \times 10^{-5}$ [m.s ⁻¹]								
	3	5	10	20	40	60	80	100	200
Cd(II)	11,07	9,28	8,20	3,16	2,75	2,58	2,41	2,56	1,03
Co(II)	9,17	7,08	4,54	3,24	1,68	1,10	0,82	0,66	0,46

Fonte: A autora, 2019.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 12, percebeu-se que, de forma geral, os coeficientes de transferência de massa externa diminuem com o aumento das concentrações iniciais dos metais a serem adsorvidos. De acordo com Largitte e Laminie (2015), tanto o k_F quanto o coeficiente de difusão no poro (D_p) são influenciados pelas condições de operação como temperatura, dose de adsorvente, pH da solução e concentração

inicial de adsorvato. Com base em seus estudos os autores afirmam que os valores destes coeficientes de fato diminuem com o aumento da concentração inicial.

Este comportamento, e a grandeza dos próprios valores obtidos, estão em concordância com os resultados reportados por Kavand *et al.* (2018) na remoção de Pb(II), Cd(II) e Ni(II) em sistemas mono e multicomponentes, utilizando carvão ativado comercial. As condições experimentais utilizadas foram soluções na concentração inicial de 100 mg.L⁻¹, pH 6, temperatura de 30°C, velocidade de agitação de 150 rpm em três diferentes razões m/V: 1, 3 e 5 g.L⁻¹.

4.7.1.2 Coeficientes de difusividade

Foram estimados os coeficientes de difusividade molecular (D_{AB}), difusividade de Knudsen (D_K) e difusão efetiva (D_e) no MCRC para o Cd(II) e Co(II). Para D_{AB} , os valores foram calculados conforme a correlação de Wilke-Chang, descrita na Equação 15 (item 2.6.1.2). Os volumes molares dos adsorvatos foram obtidos com base nos estudos de Singman (1984). Já D_K foi calculado por meio da Equação 19 (item 2.6.1.2) e D_e , da Equação 57. Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 13.

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_k} \quad (57)$$

Tabela 13 – Coeficientes de difusividade molecular (D_{AB}), difusividade de Knudsen (D_K) e difusão efetiva (D_e) no MCRC para o Cd(II) e Co(II). Condições: VA = 150 rpm; pH = 5,3 ± 0,5; m/V = 2 g.L⁻¹; t = 360 minutos; T = 25 ± 2°C.

Metal	$D_{AB} \times 10^{-4} [\text{cm}^2.\text{s}^{-1}]$	$D_K [\text{cm}^2.\text{s}^{-1}]$	$D_e \times 10^{-4} [\text{cm}^2.\text{s}^{-1}]$
Cd	7,81	21,4	7,81
Co	5,23	29,6	5,23

Fonte: A autora, 2019.

Com base nos valores apresentados na Tabela 13, pode-se avaliar que a maior contribuição na resistência à transferência de massa efetiva, ou seja, o valor dado por $1/D_e$ foi proporcionada pela resistência à difusão molecular ($1/D_{AB}$), que foi muito maior do que a resistência à difusão do tipo Knudsen ($1/D_K$). Nesse sentido, a difusão molecular dominou o processo de difusão interno. Este fato está de acordo com Cussler (2009), que afirma que a difusão de Knudsen, geralmente, é importante apenas para gases diluídos e muito raramente significativa para líquidos e sólidos. O autor ainda relata que este tipo de difusão tende a ocorrer através de microporos, em sistemas em que a distância entre as colisões moleculares é maior

que o diâmetro dos poros. Assim, as moléculas do adsorvato tenderiam a colidir com muito mais frequência com as paredes dos poros do que com outras moléculas.

Com base nesta discussão, optou-se por determinar o coeficiente de difusão no poro (D_p) por meio da Equação 16 (item 2.6.1.2), em detrimento da Equação 18 (item 2.6.1.2). Para isto, foi necessária a obtenção do fator de tortuosidade, que foi calculado através da Equação 17 (item 2.6.1.2), sendo a densidade real do sólido (ρ_s) e a porosidade do material (ε_p) obtidas pelas Equações 2 e 3 (item 2.5.2), respectivamente. O valor da densidade aparente (ρ_p) do MCRC foi determinado conforme Teixeira *et al.* (2017). Os resultados estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Parâmetros físicos do carvão de sabugo de milho cru (MCRC).

ρ_p [g.cm ⁻³]	ρ_s [g.cm ⁻³]	ε_p	τ
0,3188	0,3196	0,0022	1,4989

Fonte: A autora, 2019.

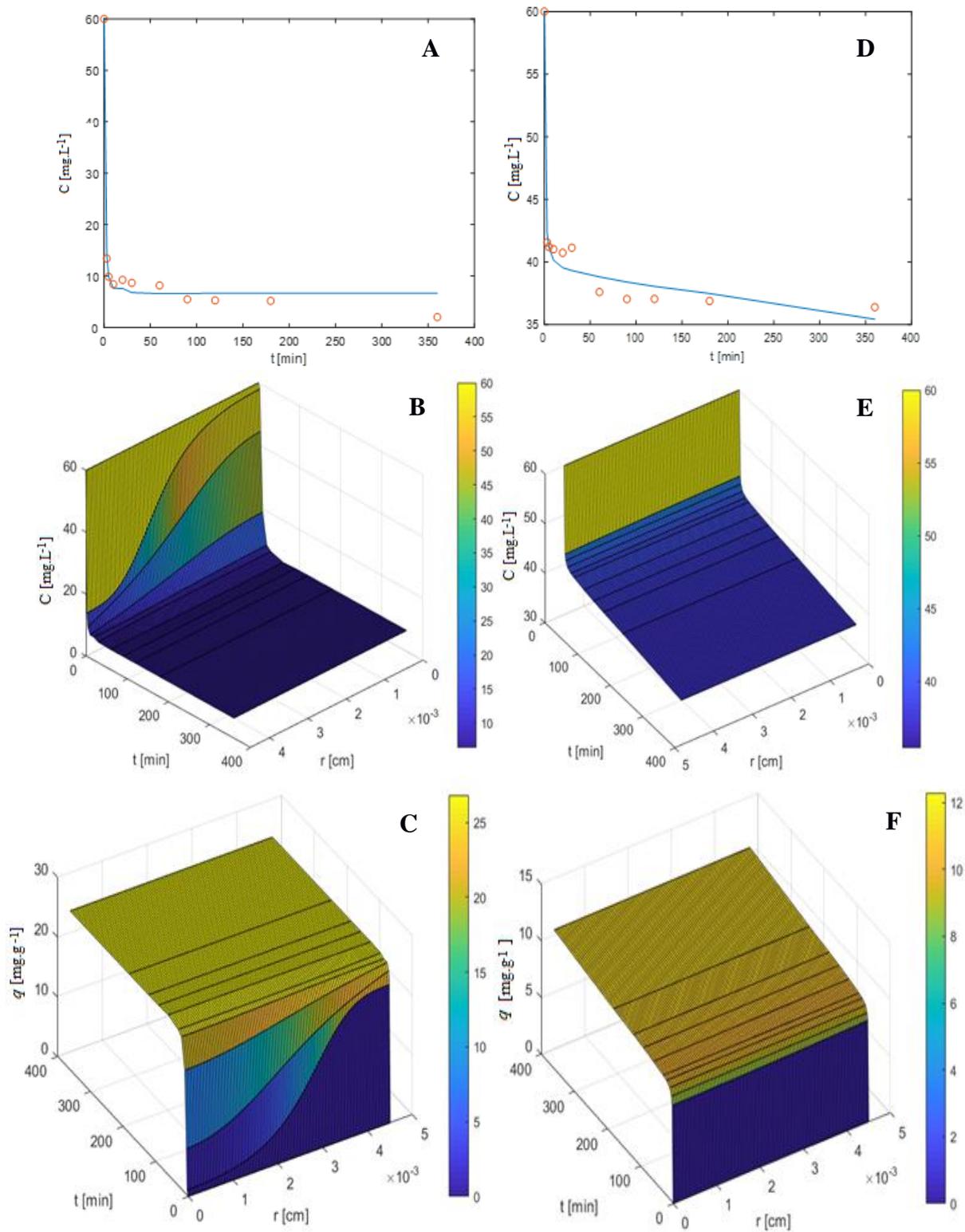
Desta forma, a partir dos resultados apresentados na Tabela 14 obteve-se D_p igual a $1,16 \cdot 10^{-6}$ e $0,78 \cdot 10^{-6}$ cm².s⁻¹ para o cádmio e cobalto, respectivamente. De acordo com Tien (2019), para meios líquidos, o valor de D_p pode ser assumido como sendo da ordem de 10^{-5} a 10^{-6} cm².s⁻¹, indicando que os valores obtidos estão dentro do esperado.

4.7.1.3 Ajuste do modelo difusivo aos dados experimentais

Substituindo os valores dos coeficientes obtidos nos itens 4.7.1.1 e 4.7.1.2 nas equações do modelo PVSDM (Equações de 10 a 12), conjuntamente com as condições iniciais e de contorno estabelecidas no item 2.6.1.2, pôde-se avaliar sua adequação aos dados experimentais dos estudos cinéticos de adsorção de cada um dos metais pelo MCRC.

Como exemplo representativo, a Figura 25 exhibe os ajustes do modelo PVSDM aos dados experimentais do Cd(II) e Co(II) nas concentrações de 60 mg.L⁻¹. Os resultados experimentais e das curvas geradas pelo modelo (Figura 25 A e D), os gráficos de superfície dos perfis da concentração (C) (Figura 25 B e E) e da capacidade adsortiva (q) (Figuras 25 C e F) em função do tempo (t) e do raio da partícula (r_a) também estão apresentados. Nos APÊNDICES A a D, encontram-se os resultados obtidos nas concentrações mínima e máxima (3 e 200 mg.L⁻¹) avaliadas no estudo cinético, para ambos metais, tendo em vista que as demais concentrações tiveram comportamento semelhante.

Figura 25 – Resultados obtidos pelo ajuste do modelo PVSDM aos dados experimentais cinéticos da adsorção monocomponente do Cd(II) (A), (B), (C); e do Co(II) (D), (E), (F) pelo MCRC. Condições: $C_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$; VA = 150 rpm; pH = $5,3 \pm 0,5$; m/V = 2 g.L^{-1} ; $t = 360$ minutos; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.



Fonte: A autora, 2019.

Como observado pela Figura 25, o PVSDM previu de forma satisfatória os dados experimentais cinéticos tanto para o Cd(II) quanto para o Co(II), apresentando nesta concentração valores de R^2 iguais a 0,991 e 0,987, respectivamente.

A partir dos gráficos de superfície, foi possível verificar a simulação para o comportamento de C e de q no interior da partícula ($r < r_a$), dada a posição descritiva obtida em $r = r_a$. Observa-se que, quando $t \rightarrow 0$ todos os espaços no interior da partícula estão preenchidos com a solução inicial e o processo adsorptivo propriamente dito ainda não começou a ocorrer, ou seja, $C/r=0 = C_0$. Porém, a medida que o tempo avança e a adsorção se estabelece, o perfil de concentração na solução vai diminuindo até o equilíbrio ser alcançado. Inicialmente, este decaimento se dá de forma mais efetiva na parte externa da partícula ($r = r_a$), que é o local que apresenta menor resistência, e posteriormente, se difunde pelos poros, atingindo o equilíbrio. O contrário ocorre em q , (que representa a massa de adsorvato adsorvida na superfície da partícula) que é maior inicialmente na borda da partícula até alcançar o equilíbrio.

Na Tabela 15 estão apresentados os valores dos coeficientes de difusão superficial (D_s) e R^2 resultantes do ajuste do modelo PVSDM aos dados experimentais cinéticos em diferentes concentrações.

Tabela 15 – Coeficientes de difusão superficial (D_s) para adsorção do Cd(II) e Co(II) pelo MCRC e os respectivos coeficientes de regressão linear (R^2) dos ajustes do modelo PVSDM. Condições: VA = 150 rpm; pH = $5,3 \pm 0,5$; m/V = 2 g.L^{-1} ; $t = 360$ minutos; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.

C_0 [mg.L ⁻¹]	$D_s \times 10^{-6}$ [cm ² .s ⁻¹]			
	Cd(II)	R^2	Co(II)	R^2
200	16 ± 3	0,9787	$0,4 \pm 0,2$	0,9272
100	6 ± 1	0,9941	$0,082 \pm 0,008$	0,9884
80	$1,0 \pm 0,1$	0,9896	$0,10 \pm 0,07$	0,9641
60	$0,30 \pm 0,08$	0,9910	$0,10 \pm 0,05$	0,9870
40	$0,12 \pm 0,09$	0,9867	$0,11 \pm 0,08$	0,9599
20	$0,05 \pm 0,02$	0,9988	$0,104 \pm 0,002$	0,9923
10	$0,0017 \pm 0,0002$	0,9991	$0,096 \pm 0,003$	0,9942
5	$0,0001 \pm 0,0000$	0,9728	$0,0002 \pm 0,0000$	0,9931
3	$0,0001 \pm 0,0000$	0,9731	$0,0001 \pm 0,0000$	0,9837

Fonte: A autora, 2019.

Conforme observado na Tabela 15, todas as concentrações analisadas apresentaram valores de R^2 maiores que 0,97 para o Cd(II) e maiores que 0,92 para o Co(II), indicando que o modelo PVSDM representa bem os dados experimentais da adsorção destes metais pelo MCRC.

Observa-se também na Tabela 15 que, para o Cd(II), os valores de D_s obtidos pela otimização decorrente da minimização da função objetivo (Equação 53, item 3.8) cresceram com o aumento da concentração inicial do adsorvato em solução. De acordo com Segovia-Sandoval *et al.* (2018), a difusão superficial é o movimento das moléculas de adsorvato ao longo da superfície do poro do adsorvente. Este deslocamento tem por força motriz o gradiente de concentração superficial.

Ainda segundo os autores supracitados, considerando que, inicialmente, os sítios ativos de maior energia são preferencialmente preenchidos pelo adsorvato, para uma solução de baixa concentração inicial restariam poucas moléculas adsorvidas com energia suficiente para se mover de um local para outro ao longo da superfície, representando, portanto valores pequenos de D_s . Porém, no caso de uma alta concentração inicial de adsorvato em solução, uma vez que os locais com maior energia já estivessem ocupados, os íons seriam adsorvidos nos locais de baixa energia de adsorção. Como resultado, pode existir uma maior movimentação superficial dos íons, e, portanto, estes teriam valores maiores de D_s . Já no caso do Co(II), observou-se que os valores do coeficiente de difusão superficial não sofreram alterações significativas no aumento da concentração de 10 para 100 mg.L⁻¹.

Poucos trabalhos reportados na literatura apresentam valores de taxa de adsorção de íons metálicos em biossorventes pela aplicação de modelos difusivos. Destes, Segovia-Sandoval *et al.* (2018) aplicaram o modelo SDM (que desconsidera a etapa de difusão no poro) na remoção de Zn(II) utilizando cascas de noz modificadas com ácido cítrico. Os autores também observaram um aumento de D_s (de $1,6 \cdot 10^{-9}$ a $5,2 \cdot 10^{-9}$ cm².s⁻¹) ao aumentar a concentração inicial de 14 mg.L⁻¹ para 532 mg.L⁻¹, porém, em proporções menores que a apresentada pelo Cd(II) no presente estudo (de $1,0 \cdot 10^{-10}$ a $15,87 \cdot 10^{-6}$ cm².s⁻¹).

Já García-Reyes e Rangel-Mendez (2010) aplicaram o modelo SDM na adsorção de Cr(III) por palha de sorgo, palha de aveia e bagaço de agave. Os autores relataram que os valores de D_s se mantiveram constantes para o aumento da concentração inicial de metal de 20 para 50 mg.L⁻¹, conforme ocorreu para o Co(II) no presente trabalho.

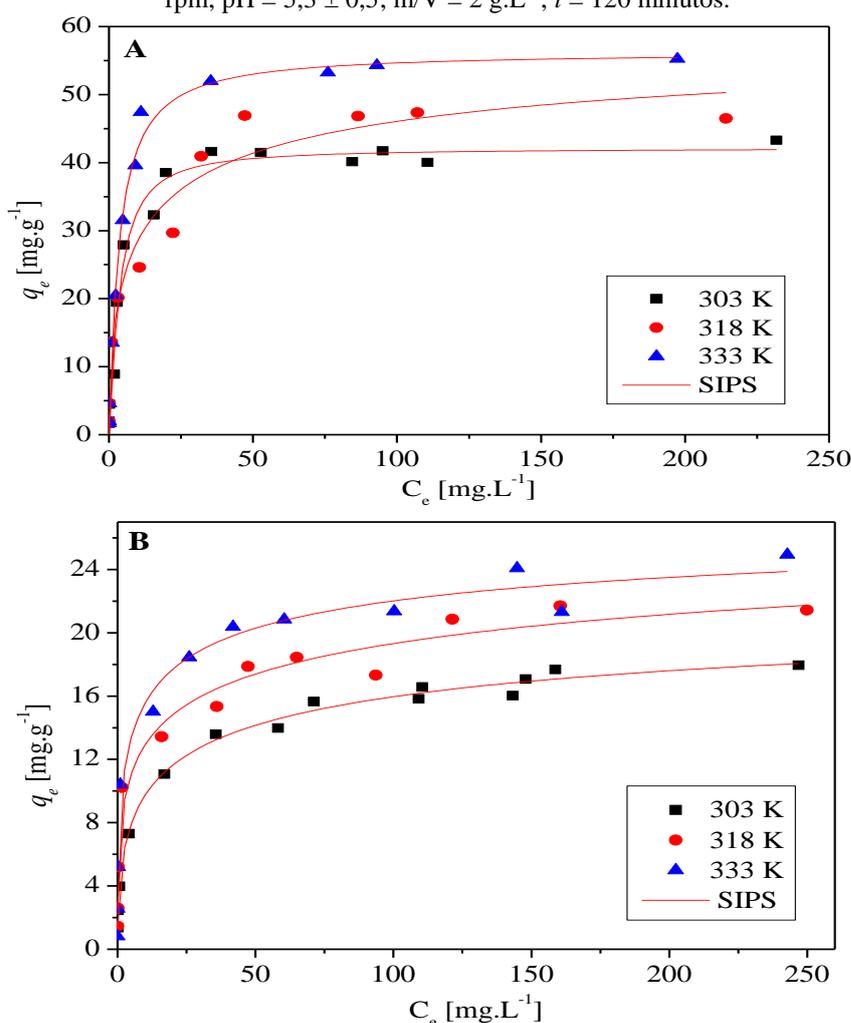
Assim, de uma forma geral, foi possível avaliar que para baixas concentrações iniciais dos íons metálicos (< 10 mg.L⁻¹) a etapa controladora do sistema foi dada pela difusão

superficial. Sua contribuição foi diminuindo com o aumento das concentrações iniciais, até que, na maior faixa estudada, ela atingiu a mesma ordem de grandeza que a apresentada pela difusão no poro. Nesta condição, ambas as etapas apresentaram parcelas de contribuição limitantes no processo adsortivo.

4.8 TERMODINÂMICA DO PROCESSO ADSORTIVO

A termodinâmica exerce um papel importante na compreensão do processo adsortivo quando este é submetido a uma variação de temperatura (TRAN; YOU; CHAO, 2016). As isotermas de adsorção do Cd(II) e do Co(II) pelo MCRC em diferentes temperaturas, conjuntamente com os respectivos ajustes não lineares do modelo que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio (Sips), estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Isotermas de equilíbrio com ajuste ao modelo de Sips para a adsorção do (A) Cd(II) e (B) Co(II) no MCRC nas temperaturas de 303, 318 e 333 K. Condições: $C_0 = 3$ a 300 mg.L^{-1} ; VA = 150 rpm; pH = $5,3 \pm 0,5$; m/V = 2 g.L^{-1} ; $t = 120$ minutos.



Fonte: A autora, 2019.

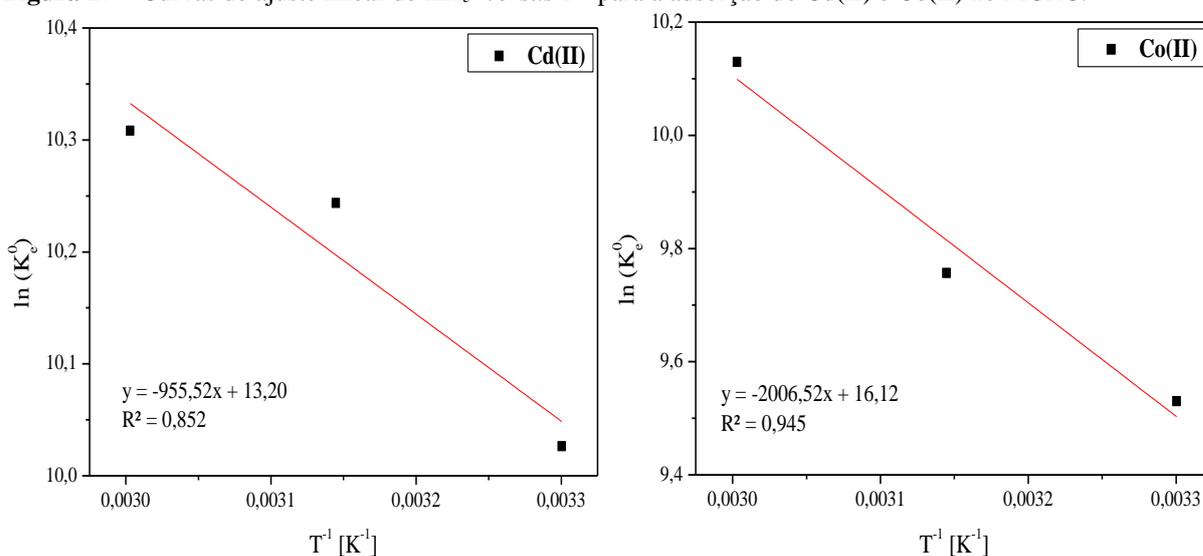
Através da Figura 26, é possível observar que os valores de q_e aumentaram com a elevação da temperatura. Este aumento foi mais significativo para o Cd(II) (de 41,6 para 56,7 mg.g^{-1}) do que para o Co(II) (de 17,9 para 21,4 mg.g^{-1}), indicando um caráter endotérmico da adsorção dos metais nos sítios ativos do MCRC.

De acordo com Rangabhashiyam e Balasubramanian (2019), a maioria dos processos adsorptivos de íons metálicos por bioabsorventes são endotérmicos. Além disto, de forma geral, o aumento da temperatura tende a beneficiar os processos de biossorção. De acordo com Arshadi, Amiri e Mousavi (2014), esse aumento pode ocorrer devido uma maior disponibilidade de locais ativos de adsorvente decorrente de um alargamento e/ou ativação da superfície em temperaturas mais altas. Este aumento de temperatura também pode ocasionar uma maior facilidade na mobilidade dos íons metálicos em solução para a superfície do adsorvente, aumentando sua acessibilidade aos sítios ativos.

Rangabhashiyam e Balasubramanian (2019) indicaram ainda que a melhoria na eficiência da adsorção de metais com o aumento da temperatura pode estar relacionada à redução na espessura da camada limite ao redor do adsorvente. Esse efeito promove uma diminuição da resistência à transferência de massa, e ocasiona um aumento na atividade da superfície do material.

Por meio da Equação 37 (item 2.7) foi possível determinar as constantes de equilíbrio através dos valores das constantes obtidas pelo ajuste do modelo de Sips aos dados experimentais para as diferentes temperaturas. A variação do $\ln K_e^0$ em função do T^{-1} está apresentada na Figura 27.

Figura 27 – Curvas de ajuste linear de $\ln K_e^0$ versus T^{-1} para a adsorção do Cd(II) e Co(II) no MCRC.



Fonte: A autora, 2019.

A partir dos dados obtidos pelos ajustes lineares apresentados na Figura 27, pôde-se determinar os parâmetros termodinâmicos (Equações 35 e 36, item 2.7), os quais estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Parâmetros termodinâmicos na adsorção de Cd(II) e Co(II) no sabugo de milho cru carbonizado (MCRC).

	T [K]	ΔG° [kJ.mol ⁻¹]	ΔH° [kJ.mol ⁻¹]	ΔS° [kJ.mol ⁻¹]
Cd(II)	303	-25,31		
	318	-26,96	7,9	0,11
	333	-28,61		
Co(II)	303	-23,94		
	318	-25,95	16,7	0,13
	333	-27,96		

Fonte: A autora, 2019.

É possível observar na Tabela 16 que os valores de ΔH° são positivos, ratificando o caráter endotérmico do processo. Nota-se ainda que as entalpias estão compreendidas na faixa de 2,0 a 20,0 kJ.mol⁻¹, que de acordo com Fito, Tefera e Van Hulle (2017), significa que o processo de adsorção dos íons estudados é predominantemente de natureza física. Segundo Cataldo *et al.* (2018), embora valores positivos de entalpia estejam geralmente associados à quimiossorção, não é possível fazer uma distinção nítida entre as naturezas químicas e físicas do processo. Os autores afirmam que ambos os mecanismos podem ocorrer simultaneamente e, como consequência, as forças de interação entre o adsorvente e o adsorvato serão diferentes, podendo prevalecer características de um e de outro.

Resultados semelhantes de processos adsorptivos endotérmicos com valores de ΔH° dentro do intervalo característicos de adsorção física são reportados na literatura (AHMED; AHMARUZZAMAN; REZA, 2014; AKBARI et al. 2015; ARSHADI; AMIRI; MOUSAVI, 2014; CHATTERJEE; SIVAREDDY; DE, 2017; GONZÁLEZ; PAVLOVIC; BARRIGA, 2015; IVANETS et al. 2017; JONASI; MATINA; GUYO, 2017; ZBAIR et al. 2019).

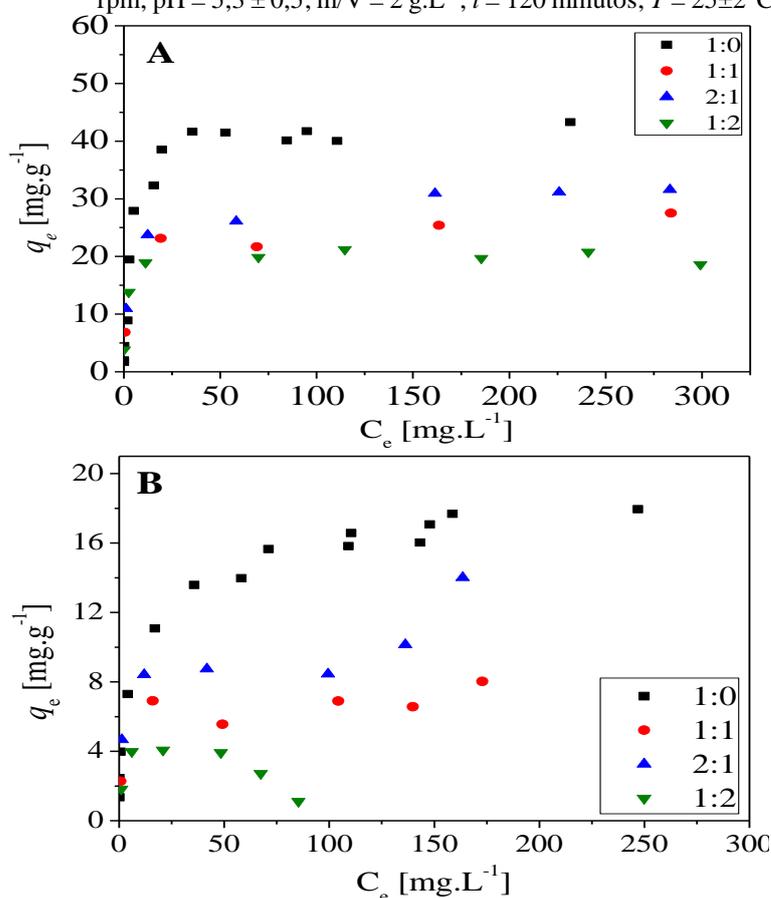
A Tabela 16 também apresenta os valores de ΔG° para a adsorção de Cd(II) e Co(II) pelo MCRC, indicando que o processo é espontâneo e favorável. Estas características se intensificaram no sentido do aumento da temperatura. Os valores, apesar de próximos, ainda ratificam que o processo de adsorção do Cd(II) é mais favorável que o do Co(II), nas mesmas condições.

Para as variações de entropia, apresentadas na Tabela 16, seus valores positivos revelam um aumento da aleatoriedade, assim como dos graus de liberdade na interface líquido/sólido durante a adsorção dos íons metálicos nos sítios ativos. Segundo Arshadi, Amiri e Mousavi (2014), isto pode indicar que os íons metálicos perdem a maior parte de sua água de solvatação antes da adsorção, aumentando assim o grau de liberdade.

4.9 EQUILÍBRIO ADSORTIVO EM SISTEMA BINÁRIO E BANHO FINITO

Diferentes metais tóxicos frequentemente ocorrem de forma simultânea em ambientes contaminados. Em misturas binárias e multicomponentes, os íons metálicos em solução podem interagir ou competir pelos locais de ligação do adsorvente. Desta, forma, foram realizados estudos adsortivos de equilíbrio em banho finito para o sistema binário composto pela mistura dos íons Cd(II) e Co(II). Os resultados obtidos para as concentrações equimolares (1:1) e para misturas de 2:1 e 1:2 de ambos metais, bem como para o sistema monocomponente (1:0), estão apresentados na Figura 28.

Figura 28 – Isotermas de equilíbrio em sistema binário (A) Cd(II):Co(II) e (B) Co(II):Cd(II). Condições: $C_0 = 3$ a 300 mg.L^{-1} ; $VA = 150$ rpm; $\text{pH} = 5,3 \pm 0,5$; $m/V = 2 \text{ g.L}^{-1}$; $t = 120$ minutos; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$.



Fonte: A autora, 2019.

Em maiores concentrações, como observado na Figura 28, a capacidade adsorptiva do MCRC para o Cd(II) diminuiu no sistema binário quando comparado com o sistema monocomponente, variando de 41,6 mg.g⁻¹ para 24,4 mg.g⁻¹ quando na razão equimolar, resultando em uma diminuição percentual de 41,1%. Da mesma forma o Co(II) apresentou uma diminuição significativa no valor de q_e , partindo de 17,6 mg.g⁻¹ (sistema monocomponente) para 7,2 mg.g⁻¹ (na razão equimolar), ou seja, um decréscimo de 59,1%.

O comportamento apresentado pelas curvas do Cd(II) em sistema binário (Figura 28A) não sofreu grandes alterações quando comparado ao sistema monocomponente, mantendo-se na classe H2 da classificação de Giles *et al.* (1960). Isto indica que mesmo com a presença de íons de Co(II), em qualquer concentração, sua afinidade com o adsorvente ainda é alta, levando a uma saturação em monocamada. Após a saturação, os íons Cd(II) remanescentes em solução demonstram baixa afinidade para esta camada de íons já adsorvidos e alta afinidade pelo solvente, o que resulta no platô observado.

Para o Co(II), o comportamento das curvas de equilíbrio em sistema binário (Figura 28B) apresentou variações, dependendo da concentração de Cd(II) no sistema. Quando presente em menores proporções, a curva de equilíbrio para o Co(II) (2:1) passou a demonstrar características de isothermas do tipo H3 da classificação de Giles *et al.* (1960). Esse tipo apresenta um platô curto, indicando que os íons Co(II) em solução apresentaram quase a mesma afinidade para a camada de íons adsorvidos formada, quanto para a superfície inicial. Isto leva a crer que, nestas condições, possa existir a formação de multicamadas.

Já quando o Cd(II) estava em maiores proporções, a curva de equilíbrio do Co(II) (1:2) (Figura 28B) apresentou um comportamento do tipo H_{mx} da mesma classificação, com um decréscimo brusco de q_e ao aumentar a concentração. Nestas condições, a saturação do adsorvente é provavelmente maior de íons Cd(II), o que resulta, nos íons Co(II) ainda em solução, uma maior afinidade com o solvente do que com o sólido. Além disso, o incremento das concentrações iniciais pode gerar um aumento mais rápido das atrações adsorvato-adsorvato do que na atração adsorvente-adsorvato (PICCIN *et al.* 2017). Isto tende a resultar em curvas como a apresentada pelo Co(II) na proporção molar de 1:2.

Aos resultados experimentais em sistemas binários, apresentados na Figura 28, foram aplicados os modelos de equilíbrio para sistemas multicomponentes: Langmuir não modificado, estendido e modificado (Equações de 24 a 29, item 2.6.3), Sips estendido (Equações 30 e 31, item 2.6.3) e IAST-Sips (Equações 32 e 33, item 2.6.3). Os ajustes não lineares foram realizados de forma simultânea e os valores dos parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Parâmetros obtidos pelo ajuste dos modelos de equilíbrio binário para o Cd(II) e Co(II).

			1:2	1:1	2:1
		q_{expCd} [mg.g ⁻¹]	21	27	32
		q_{expCo} [mg.g ⁻¹]	14	8	3
Nº de parâmetros mono	Nº de parâmetros interativos				
Langmuir Não Modificado					
4	0	MPSD	102	66	103
Langmuir Estendido					
0	3	q_m [mg.g ⁻¹]	31,5 ± 1,1	27,2 ± 3,2	33,3 ± 1,0
		K_{Cd} [L.mg ⁻¹]	0,7 ± 0,2	1,0 ± 0,1	0,4 ± 0,1
		K_{Co} [L.mg ⁻¹]	0,22 ± 0,08	0,2 ± 0,2	0,14 ± 0,04
		MPSD	54	34	65
Langmuir Modificado					
4	2	η_{Cd}	0,4 ± 0,3	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1
		η_{Co}	0,5 ± 0,4	0,6 ± 0,2	0,7 ± 0,2
		MPSD	81	24	54
Sips Estendido					
6	0	MPSD	106	96	106
IAST – Sips					
6	0	MPSD	77	76	183

Fonte: A autora, 2019.

MPSD = desvio padrão percentual de Marquardt; IAST = *Ideal Adsorbed Solution Theory*.

Conforme observado na Tabela 17, os modelos apresentados na literatura se ajustam aos dados experimentais obtidos pelo estudo adsorptivo do MCRC em sistema binário e em banho finito. Contudo, observou-se que os modelos de Langmuir não modificado, de Sips estendido e IAST-Sips (que utilizam os parâmetros obtidos em sistema monocomponente) apresentaram os maiores valores de MPSD. Isto indica que, apesar de se ajustarem, estes modelos não são os mais adequados para representar o comportamento do sistema Cd(II) + Co(II), já que não consideram as interações que, como anteriormente observado, ocorrem entre os íons.

O modelo de Langmuir estendido apresentou valores menores de MPSD quando comparados àqueles obtidos a partir de parâmetros monocomponentes. Da mesma forma, a utilização do fator de correção η no modelo de Langmuir modificado ocasionou uma redução no valor de MPSD, indicando um melhor ajuste deste modelo aos dados experimentais, apresentando o menor valor na razão equimolar (1:1), que foi a utilizada nos demais experimentos de dessorção e em coluna.

Observa-se também que, em média (Tabela 17), os valores de η_{Co} são maiores que η_{Cd} nas três proporções molares estudadas. De acordo com Li *et al.* (2011), quanto maior o coeficiente de interação de um determinado íon metálico, menor seu efeito inibitório na ligação dos outros, ou seja, quanto menor o valor para uma espécie, maior sua afinidade com os sítios ativos do adsorvente em comparação às espécies competidoras. Este resultado é consistente com os verificados anteriormente, que já indicavam a preferência maior do MCRC pelo Cd(II) do que para com o Co(II).

Comportamentos semelhantes foram reportados na literatura por Padilla-Ortega, Leyva-Ramos e Flores-Cano (2013) na remoção binária (Cd(II) + Ni(II)) em argilas naturais. Os autores verificaram que os dados binários de equilíbrio de adsorção de metais pesados podem ser previstos pelos modelos de isotermas de adsorção multicomponentes relatados na literatura e que, dentre os modelos que foram avaliados no presente trabalho, a melhor interpretação é dada pelo modelo de Langmuir modificado.

4.10 DESSORÇÃO EM BANHO FINITO

A fim de avaliar a possibilidade de recuperação de metais adsorvidos na superfície do carvão ativado, bem como a regeneração do adsorvente para posterior reutilização, foram estabelecidos, estudos preliminares de dessorção em banho finito em sistema binário. Os resultados da eficiência (E%) de cada eluente na remoção de Cd(II) e Co(II) do MCRC estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Percentual da eficiência de dessorção do Cd(II) e Co(II) para diferentes eluentes e concentrações.

	HCl [mol.L ⁻¹]			HNO ₃ [mol.L ⁻¹]		
	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,0
Cd(II)	52,3 ± 0,9	58,1 ± 1,4	54,1 ± 0,4	53,2 ± 2,1	62,7 ± 0,4	57,3 ± 1,0
Co(II)	66,1 ± 0,5	66,4 ± 1,7	63,2 ± 2,2	70,8 ± 1,1	73,4 ± 0,5	72,6 ± 0,9

Fonte: A autora, 2019.

Conforme os dados apresentados na Tabela 18, nota-se que apesar de próximos, os maiores valores de E% foram obtidos quando foi utilizado ácido nítrico, destacando-se a concentração de 0,5 mol.L⁻¹ que atingiu os maiores valores em ambos metais. Desta forma, selecionou-se este eluente para a realização de estudos em ciclos em sistemas contínuos.

É importante ressaltar que, como visto na metodologia (item 3.12), o volume utilizado na dessorção foi 5 vezes menor que o utilizado no processo de adsorção o que viabiliza o primeiro. Pode-se também observar que, comparado ao Cd(II), a eficiência da dessorção do Co(II) pelos eluentes foi maior. Este resultado pode indicar uma maior dificuldade na dessorção do Cd(II), o que, como verificado anteriormente, vem ratificar sua maior afinidade para com o MCRC.

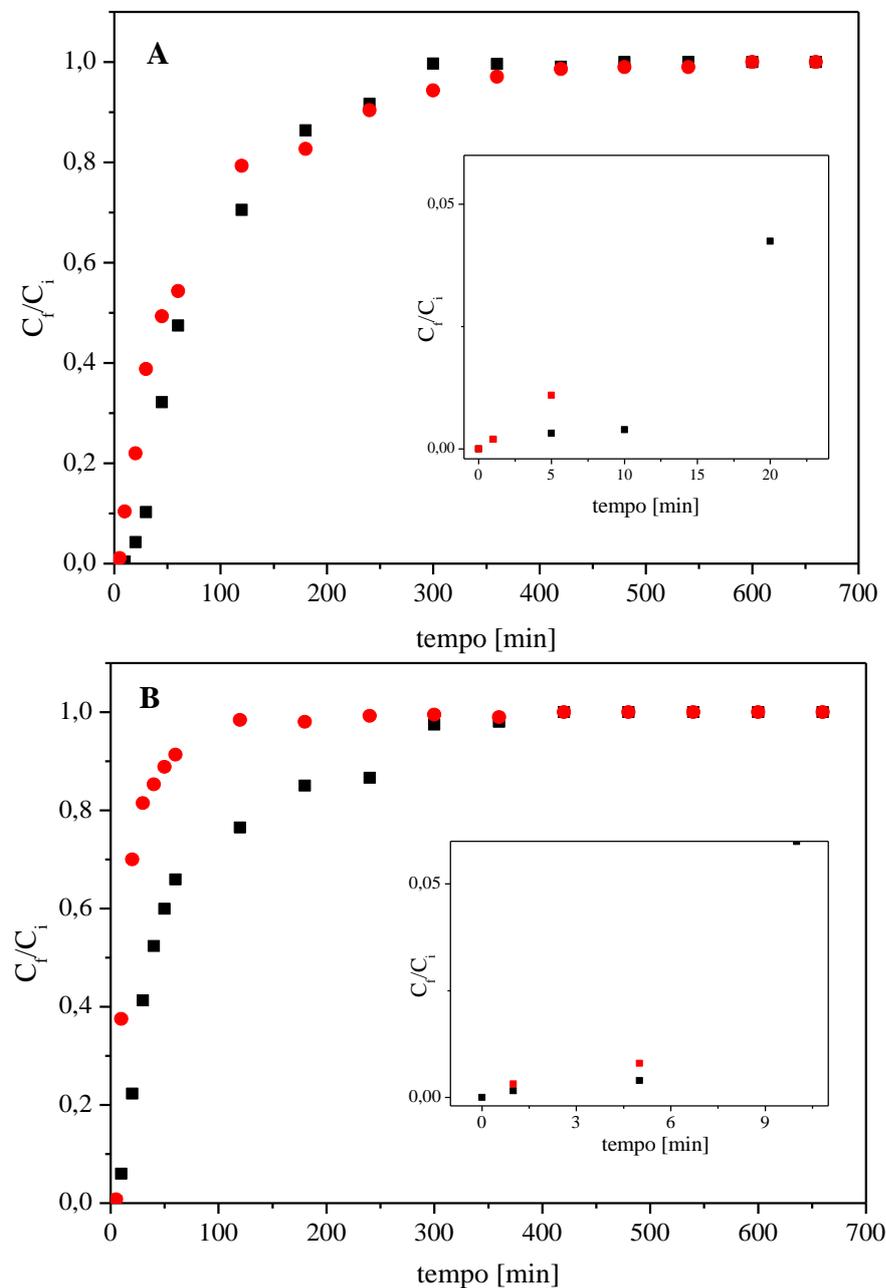
Os resultados obtidos no presente estudo estão em concordância com os de Kołodyńska, Krukowska e Thomas (2017) na dessorção em batelada de íons Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II) e Pb(II) em sistemas monocomponentes. O ácido nítrico foi o eluente que apresentou os melhores resultados de eficiência, quando comparado aos ácidos clorídrico e sulfúrico.

4.11 ESTUDO ADSORTIVO EM LEITO FIXO

Foram realizados estudos adsortivos do Cd(II) e do Co(II) em sistemas contínuos utilizando o MCRC como leito fixo em uma coluna. As curvas de ruptura para os metais avaliados tanto em sistema monocomponente como binário estão apresentadas na Figura 29.

Observa-se pela Figura 29 que os tempos de rupturas (t_b) para o Cd(II) foram de 21,3 min e 7,1 min para os sistemas monocomponente e binário, respectivamente. Para o Co(II) foram de 9,1 min para sistema monocomponente e 5,5 min para o binário. Esta diminuição no t_b indica que a saturação do MCR começa a ocorrer antes para sistemas binário, provavelmente pelo preenchimento simultâneo dos íons nos sítios ativos do adsorvente. Além disto, um t_b maior demonstra maior afinidade do MCRC para o Cd(II), o que também foi verificado anteriormente nos estudos em batelada.

Figura 29 – Curvas de ruptura dos processos adsorptivos do **A) Cd(II)** e **B) Co(II)** pelo MCRC em sistemas \blacksquare monocomponente e \bullet binário. Condições: Concentração inicial (entrada) (C_0) = 0,5 mmol.L⁻¹ (\approx 56,2 mg.L⁻¹ para o Cd(II) e 29,5 mg.L⁻¹ para o Co(II)); Vazão (Q) = 7,5 mL.min⁻¹; massa de MCR (m_s) = 2,1 \pm 0,2 g e altura do leito (Z) = 25,0 \pm 0,2 cm.



Fonte: A autora, 2019.

As capacidades adsorptivas experimentais nos processos contínuos (q_c) diminuíram para o sistema binário, quando comparadas ao sistema monocomponente, indo de 19,1 para 15,4 mg.g⁻¹ para o Cd(II) e de 9,9 para 2,2 mg.g⁻¹ para o Co(II). Como visto anteriormente, este comportamento é semelhante ao ocorrido no processo em batelada e vem ratificar a indicação de competição entre os íons estudados.

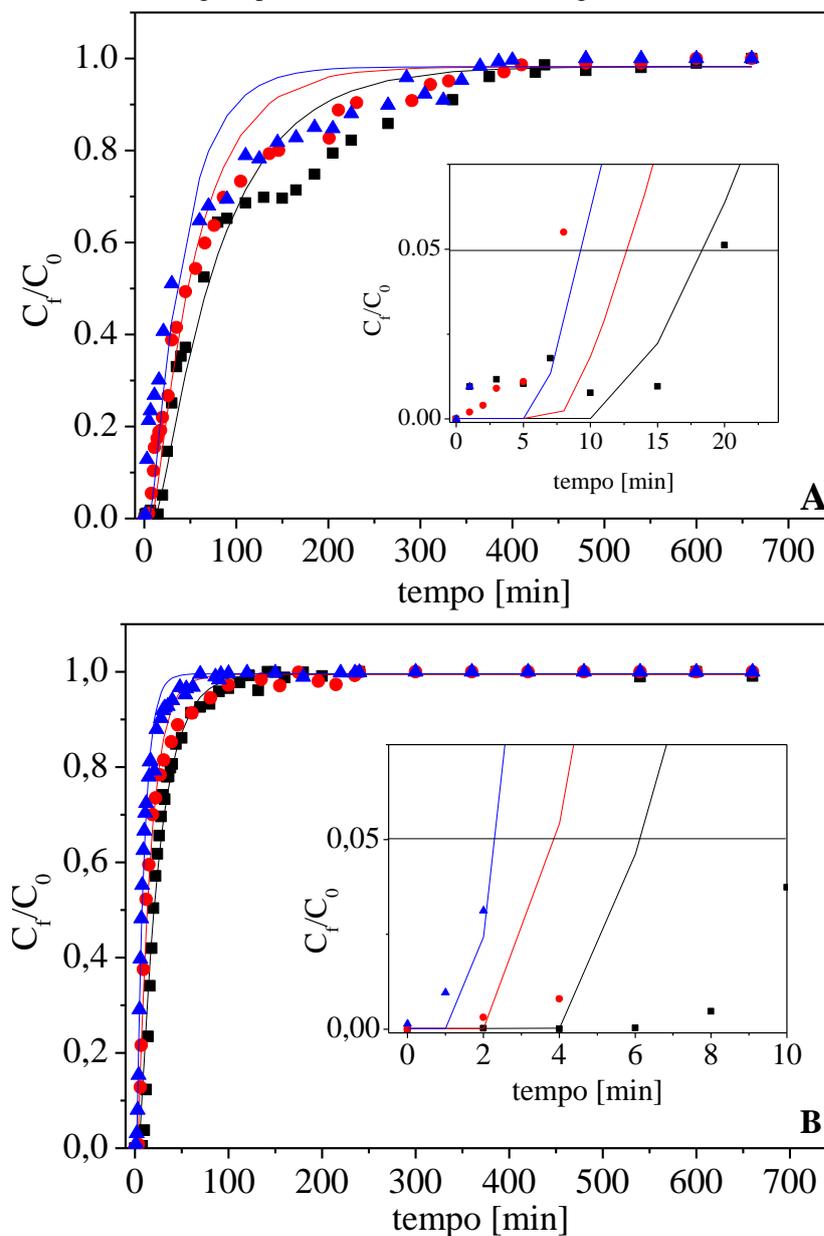
Além disto, observa-se também que estes valores de q_c foram menores, comparados aos valores experimentais no processo em batelada, apresentados anteriormente (respectivamente para o Cd(II) e Co(II): 42 mg.g⁻¹ e 18 mg.g⁻¹ para sistema monocomponente e 27 mg.g⁻¹ e 8 mg.g⁻¹ para sistema binário). De acordo com Dichiara, Weinstein e Rogers (2015) na prática, limitações de transferência de massa e dispersões axiais tendem a reduzir a capacidade adsortiva do material no processo em leito fixo, uma vez que o perfil da concentração do contaminante se movimenta na direção do fluxo antes de uma determinada localização axial na coluna estar totalmente carregada, o que não ocorre em processos em batelada.

Os resultados apresentados neste estudo estão semelhantes ao encontrado na literatura para a remoção de Cd(II) utilizando cascas de laranjas modificadas com ácido nítrico (CHATTERJEE; SCHIEWER, 2014). O valor de q em banho finito utilizando uma relação m/V de 10 mg.L⁻¹, pH de 5,5 e concentração inicial de 500 mg.L⁻¹ foi de 31 mg.g⁻¹. Este valor foi superior ao obtido em processo contínuo ($q_c = 17$ mg.g⁻¹) utilizando um sistema em leito fixo com vazão de 12 mL.min⁻¹, 10 g de adsorvente e altura de leito de 26 cm.

Da mesma forma, comportamento semelhante foi reportado em estudos adsortivos para remoção do Co(II) utilizando bagaço de cana modificado com anidrido trimelítico em banho finito (RAMOS *et al.* 2015) e em coluna de leito fixo (XAVIER *et al.* 2018). A capacidade adsortiva em batelada foi de 56 mg.g⁻¹ partindo de uma concentração inicial de 65 mg.L⁻¹, utilizando uma relação m/V de 0,2 g.L⁻¹ e pH de 5,75. Já para o q_c , obteve-se 42,7 mg.g⁻¹ partindo da mesma concentração inicial em um leito utilizando 0,5 g de adsorvente e pH de 5,5.

A avaliação do efeito da vazão (Q) no processo adsortivo contínuo dos íons metálicos em sistema binário (Cd(II) + Co(II)) em concentração equimolar foi realizada e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 30. O modelo matemático desenvolvido, conforme descrito no item 3.13.1, foi aplicado aos dados experimentais e as curvas resultantes também estão mostradas na Figura 30.

Figura 30 - Curvas de ruptura para diferentes vazões (■ 5,0 mL.min⁻¹; ● 7,5 mL.min⁻¹ ou ▲ 10,0 mL.min⁻¹) no processo adsortivo contínuo do **A) Cd(II)** e **B) Co(II)**. Condições: $C_0 = 0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\approx 56,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Cd(II) e $29,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Co(II)); $m_s = 2,1 \pm 0,2 \text{ g}$ e $Z = 25,0 \pm 0,2 \text{ cm}$.



Fonte: A autora, 2019.

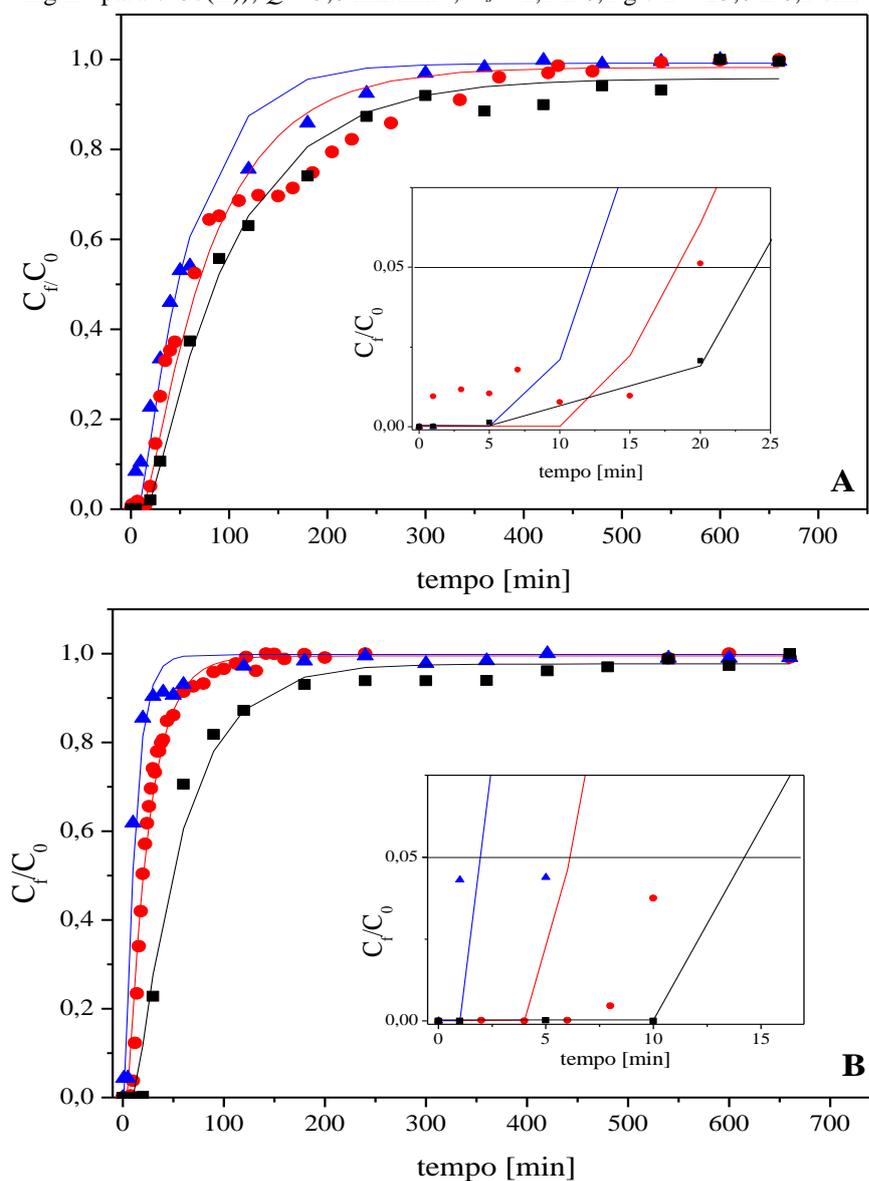
Foi possível observar por meio da Figura 30 que o modelo desenvolvido se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais, apresentando valores de R^2 de 0,9722 a 0,9913 para o Cd(II) e de 0,9931 a 0,9959 para o Co(II). Isso demonstra a adequação do modelo proposto na representação da adsorção em coluna leito fixo dos íons metálicos pelo MCRC, com destaque para o Co(II), que apresentou maiores valores de coeficientes de regressão linear.

Quanto aos comportamentos das curvas obtidas (Figura 30), observa-se que à medida que a taxa de vazão aumentou, o tempo de ponto de ruptura diminuiu (de 23,9 min para 12,1

min para o Cd(II) e de 6,1 min para 2,2 min para o Co(II)). De acordo com Kavand *et al.* (2018), isso ocorre porque o tempo de residência do adsorvato no leito diminui à medida que a vazão aumenta, e assim, não há tempo suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja alcançado, resultando em uma menor utilização do leito.

Da mesma forma, foram realizados estudos para avaliar o efeito da concentração inicial dos íons metálicos em sistema binário (equimolar) no processo adsorptivo em coluna de leito fixo pelo MCRC. Os resultados das curvas de ruptura obtidas pela aplicação do modelo proposto conjuntamente com os dados experimentais estão expressos na Figura 31.

Figura 31 – Curvas de ruptura de processos adsorptivos contínuos para diferentes concentrações iniciais de (A) Cd(II) e (B) Co(II). Condições: $C_0 = \blacksquare$ 0,25 mmol.L⁻¹ (\approx 28,1 mg.L⁻¹ para o Cd(II) e 14,7 mg.L⁻¹ para o Co(II)), \bullet 0,5 mmol.L⁻¹ (\approx 56,2 mg.L⁻¹ para o Cd(II) e 29,5 mg.L⁻¹ para o Co(II)) ou \blacktriangle 0,75 mmol.L⁻¹ (\approx 84,3 mg.L⁻¹ para o Cd(II) e 44,2 mg.L⁻¹ para o Co(II)); $Q = 5,0$ mL.min⁻¹; $m_s = 2,1 \pm 0,2$ g e $Z = 25,0 \pm 0,2$ cm.



Fonte: A autora, 2019.

O aumento da concentração inicial binária de íons metálicos, conforme observado na Figura 31, apresentou efeitos nas curvas obtidas, diminuindo o tempo de ruptura de 24,0 min para 12,2 min para o Cd(II) e de 14,2 min para 1,9 min para o Co(II). Verifica-se que em menores concentrações, há uma maior disponibilidade de sítios e o tempo para o sistema começar a saturar torna-se maior. Quanto maior a concentração inicial, mais rápida é a ruptura e as cargas sobre o adsorvente aumentam (KAVAND *et al.* 2018). Este fato foi verificado pela elevação das capacidades adsorptivas (q_c) de 8,2 para 19,3 mg.g⁻¹ para o Cd(II). Observações semelhantes foram obtidas por Zang *et al.* (2017), Suzaki *et al.* (2017), Basu, Guha e Ray (2019), Dong e Lin (2017) e Chatterjee e Schiewer (2014).

Desse modo, a partir do ajuste do modelo matemático descrito para a remoção de Cd(II) e Co(II) em sistema contínuo pelo MCRC, foram obtidos os valores de dispersão axial. Seus valores e os respectivos R^2 resultantes destes ajustes estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Dispersões axiais obtidas pelo ajuste do modelo proposto para o estudo do efeito da concentração inicial e da vazão.

C_0 [mmol.L ⁻¹]	Q [mL.min ⁻¹]	Cd(II)		Co(II)	
		D_{ax} [cm ² .min ⁻¹]	R^2	D_{ax} [cm ² .min ⁻¹]	R^2
0,25	5,0	2,75 ± 0,05	0,9971	4,98 ± 0,04	0,9953
0,50	5,0	3,30 ± 0,08	0,9880	11,1 ± 0,2	0,9931
0,75	5,0	4,65 ± 0,04	0,9934	22,9 ± 0,3	0,9877
0,50	5,0	3,30 ± 0,08	0,9880	11,1 ± 0,2	0,9931
0,50	7,5	4,77 ± 0,09	0,9913	17,3 ± 0,2	0,9959
0,50	10,0	6,4 ± 0,2	0,9722	29,3 ± 0,2	0,9955

Fonte: A autora, 2019.

C_0 = concentração inicial; Q = vazão; D_{ax} = Dispersão axial.

Conforme apresentado na Tabela 19 observa-se que, de forma geral, o modelo fenomenológico desenvolvido a partir do balanço de massa infinitesimal na coluna apresentou valores de R^2 acima de 0,97, indicando boa representação dos valores obtidos experimentalmente. Além disto, os valores dos coeficientes de dispersão axial apresentaram CV% menores que 3,65%, indicando precisão dos resultados obtidos.

Na Tabela 19 também é possível observar que os valores de D_{ax} cresceram, tanto com o aumento da vazão, quanto da concentração inicial utilizada. A elevação da dispersão no sistema tende a antecipar o ponto de ruptura e este comportamento está em concordância com o que foi observado anteriormente.

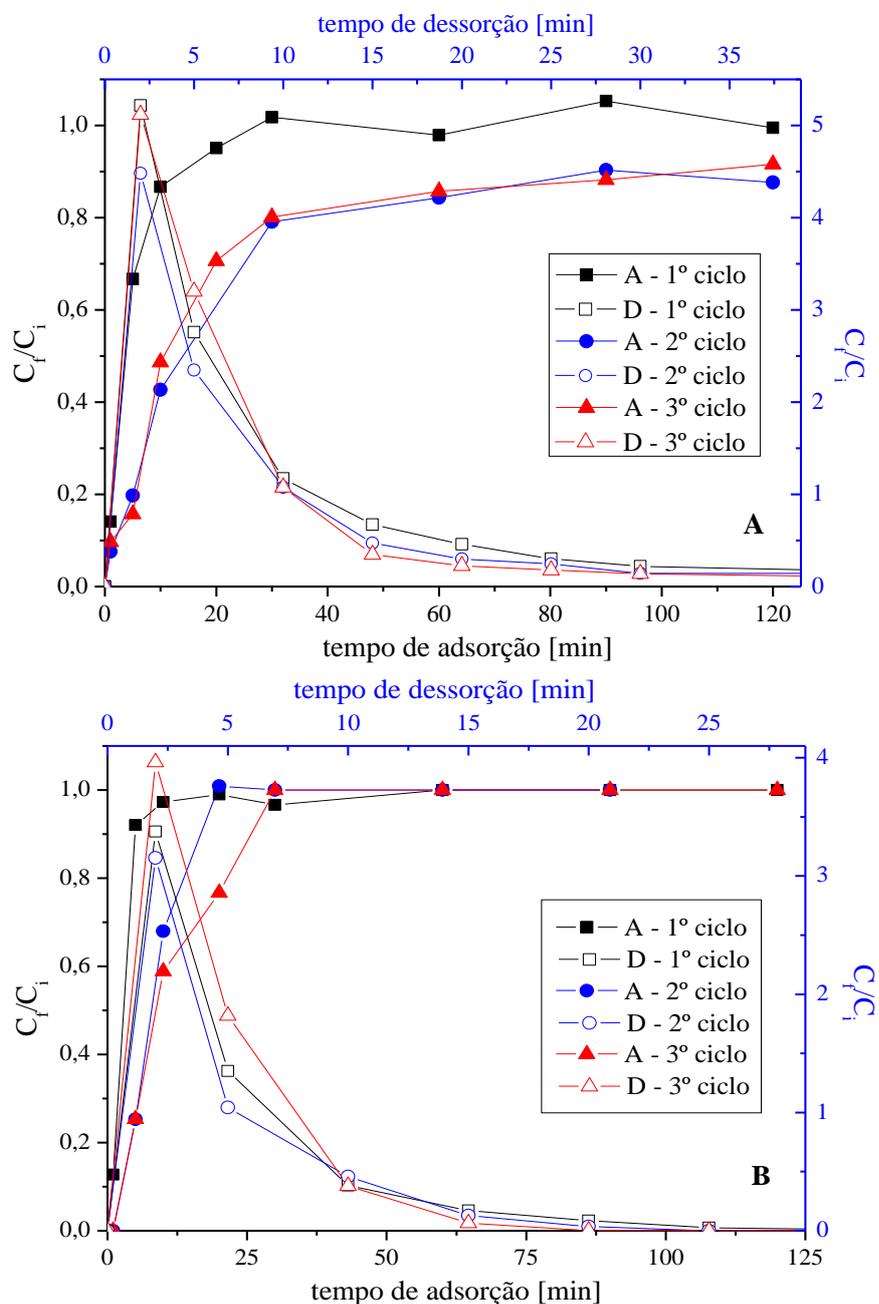
Os valores dos D_{ax} obtidos neste estudo são semelhantes aos encontrados por Kavand *et al.* (2018) na adsorção de Pb(II), Cd(II) e Ni(II) de soluções aquosas em sistemas binários em carvão ativado comercial. Os coeficientes de dispersão axial também aumentaram com o aumento da vazão de 1,0 para 10,0 mL.min⁻¹, indo de 13,56 para 59,28 cm².min⁻¹ para o Pb(II), de 22,56 para 41,64 cm².min⁻¹ para o Cd(II) e de 14,58 para 48,9 cm².min⁻¹ para o Ni(II). O mesmo comportamento de D_{ax} , porém, com uma variação bem menor, foi observado com o aumento da concentração inicial de íons metálicos de 50 a 200 mg.L⁻¹, indo de 42,6 para 42,96 cm².min⁻¹ para o Pb(II), de 33,36 para 43,68 cm².min⁻¹ para o Cd(II) e de 38,88 para 38,94 cm².min⁻¹ para o Ni(II).

4.11.1 Estudo dessortivo em leito fixo

Com base nos estudos dessortivos em banho finito, utilizou-se como eluente o HNO₃ (0,5 mol.L⁻¹) para a realização de estudos dessortivos em sistema contínuo. Para tal, foram avaliados três ciclos de adsorção/dessorção e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 32.

Os resultados apresentados na Figura 32 mostram que, para o Cd(II), após o primeiro ciclo, o material apresentou uma queda no rendimento de aproximadamente 10%, que se manteve sem posterior queda, no segundo e terceiro ciclos. Já para o Co(II), o resultado foi melhor, uma vez que o total adsorvido no ponto de exaustão não sofreu alterações durante os ciclos. Com base nestas observações entende-se que, há indícios de que a redução na adsorção de Cd(II) após o primeiro ciclo não esteja ligada a possíveis avarias no material, decorrentes do processo dessortivo, mas sim, à menor efetividade de dessorção deste íon pelo eluente. Indícios da maior afinidade do carvão para com o Cd(II) foram decorrentes neste trabalho e pode ter sido responsável pelo menor rendimento no processo dessortivo o que, conseqüentemente, também diminui a quantidade adsorvida nos posteriores ciclos adsortivos.

Figura 32 – Ciclos de adsorção (A)/dessorção (D) do (A) Cd(II) e (B) Co(II) no MCRC. Condições: C_0 (solução binária) = $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ($\approx 56,2 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Cd(II) e $29,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para o Co(II)); $C_{0(HNO_3)} = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$; $Q = 7,5 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,1 \pm 0,2 \text{ g}$ e $Z = 25,0 \pm 0,2 \text{ cm}$.



Fonte: A autora, 2019.

Assim, os resultados obtidos neste estudo demonstram um potencial de reúso do adsorvente em novos ciclos adsorptivos e perspectivas de utilização dos metais já na forma de soluções de nitrato, por exemplo. Além disto, percebe-se que o volume de eluente utilizado foi suficiente para a remoção dos íons adsorvidos, mesmo sendo 5 vezes menor do que o volume utilizado na adsorção. Este fator reforça a viabilização do uso do carvão estudado ao minimizar em pelo menos 5 vezes o montante inicial de solução contaminada.

Resultados semelhantes foram apresentados por Abdolali *et al.* (2017) na adsorção multicomponente contínua de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em coluna de leito fixo utilizando uma mistura de resíduos de chá, folhas de bordo e casca de tangerina como adsorventes. Entretanto, os autores necessitaram utilizar um volume de eluente cerca de três vezes maior que o utilizado no presente estudo, em três ciclos de adsorção (íons metálicos na concentração inicial de 20 mgL^{-1}) e dessorção (HCl na concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pôde-se concluir que as modificações na superfície dos adsorventes beneficiaram o processo adsortivo do Cd(II) e Co(II), aumentando a q com relação à sua versão *in natura*. O MCRC apresentou maior eficiência dentre os materiais testados, tendo em vista, apresentar-se como mesoporoso e possuidor de grupos funcionais de oxigênio (carácter ácido).

As condições operacionais que forneceram melhores resultados foram: pH $5,3 \pm 0,5$, VA de 150 rpm e m/V de 2 g.L^{-1} . O processo adsortivo do Cd(II) e Co(II) pelo MCRC em sistemas monocomponentes apresentaram curvas de equilíbrio de alta afinidade, com adequação do modelo isotérmico de Sips. As capacidades adsortivas máximas obtidas foram de $42,1 \text{ mg.g}^{-1}$ e $24,3 \text{ mg.g}^{-1}$ para o Cd(II) e Co(II), respectivamente, com indicações de tratar-se de um sistema heterogêneo, principalmente com relação ao Co(II).

Os valores de R^2 apresentados pelo PVSDM foram maiores que 0,92 para o Cd(II) e Co(II). Verificou-se que quando a concentração inicial dos íons metálicos é menor que 10 mg.L^{-1} , a etapa controladora do processo adsortivo foi a difusão superficial; fato não ocorrido em 200 mg.L^{-1} , concentração na qual houve indicações de contribuição tanto da difusão superficial quanto da difusão no poro na etapa limitante do processo.

Os modelos isotérmicos multicomponentes que consideraram a competição entre os íons metálicos apresentaram os menores valores do MPSD.

A aplicação do modelo fenomenológico proposto a partir do balanço de massa na coluna de leito fixo mostrou-se adequada para representar os dados experimentais ($R^2 > 0,97$). Os coeficientes de dispersão axial aumentaram concomitantemente com a vazão e concentrações iniciais de Cd(II) e Co(II), sendo comparáveis aos valores reportados na literatura.

Os ciclos de adsorção e dessorção indicaram que o MCRC não sofreu alterações significativas em sua estrutura. A redução vista no Cd(II) após o primeiro ciclo dessortivo pode ser decorrente à maior afinidade deste íon com o adsorvente, o que resulta em uma menor eficiência na dessorção.

Logo, pode-se afirmar que a utilização do biocarvão do resíduo agroindustrial de sabugo de milho cru na adsorção de Cd(II) e Co(II) em solução, tanto em sistema monocomponente

como binário, é uma alternativa promissora, com indicações de viabilidade e boa aplicabilidade em efluentes industriais.

5.2 PERSPECTIVAS

Diante dos estudos e avaliações desenvolvidos no presente trabalho, pôde-se traçar novas perspectivas para o adsorvente produzido, assim como para o mecanismo do processo adsorativo em si. São elas:

- Desenvolver um estudo crítico sobre a associação estrita de quimiossorção à processos biossorbitivos endotérmicos;
- Realizar estudo cinético em banho finito e sistema binário com o desenvolvimento e/ou adaptação de modelo difusivo que considere a competição dos íons;
- Verificar o comportamento adsorativo em coluna de leito fixo com a variação da altura do leito;
- Realizar estudo de determinação do tempo de residência (DTR);
- Avaliar a adsorção dos metais estudados em soluções reais.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, M.; KADDOUR, S.; TRARI, M. Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 3, p. 745–751, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.030>. Acesso em 4 dez. 2019.
- ABBASI, Z.; ALIKARAMI, M.; NEZHAD, E. R.; MORADI, F.; MORADI, V. Adsorptive Removal of Co^{2+} and Ni^{2+} by Peels of Banana from Aqueous Solution. **Universal Journal of Chemistry**, 1(3): 90–95, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.13189/ujc.2013.010303>. Acesso em 4 dez. 2019.
- ABDOLALI, A.; NGO, H. H.; GUO, W.; ZHOU, J. L.; ZHANG, J.; LIANG, S.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; LIU, Y. Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 229, p. 78–87, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.016>. Acesso em 4 dez. 2019.
- AHMARUZZAMAN, M. Role of Fly Ash in the Removal of Organic Pollutants from Wastewater Role of Fly Ash in the Removal of Organic Pollutants from. **Energy**, 1494–1511, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ef8002697>. Acesso em 4 dez. 2019.
- AHMED, M. J. K.; AHMARUZZAMAN, M.; REZA, R. A. Lignocellulosic-derived modified agricultural waste: Development, characterisation and implementation in sequestering pyridine from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 428, p. 222–234, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.04.049>. Acesso em 4 dez. 2019.
- AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 84, p. 39–45, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.06.019>. Acesso em 4 dez. 2019.
- AKBARI, M.; HALLAJISANI, A.; KESHTKAR, A. R.; SHAHBEIG, H.; ALI GHORBANIAN, S. Equilibrium and kinetic study and modeling of Cu(II) and Co(II) synergistic biosorption from Cu(II)-Co(II) single and binary mixtures on brown algae *C. indica*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 140–149, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.004>. Acesso em 4 dez. 2019.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of *Remazol Black B* by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 5, p.431–439, 2000. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00233-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00233-8). Acesso em 4 dez. 2019.
- ALMASIAN, A.; GIAHI, M.; CHIZARI FARD, G.; DEHDAST, S. A.; MALEKNIA, L. Removal of heavy metal ions by modified PAN/PANI-nylon core-shell nanofibers membrane: Filtration performance, antifouling and regeneration behavior. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, p. 1166–1178, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.127>. Acesso em 4 dez. 2019.
- AL-SHAHRANI, S. S. Treatment of wastewater contaminated with cobalt using Saudi activated bentonite. **Alexandria Engineering Journal**, 53(1), 205–211, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2013.10.006>. Acesso em 4 dez. 2019.
- ARAÚJO, C. S.T.; ALMEIDA, I. L.S.; REZENDE, H. C.; MARCIONILIO, S. M.L.O.; LÉON, J. J.L.; MATOS, T. N. Elucidation of mechanism involved in adsorption of Pb(II) onto lobeira

fruit (*Solanum lycocarpum*) using Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms. **Microchemical Journal**, 137:348–354, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.009>. Acesso em 4 dez. 2019.

ARSHADI, M.; AMIRI, 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, n. February, p. 1–17, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.001>. Acesso em 4 dez. 2019.

ASPÉ, E.; ROECKEL, M.; FERNÁNDEZ, K. Use of biomass for the removal of heavy metals at low concentrations from freshwater for Chilean Atlantic salmon farms. **Aquacultural Engineering**, v. 49, p. 1–9, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquaeng.2012.01.002>. Acesso em 4 dez. 2019.

ASS, B. A. P.; BELGACEM, M. N.; FROLLINI, E. Mercerized linters cellulose: Characterization and acetylation in N,N-dimethylacetamide/lithium chloride. **Carbohydrate Polymers**, 63(1), 19–29, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.06.010>. Acesso em 4 dez. 2019.

ASUQUO, E. D.; MARTIN, A. D. Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas L.*) peel adsorbent: Characterisation, kinetic and isotherm studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4207–4228, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.09.024>. Acesso em 4 dez. 2019.

ASUQUO, E.; MARTIN, A.; NZEREM, P.; SIPERSTEIN, F.; FAN, X. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 679–698, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.043>. Acesso em 4 dez. 2019.

ATSDR: AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Cadmium**, 2012. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp5.pdf%5Cnhttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK158845>. Acesso em: 23 jul. 2018.

ATSDR: AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Cobalt**. 2004. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp33.pdf>>. Acesso em: 7 ago. 2018.

BARBOZA, K. R. M. **Importância da vitamina B12 ou Cianocobalamina**. 2014. Disponível em: <<https://www.portaleducacao.com.br/medicina/artigos/57021/importancia-da-vitamina-b12-ou-cianocobalamina>>. Acesso em: 13 jul. 2018.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; SILVA, E. A. Biosorption of nickel(II) and copper(II) ions in batch and fixed-bed columns by free and immobilized marine algae *Sargassum sp.* **Journal of Cleaner Production**, v. 150, p. 58–64, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.199>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência**, v.6, n.1, p.01-15, 2017. Disponível em: <<https://www.revista.ueg.br/index.php/biociencia/article/view/6161>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. **Métodos de Adsorção - Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais**. Ed. UEM, v.2, 2004.

BASU, M.; GUHA, A. K.; RAY, L. Adsorption Behavior of Cadmium on Husk of Lentil. **Process Safety and Environmental Protection**, v.106, p.11–22, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.11.025>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

BASU, M.; GUHA, A. K.; RAY, L. Adsorption of Lead on Lentil Husk in Fixed Bed Column Bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 283, p. 86–95, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2019.02.133>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

BENAÏSSA, H.; ELOUCHDI, M. A. Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 46, n. 7, p. 614–622, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2006.08.006>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

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**, 142:3809–3821, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.081>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

BENNET, H. **Concise Chemical and Technical Dictionary**. 4^oed., Edward Arnold, London, 1986.

BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. **Chemical Engineering Journal**, 219:499–511, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

BHATNAGAR, A.; MINOCHA, A. K.; SILLANPÄÄ, M. Adsorptive removal of cobalt from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. **Biochemical Engineering Journal**, v. 48, n. 2, p. 181–186, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2009.10.005>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

BISWAS, B.; PANDEY, N.; BISHT, Y.; SINGH, R.; KUMAR, J.; BHASKAR, T. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. **Bioresource Technology**, 237, 57–63, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.046>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; DOTTO, G. L.; DURAN-VALLE, C. J. Adsorption in Water Treatment. *In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier, 2019. p. 1–21.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRUDEY, T.; LARGITTE, L.; JEAN-MARIUS, C.; TANT, T.; DUMESNIL, P. C.; LODEWYCKX, P. Adsorption of lead by chemically activated carbons from three lignocellulosic precursors. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 450–463, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.018>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

CALUGARU, I. L.; NECULITA, C. M.; GENTY, T.; ZAGURY, G. J. Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. **Journal of Environmental Management**, v. 212, p. 142–159, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.002>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

CALVO-MUÑOZ, E. M.; GARCÍA-MATEOS, F. J.; ROSAS, J. M.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Biomass Waste Carbon Materials as adsorbents for CO₂ Capture under Post-Combustion Conditions. **Frontiers in Materials**, v. 3, p. 1–14, 19, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3389/fmats.2016.00023>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

CAMPBELL, G. A. The cobalt market revisited. **Mineral Economics**, p. 1–8, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13563-019-00173-8>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

CAPELETTI, Thiago. **Estudo da brasabilidade de contatos elétricos por metal de adição 40 % Ag-21 % Zn-20 % Cd-19 % Cu**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, SP: USP, 2008.

CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos. *In*: **Série: Cadernos de Referência Ambiental** v. 6. Salvador, 2001.

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M.U. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 25±282-25±299, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

CATALDO, S.; CHIODO, V.; CREA, F.; MAISANO, S.; MILEA, D.; PETTIGNANO, A. Biochar from byproduct to high value added material – A new adsorbent for toxic metal ions removal from aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 271, p. 481–489, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.009>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

CERINO-CÓRDOVA, F. J.; DÍAZ-FLORES, P. E.; GARCÍA-REYES, R. B.; SOTO-REGALADO, E.; GÓMEZ-GONZÁLEZ, R.; GARZA-GONZÁLEZ, M. T.; BUSTAMANTE-ALCÁNTARA, E. Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains. **International Journal of Environmental Science and Technology**, 10:611-622, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s13762-013-0198-z>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

CHAO, H. P.; CHANG, C. C.; NIEVA, A. Biosorption of heavy metals on Citrus maxima peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20(5), 3408–3414, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.027>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

CHATTERJEE, A.; SCHIEWER, S. Multi-resistance kinetic models for biosorption of Cd by raw and immobilized citrus peels in batch and packed-bed columns. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 105–116, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.12.017>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

CHATTERJEE, S.; SIVAREDDY, I.; DE, S. Adsorptive removal of potentially toxic metals (cadmium, copper, nickel and zinc) by chemically treated laterite: Single and multicomponent batch and column study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3273–3289, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.029>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

CHEN, Q.; ZHENG, J.; ZHENG, L.; DANG, Z.; ZHANG, L. Classical theory and electron-scale view of exceptional Cd(II) adsorption onto mesoporous cellulose biochar via experimental analysis coupled with DFT calculations. **Chemical Engineering Journal**, v. 350, p. 1000–1009, 2018a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.054>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

- CHEN, T.; ZHOU, Z.; HAN, R.; MENG, R.; WANG, H.; LU, W. Adsorption of cadmium by biochar derived from municipal sewage sludge: Impact factors and adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 134, p. 286–293, 2015.
- CHEN, X.; CHEN, G.; CHEN, L.; CHEN, Y.; LEHMANN, J.; MCBRIDE, M. B.; HAY, A. G. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8877–8884, 2011.
- CHEN, Y.; WANG, H.; ZHAO, W.; HUANG, S. Four different kinds of peels as adsorbents for the removal of Cd (II) from aqueous solution: Kinetics, isotherm and mechanism. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 88:146–151, 2018b.
- COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.
- COSTA-BÖDDEKER, S.; HOELZMANN, P.; THUYÊN, L. X.; HUY, H. D.; NGUYEN, H. A.; RICHTER, O.; SCHWALB, A. Ecological risk assessment of a coastal zone in Southern Vietnam: Spatial distribution and content of heavy metals in water and surface sediments of the Thi Vai Estuary and Can Gio Mangrove Forest. **Marine Pollution Bulletin**, v. 114, n. 2, p. 1141–1151, 2017.
- COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6. ed. New York: Wiley, New York, 1999.
- CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 3. ed. Nova York: Cambridge university press, 2009.
- CUTILLAS-BARREIRO, L.; PARADELO, R.; IGREXAS-SOTO, A.; NÚÑEZ-DELGADO, A.; FERNÁNDEZ-SANJURJO, M. J.; ÁLVAREZ-RODRIGUEZ, E.; GARROTE, G.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; ARIAS-ESTÉVEZ, M. Valorization of biosorbent obtained from a forestry waste: Competitive adsorption, desorption and transport of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 131, p. 118–126, 1 set. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.05.007>>. Acesso em 4 Dez. 2019.
- DABROWSKI, A.; PODKOSCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. **Chemosphere**, 58:1049–1070, 2005.
- DANISH, M.; AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 87, n. October 2017, p. 1–21, 2018.
- DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies** 9:10-40, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>>. Acesso em 4 Dez. 2019.
- DEL RIO, Daniele. Toledo. **Biossorção de cádmio por leveduras *Saccharomyces cerevisiae***. Dissertação (mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11138/tde-10092004-153825/pt-br.php>>. Acesso em 4 Dez. 2019.
- DENG, Y.; HUANG, S.; LAIRD, D. A.; WANG, X.; MENG, Z. Adsorption behaviour and mechanisms of cadmium and nickel on rice straw biochars in single- and binary-metal systems. **Chemosphere**, v. 218, p. 308–318, 2019.
- DÍAZ, Joan Manuel Rodríguez. **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 (doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

DÍAZ-BLANCAS, V.; OCAMPO-PÉREZ, R.; LEYVA-RAMOS, R.; ALONSO-DÁVILA, P. A.; MORAL-RODRÍGUEZ, A. I. 3D modeling of the overall adsorption rate of metronidazole on granular activated carbon at low and high concentrations in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 349, p. 82–91, 2018.

DICHIARA, A. B.; WEINSTEIN, S. J.; ROGERS, R. E. On the Choice of Batch or Fixed Bed Adsorption Processes for Wastewater Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 34, p. 8579–8586, 2015.

DOKE, K. M.; KHAN, E. M. Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell. **Arabian Journal of Chemistry**, 10:S252-S260, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.07.031>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

DONG, Y.; LIN, H. Competitive adsorption of Pb(II) and Zn(II) from aqueous solution by modified beer lees in a fixed bed column. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 263–269, 2017.

DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G.; PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. DE. Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. *In: Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. 2017. p. 1–256.

DUFFUS, J. H. “Heavy Metals” — A Meaningless Term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

EL-SAYED, M.; NADA, A. A. Polyethylenimine –functionalized amorphous carbon fabricated from oil palm leaves as a novel adsorbent for Cr(VI) and Pb(II) from aqueous solution. **Journal of Water Process Engineering**, v. 16, p. 296–308, 2017.

EZECHI, E. H.; KUTTY, S. R. BIN M.; MALAKAHMAD, A.; ISA, M. H. Characterization and optimization of effluent dye removal using a new low cost adsorbent: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 16–32, 2015.

FADEL, M.; HASSANEIN, N. M.; ELSHAFEI, M. M.; MOSTAFA, A. H.; AHMED, M. A.; KHATER, H. M. Biosorption of manganese from groundwater by biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. **HBRC Journal**, v. 13, n. 1, p. 106–113, 2017.

FARNANE, M.; TOUNSADI, H.; ELMOUBARKI, R.; MAHJOUBI, F. Z.; ELHALIL, A.; SAQRANE, S.; ABDENNOURI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N. Alkaline treated carob shells as sustainable biosorbent for clean recovery of heavy metals: Kinetics, equilibrium, ions interference and process optimisation. **Ecological Engineering**, 101:9-20, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.01.012>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

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

FEISTHER, V. A.; FILHO, J. S.; HACKBARTH, F. V.; MAYER, D. A.; SOUZA, A. A. U. DE; SOUZA, S. M. A. G. U. DE. Raw leaves and leaf residues from the extraction of essential oils as biosorbents for metal removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103047, 2019.

FERNANDES, Roseli. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa.** Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa

Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <http://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/102154>. Acesso em 4 Dez. 2019.

FIGUEIREDO, J. L.; ÓRFÃO, J. J. M. Fisissorção em sólidos macro e mesoporosos. *In: Caracterización de Materiales com Propriedades Catalíticas y Adsorbentes*. São Carlos: CYTED, 2001. p. 562.

FITO, J.; TEFERA, N.; VAN HULLE, S. W. H. Adsorption of distillery spent wash on activated bagasse fly ash: Kinetics and thermodynamics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 5381–5388, 2017.

FOUST; WENZEL; CLUMP; MAUS; ANDERSEN. **Princípios das operações unitárias**. Tradução Horácio Macedo, Segunda Edição, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 632 p.

FRANCO, D. S. P.; CUNHA, J. M.; DORTZBACHER, G. F.; DOTTO, G. L. Adsorption of Co(II) from aqueous solutions onto rice husk modified by ultrasound assisted and supercritical technologies. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 55–62, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.029>>. Acesso em 4 Dez. 2019.

FREUNDLICH, H. Ueber die adsorption in loesungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1907.

FRÖHLICH, A. C.; OCAMPO-PÉREZ, R.; DIAZ-BLANCAS, V.; SALAU, N. P. G.; DOTTO, G. L. Three-dimensional mass transfer modeling of ibuprofen adsorption on activated carbon prepared by sonication. **Chemical Engineering Journal**, v. 341, p. 65–74, 2018.

FURUSAWA, T.; SMITH, J. M. Fluid—Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 12, n. 2, p. 197–203, 1973.

GAMA, B. M. V.; NASCIMENTO, G. E.; SALES, D. C. S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; BARBOSA, C. M. B. M.; DUARTE, M. M. M. B. Mono and binary component adsorption of phenol and cadmium using adsorbent derived from peanut shells. **Journal of Cleaner Production**, 201, 219–228, 2018.

GARCIA-REYES, R. B.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials. **Bioresource Technology**. v. 101, n. 21, p. 8099–8108, 2010.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2(1), 239–259, 2014.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973, 1960. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/jr9600003973>>. Acesso em 4 dez. 2019.

GOGOI, H.; LEIVISKÄ, T.; HEIDERSCHEIDT, E.; POSTILA, H.; TANSKANEN, J. Removal of metals from industrial wastewater and urban runoff by mineral and bio-based sorbents. **Journal of Environmental Management**, v. 209, p. 316–327, 2018.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias: operações de transferência de massa**. 1. ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988.

GONZÁLEZ, M. A.; PAVLOVIC, I.; BARRIGA, C. Cu(II), Pb(II) and Cd(II) sorption on different layered double hydroxides. A kinetic and thermodynamic study and competing factors. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, n. July 2018, p. 221–228, 2015.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 82: 1393–1414, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>. Acesso em 4 dez. 2019.

GREGG, S.J., SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area, and Porosity**. 2 ed. Academic press, New York, 1982.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 134–142, 2008.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 162(1), 39–58, 2011.

GURGEL, L. V. A.; KARNITZ JÚNIOR, O.; GIL, R. P. F.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. **Bioresource Technology**, 99(8), 3077–3083, 2008.

GUYO, U.; MHONYERA, J.; MOYO, M. Pb(II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover – A comparative study. **Process Safety and Environmental Protection**, 93(June), 192–200, 2015.

GWENZI, W.; CHAUKURA, N.; NOUBACTEP, C.; MUKOME, F. N. D. Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 732–749, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.087>. Acesso em 4 dez. 2019.

HAJAHMADI, Z.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N.; KHAKPOUR, H.; PIRZADEH, K. Multicomponent isotherm for biosorption of Zn(II), Co(II) and Cd(II) from ternary mixture onto pretreated dried *Aspergillus niger* biomass. **Water Resources and Industry**, 11, 71–80, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.WRI.2015.07.003>>. Acesso em 4 dez. 2019.

HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. **I&EC Fundamental**, v. 5, no. 2, 1966.

HAN, Z.; GUO, Z.; ZHANG, Y.; XIAO, X.; XU, Z.; SUN, Y. Adsorption-pyrolysis technology for recovering heavy metals in solution using contaminated biomass phytoremediation. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 129, n. October 2017, p. 20–26, 2018.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ªed. LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro: RJ, 2001.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v.160, p. 67–78, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.068>. Acesso em 4 dez. 2019.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, L. E.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; REYNEL-ÁVILA, H. E. Antagonistic binary adsorption of heavy metals using stratified bone char columns. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 334–346, 2017.

- HO, Y.S., MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, 34 (3), 735-742, 2000.
- HOKKANEN, S.; BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. **Water Research**, 91, 156–173, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>. Acesso em 4 dez. 2019.
- HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; SETIADI, T. Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass. **Bioresource Technology**, 121:386–395, 2012.
- HOSSAIN, M. K.; STREZOV, V.; CHAN, K. Y.; ZIOLKOWSKI, A.; NELSON, P. F. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. **Journal of Environmental Management**, 92(1), 223–228, 2011.
- HUANG, Y.; WU, D.; WANG, X.; HUANG, W.; LAWLESS, D.; FENG, X. Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation, **Separation and Purification Technology**, 158:124–136, 2016.
- IMESSAOUDENE, D., HANINI, S., BOUZIDI, A. Biosorption of strontium from aqueous solutions onto spent coffee grounds. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 298(2), 893–902, 2013.
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - DOQ-CGCRE-008: **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos**. Rev. 01, 2003. 36 p.
- IVANETS, A. I.; SRIVASTAVA, V.; KITIKOVA, N. V.; SHASHKOVA, I. L.; SILLANPÄÄ, M. Kinetic and thermodynamic studies of the Co(II) and Ni(II) ions removal from aqueous solutions by Ca-Mg phosphates. **Chemosphere**, v. 171, p. 348–354, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.062>. Acesso em 4 dez. 2019.
- JAVAID, A.; BAJWA, R.; SHAFIQUE, U.; ANWAR, J. Removal of heavy metals by adsorption on *Pleurotus ostreatus*. **Biomass and Bioenergy**, 35(5), 1675–1682, 2011.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, 27(5), 734–738, 2004.
- JOHNSON, M. F. L.; STEWART, W. E., Pore structure and gaseous diffusion in solid catalysts. **Journal of Catalysis**, 4: 248-252, 1965.
- JOKAR, M.; MIRGHAFARI, N.; SOLEIMANI, M.; JABBARI, M. Preparation and characterization of novel bio ion exchanger from medicinal herb waste (chicory) for the removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solutions. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 88–99, 2019.
- JONASI, V.; MATINA, K.; GUYO, U. Removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution using alkaline-modified pumice stone powder (PSP): equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 41, p. 748–759, 2017.
- JÚNIOR, O. K.; GURGEL, L. V. A.; FREITAS, R. P. DE; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 3, p. 643–650, 2009.
- KAVAND, M.; FAKOOR, E.; MAHZOON, S.; SOLEIMANI, M. An improved film–pore–surface diffusion model in the fixed-bed column adsorption for heavy metal ions: Single and

multi-component systems. **Process Safety and Environmental Protection**, 113, 330–342, 2018.

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

KILIÇ, M.; KIRBIYIK, Ç.; ÇEPELIOĞULLAR, Ö.; PÜTÜN, A. E. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 856–862, 2013.

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

KOBYA, M.; DEMIRBAS, E.; OZYONAR, F.; SIRTBAS, G.; GENGEÇ, E. Treatments of alkaline non-cyanide, alkaline cyanide and acidic zinc electroplating wastewaters by electrocoagulation. **Process Safety and Environmental Protection**, 105, 373–385, 2017.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, 307, 353–363, 2017.

KRISHNAN, K. A.; SREEJALEKSHMI, K. G.; BAIJU, R. S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 22, p. 10239–10247, 2011.

KUMAR, P. S.; RAMALINGAM, S.; KIRUPHA, S. D.; MURUGESAN, A.; VIDHYADEVI, T.; SIVANESAN, S. Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design. **Chemical Engineering Journal**, 167:122–131, 2011.

KUNCORO, E. P.; ISNADINA, D. R. M.; DARMOKOESOEMO, H.; FAUZIAH, O. R.; KUSUMA, H. S. Characterization, kinetic, and isotherm data for adsorption of Pb²⁺ from aqueous solution by adsorbent from mixture of bagasse-bentonite. **Data in Brief**, 16:622–629, 2018.

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; MATIS, K. A. Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 490, 74–83, 2016.

LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademien Handlingar**, 24: 1–39, 1898.

LALMI, A.; BOUHIDEL, K.; SAHRAOUI, B.; ANFIF, C. Removal of lead from polluted waters using ion exchange resin with Ca(NO₃)₂ for elution. **Hydrometallurgy**, vol: 178 pp: 287-293, 2018.

LARGITTE, L.; LAMINIE, J. Modelling the lead concentration decay in the adsorption of lead onto a granular activated carbon. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 474–481, 2015.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. New models for kinetics and equilibrium homogeneous adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, 112, 289–297, 2016.

- LAUS, R.; DE FÁVERE, V. T. Competitive adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions by chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8769-8776, 2011.
- LEE, H. H.; OWENS, V. N.; PARK, S.; KIM, J.; HONG C. O. Adsorption and precipitation of cadmium affected by chemical form and addition rate of phosphate in soils having different levels of cadmium. **Chemosphere**, 206: 369-375, 2018.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**, 5^a. Ed., Editora Edgard Blucher, 2003.
- LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 5, p. 799–807, 1985.
- LI, B.; YANG, L.; WANG, C.; ZHANG, Q.; LIU, Q.; LI, Y.; XIAO, R. Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes. **Chemosphere**, v. 175, p. 332–340, 2017a.
- LI, H.; DONG, X.; SILVA, E. B. DA; OLIVEIRA, L. M. DE; CHEN, Y.; MA, L. Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466–478, 2017b.
- LI, L.; LIU, F.; JING, X.; LING, P.; LI, A. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: Isotherm and kinetic modeling. **Water Research**, v. 45, n. 3, p. 1177–1188, 2011.
- LI, X.; CHEN, G.; LIU, C.; MA, W.; YAN, B.; ZHANG, J. Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 71:296–308, 2017c.
- LIM, A. P.; ARIS, A. Z. Continuous fixed-bed column study and adsorption modeling: Removal of cadmium (II) and lead (II) ions in aqueous solution by dead calcareous skeletons. **Biochemical Engineering Journal**, v. 87, p. 50–61, 15 jun. 2014.
- LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 425–434, 2019.
- LIN, H.; HAN, S.; DONG, Y.; HE, Y. The surface characteristics of hyperbranched polyamide modified corncob and its adsorption property for Cr(VI). **Applied Surface Science**, v. 412, p. 152–159, 2017.
- LIU, C.; NGO, H. H.; GUO, W.; TUNG, K.-L. Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water. **Bioresource Technology**, v. 119, p. 349–354, 1 set. 2012.
- LIU, J.; HU, C.; HUANG, Q. Adsorption of Cu²⁺, Pb²⁺, and Cd²⁺ onto *Oiltea* shell from water. **Bioresource Technology**, v. 271, p. 487–491, 2019.
- LME - London Metal Exchange. **LME Official Prices, US\$ Per Tonne**. 2018. Disponível em: <<http://www.lme.com/metals/minor-metals/cobalt/#tab4>>. Acesso em 05 de set. 2018.
- LOGANATHAN, P.; SHIM, W. G.; SOUNTHARARAJAH, D. P.; KALARUBAN, M.; NUR, T.; VIGNESWARAN, S. Modelling equilibrium adsorption of single, binary, and ternary combinations of Cu, Pb, and Zn onto granular activated carbon. **Environmental Science and Pollution Research**, 25(17), 16664–16675, 2018.

- LUO, M.; LIN, H.; LI, B.; DONG, Y.; HE, Y.; WANG, L. A novel modification of lignin on corncob-based biochar to enhance removal of cadmium from water. **Bioresource Technology**, v. 259, p. 312–318, 2018.
- MAHDI, Z.; YU, Q. J.; HANANDEH, A. E. Competitive adsorption of heavy metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+}) onto date seed biochar: batch and fixed bed experiments. **Separation Science and Technology**, v. 54, n. 6, p. 888–901, 2019.
- MAINIER, F. B.; SANTOS, F. B. Os revestimentos de cádmio e as contaminações ambientais. *In: III SEGeT – Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia, 07, 2006, Resende, Anais...* Resende: AEDB, 2006.
- MAITY, J.; RAY, S. K. Chitosan based nano composite adsorbent—Synthesis, characterization and application for adsorption of binary mixtures of Pb(II) and Cd(II) from water. **Carbohydrate Polymers**, 182:159–171, 2018.
- MAJEDI, A.; DAVAR, F.; ABBASI, A. Citric acid-silane modified zirconia nanoparticles: Preparation, characterization and adsorbent efficiency. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6(1), 701–709, 2018.
- MARDER, Luciano. **Emprego Da Técnica De Eletrodialise No Tratamento De Solução Aquosas Contendo Cádmio E Cianeto**. Dissertação (mestre em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/2785>. Acesso em 4 dez. 2019.
- MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. **Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics**, v. 11, n. 2, p. 431-441, 1963.
- MARTÍNEZ-QUIROZ, M.; LÓPEZ-MALDONADO, E.; OCHOA-TERÁN, A.; PINA-LUIS, G.; OROPEZA-GUZMAN, M. Modification of chitosan with carbamoyl benzoic acids for testing its coagulant-flocculant and binding capacities in removal of metallic ions typically contained in plating wastewater. **Chemical Engineering Journal**, vol: 332 pp: 749-756, 2018.
- 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.
- MCCABE, W. L., SMITH, J.C., HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6ª edição, McGraw-Hill Book Company, p. 816-817, 2000.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; COLOMBO, A.; GERALDI, C. L.; TRIGUEROS, D. E. G. Inhibitory effect on the uptake and diffusion of Cd^{2+} onto soybean hull sorbent in Cd–Pb binary sorption systems. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 22–32, 2015.
- MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; COLOMBO, A.; GERALDI, C. L.; TRIGUEROS, D. E. G. Inhibitory effect on the uptake and diffusion of Cd^{2+} onto soybean hull sorbent in Cd–Pb binary sorption systems. **Journal of Environmental Management**, 154, 22–32, 2015.
- MOHAN, D., KUMAR, H.; SARSWAT, A.; ALEXANDRE-FRANCO, M.; PITTMAN, C. U. Cadmium and lead remediation using magnetic oak wood and oak bark fast pyrolysis bio-chars. **Chemical Engineering Journal**, 236, 513–528, 2014.
- MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 177, n. 2–3, p. 183–196, 2001.

MORAES, S. L.; MASSOLAA, C. P.; SACCOCCIOA, E. M.; SILVA, D. P.; GUIMARÃES, Y. B. T. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. **Revista IPT: Tecnologia e Inovação**, v.1, n.4, p. 58-73, 2017.

MORALES, Oswaldo Morales. **Construção e caracterização de células solares de filmes finos de CdS e CdTe**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2011. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/91965/moralesmorales_o_me_ilha.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em 4 dez. 2019.

MUÑOZ, A. G.; MONTERO, B.; ENRIONE, J.; MATIACEVICH, S. Rapid prediction of moisture content of quinoa (*Chenopodium quinoa Willd.*) flour by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Journal of Cereal Science**, v. 71, p. 246-249, 2016.

NADEEM, R.; ZAFAR, M. N.; AFZAL, A.; HANIF, M. A.; SAEED, R. Potential of NaOH pretreated *Mangifera indica* waste biomass for the mitigation of Ni(II) and Co(II) from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 45(3), 967–972, 2014.

NAG, S.; MONDAL, A.; ROY, D. N.; BAR, N.; DAS, S. K. Sustainable bioremediation of Cd(II) from aqueous solution using natural waste materials: Kinetics, equilibrium, thermodynamics, toxicity studies and GA-ANN hybrid modelling. **Environmental Technology & Innovation**, 11, 83–104, 2018.

NAJA, G. M.; MURPHY, V.; VOLESKY, B. Biosorption, Metals. In: **Encyclopedia of Industrial Biotechnology**, 2010. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.

NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. B.; CAMPOS, N. F.; BARBOSA, C. M. B. M.; SILVA, V. L. Adsorption of the reactive gray BF-2R dye on orange peel: Kinetics and equilibrium studies. **Desalination and Water Treatment**, 52(7–9), 1578–1588, 2014a.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; CABRAL RAULINO, G. S. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, CE, 2014b.

NCIBI, M. C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, 153(1–2), 207–212, 2008.

NEGI, R.; SATPATHY, G.; TYAGI, Y. K.; GUPTA, R. K. Biosorption of heavy metals by utilising onion and garlic wastes. **International Journal of Environment and Pollution**, Vol. 49, Nos. 3/4, 179-196, 2012.

NERIS, J. B.; LUZARDO, F. H. M.; SANTOS, P. F.; DE ALMEIDA, O. N.; VELASCO, F. G. Evaluation of single and tri-element adsorption of Pb^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions in aqueous solution on modified water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) fibers. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102885, 2019.

NGUYEN, B. T.; LEHMANN, J.; HOCKADAY, W. C.; JOSEPH, S.; MASIELLO, C. A. Temperature Sensitivity of Black Carbon Decomposition and Oxidation. **Environmental Science & Technology**, 44(9), 3324–3331, 2010.

NURCHI, V. M.; CRISPONI, G.; VILLAESCUSA, I. Chemical equilibria in wastewaters during toxic metal ion removal by agricultural biomass. **Coordination Chemistry Reviews**, 254(17–18), 2181–2192, 2010.

O’NEIL, M. J. **The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**. RSC Publishing, 2013.

- OKOYE, A I.; EJKEME, P. M.; ONUKWULI, O. D. Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 7, n. 4, p. 793–800, 2010.
- PADILLA-ORTEGA, E.; LEYVA-RAMOS, R.; FLORES-CANO, J. V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 535–546, 2013.
- PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v. 9, n. 3, p. 45, 2019.
- PAUL, D. Research on heavy metal pollution of river Ganga: A review. **Annals of Agrarian Science**, v. 15, n. 2, p. 278–286, 2017.
- PEGO, M. F. F. **Modificação superficial de carvão ativado utilizando tratamento corona**. Dissertação de Mestrado. Lavras, MG: UFL, 2016.
- PEHLIVAN, E.; ALTUN, T.; PARLAYICI, Ş. Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. **Food Chemistry**, 135:2229-2234, 2012.
- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. **Manual de engenharia química**. 5ª ed. Rio de Janeiro. Guanabara Dois. p. 1-50, Seção 16, 1980.
- PETROVIĆ, M.; ŠOŠTARIĆ, T.; STOJANOVIĆ, M.; MILOJKOVIĆ, J.; MIHAJLOVIĆ, M.; STANOJEVIĆ, M.; STANKOVIĆ, S. Removal of Pb²⁺ ions by raw corn silk (*Zea mays L.*) as a novel biosorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 407–416, 2016.
- PETROVIĆ, M.; ŠOŠTARIĆ, T.; STOJANOVIĆ, M.; PETROVIĆ, J.; MIHAJLOVIĆ, M.; ĆOSOVIĆ, A.; STANKOVIĆ, S. Mechanism of adsorption of Cu²⁺ and Zn²⁺ on the corn silk (*Zea mays L.*). **Ecological Engineering**, 99: 83–90, 2017.
- PEZOTI, O.; CAZETTA, A. L.; BEDIN, K. C.; SOUZA, L. S.; MARTINS, A. C.; SILVA, T. L.; SANTOS JÚNIOR, O. O.; VISENTAINER, J. V.; ALMEIDA, V. C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 288, p. 778–788, 2016.
- PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. DE; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In: **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification**, 2017. 1–256 p.
- PINTO-COELHO, R. M. Pilhas e Baterias. In: **Reciclagem e desenvolvimento sustentável no Brasil**. 1a. ed. Recóleo. p. 213–230, 2009.
- PIPIŠKA, M.; RICHVEISOVÁ, B. M.; FRIŠTÁK, V.; HORNÍK, M.; REMENÁROVÁ, L.; STILLER, R.; SOJA, G. Sorption separation of cobalt and cadmium by straw-derived biochar: a radiometric study. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 311, n. 1, p. 85–97, 2017.
- PRABAKAR, D.; SUVETHA K, S.; MANIMUDI, V. T.; MATHIMANI, T.; KUMAR, G.; RENE, E. R.; PUGAZHENDHI, A. Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 165-180, 2018.
- PRABAKARAN, R.; ARIVOLI, S. Removal of cobalt (II) from aqueous solutions by adsorption on low cost activated carbon. **International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR)**, 2(2), 271–283, 2013.

- PUIGDOMENECH, I. HYDRA: Hydrochemical equilibrium-constant database. **Inorganic Chemistry Software**: Royal Institute of Technology, Estocolmo, 2004.
- QI, L.; TANG, X.; WANG, Z.; PENG, X. Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 371–377, 2017.
- QU, J.; SONG, T.; LIANG, J.; BAI, X.; LI, Y.; WEI, Y.; HUANG, S.; DONG, L.; JIN, Y. Adsorption of lead (II) from aqueous solution by modified *Auricularia* matrix waste: A fixed-bed column study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 169, p. 722–729, 2019.
- RAJPUT, V. D.; CHEN, Y. Biosorption of heavy metals using agrowaste: A review. **Pollution Research**, v. 34, n. 1, p. 31–38, 2015.
- RAMOS, S. N. DO C.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F. S.; ELIAS, M. M. C.; GONÇALVES, F. J.; GIL, L. F.; FREITAS, R. P. DE; GURGEL, L. V. A. Modeling mono- and multi-component adsorption of cobalt(II), copper(II), and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 357–371, 2015.
- RAMRAKHIANI, L.; HALDER, A.; MAJUMDER, A.; MANDAL, A. K.; MAJUMDAR, S.; GHOSH, S. Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: Mechanism studies and spent biosorbent management. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p.1048–1064, 2017.
- RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application—A review. **Industrial Crops and Products**, 128, 405–423, 2019.
- RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 168, p. 474–486, 2017.
- RICE, R. G.; DO, D. D. **Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers**. 2^a ed. New York: Ed. Wiley-AIChE, 2012.
- RIO GRANDE DO SUL. Resolução nº 355 de 19 de julho de 2017. Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA), Porto Alegre, RS, 2017.
- RODRIGUES, A. E.; SILVA, C. M. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1138–1142, 2016.
- ROMERO-CANO, L.; GONZALEZ-GUTIERREZ, L.; BALDENEGRO-PEREZ, L. Biosorbents prepared from orange peels using Instant Controlled Pressure Drop for Cu(II) and phenol removal. **Industrial Crops and Products**, vol: 84 pp: 344-349, 2016.
- RUSSO, V.; TESSER, R.; TRIFUOGGI, M.; GIUGNI, M.; SERIO, M. DI. A dynamic intraparticle model for fluid–solid adsorption kinetics. **Computers & Chemical Engineering**, v. 74, p. 66–74, 2015.
- SAHMOUNE, M. N. Performance of *Streptomyces rimosus* biomass in biosorption of heavy metals from aqueous solutions. **Microchemical Journal**, 141, 87–95, 2018.
- SALES, Deivson César Silva. **Carvões ativados utilizados para armazenamento de metano em reservatório**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/6487>. Acesso em 4 dez. 2019.

- SALETNIK, B.; ZAGUŁA, G.; GRABEK-LEJKO, D.; KASPRZYK, I.; BAJCAR, M.; CZERNICKA, M.; PUCHALSKI, C. Biosorption of cadmium(II), lead(II) and cobalt(II) from aqueous solution by biochar from cones of larch (*Larix decidua* Mill. subsp. *decidua*) and spruce (*Picea abies* L. H. Karst). **Environmental Earth Sciences**, v.76, p.574, 2017.
- SARAEIAN, A.; HADI, A.; RAJI, F.; GHASSEMI, A.; JOHNSON, M. Cadmium removal from aqueous solution by low-cost native and surface modified *Sorghum x drummondii* (Sudangrass). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 3322–3331, 2018.
- SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Biosorption processes for heavy metal removal. In: **Environmental microbe-metal interactions**. Washington: ASM, p.329-362, 2000.
- SCHWAAB, M.; STEFFANI, E.; BARBOSA-COUTINHO, E.; SEVERO JÚNIOR, J. B. Critical analysis of adsorption/diffusion modelling as a function of time square root. **Chemical Engineering Science**, v. 173, p. 179–186, 2017.
- SCHWANTES, D.; GONÇALVES, A. C.; CAMPAGNOLO, M. A.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; VARENNES, A.; SILVA, A. K. S.; CONRADI JUNIOR, E. Chemical modifications on pinus bark for adsorption of toxic metals. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6(1), 1271–1279, 2018.
- SEGOVIA-SANDOVAL, S. J.; OCAMPO-PÉREZ, R.; BERBER-MENDOZA, M. S.; LEYVA-RAMOS, R.; JACOBO-AZUARA, A.; MEDELLÍN-CASTILLO, N. A. Walnut shell treated with citric acid and its application as biosorbent in the removal of Zn(II). **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 45–53, 2018.
- SERRANO-GÓMEZ, J.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, H.; OLGUÍN, M. T.; BULBULIAN, S. Carbonaceous material obtained from exhausted coffee by an aqueous solution combustion process and used for cobalt (II) and cadmium (II) sorption. **Journal of Environmental Management**, v. 156, p. 121–127, 2015.
- SHAHEEN, S. M.; NIAZI, N. K.; HASSAN, N. E. E.; BIBI, I.; WANG, H.; TSANG, D. C. W.; OK, Y. S.; BOLAN, N.; RINKLEBE, J.. Wood-based biochar for the removal of potentially toxic elements in water and wastewater: a critical review. **International Materials Reviews**, 1–32, 2018.
- SHAO, J.; GU, J. D.; PENG, L.; LUO, S.; LUO, H.; YAN, Z.; WU, G. Modification of cyanobacterial bloom-derived biomass using potassium permanganate enhanced the removal of microcystins and adsorption capacity toward cadmium (II). **Journal of Hazardous Materials**, v. 272, p. 83–88, 2014.
- SHARIFF, A.; AZIZ, N. S. M.; ISMAIL, N. I.; ABDULLAH, N. Corn cob as a potential feedstock for slow pyrolysis of biomass. **Journal of Physical Science**, v. 27, n. 2, p. 123–137, 2016.
- SILVA, E. A. DA; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; FILHO, L. C.; GUIRARDELLO, R. Modeling of copper(II) biosorption by marine alga *Sargassum* sp. in fixed-bed column. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 5, p. 791–799, 2002.
- SILVA, H. B.; PIRES, J. L. Utilização de adsorvente natural da amazônia como bioadsorvente para remoção de metais em soluções aquosas. **Revista Acadêmica Discente do Campus de Marabá**, n. 3, p. 39–48, 2014.
- SINGMAN, C. N. Atomic volume and allotropy of the elements. **Journal of Chemical Education**, v. 61, n. 2, p. 137-142, 1984.

- SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, 16:5, 490-495, 1948.
- SIZMUR, T.; FRESNO, T.; AKGÜL, G.; FROST, H.; MORENO-JIMÉNEZ, E. Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 34–47, 2017.
- SMITH, W. F.; HASHEMI, J. Biomateriais: Metais em Aplicações Biomédicas. In: **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5. ed. McGraw Hill Brasil, 2013. p. 647.
- SONG, T.; LIANG, J.; BAI, X.; LI, Y.; WEI, Y.; HUANG, S.; DONG, L.; QU, J.; JIN, Y. Biosorption of cadmium ions from aqueous solution by modified *Auricularia Auricular* matrix waste. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1023–1031, 2017.
- ŠOŠTARIĆ, T. D.; PETROVIĆ, M. S.; PASTOR, F. T.; LONČAREVIĆ, D. R.; PETROVIĆ, J. T.; MILOJKOVIĆ, J. V.; STOJANOVIĆ, M. D. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, 259, 340–349, 2018.
- SOTO, M. L.; MOURE, A. DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: a review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 1–25, 2011.
- SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 122, p. 298–307, 2017a.
- SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Experimental and mathematical modeling of hindered diffusion effect of cationic dye in the adsorption onto bentonite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102891, 2019.
- SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Statistical evaluation of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 6, p. 5293–5297, 2017b.
- SRIVASTAVA N.; MAJUMDER C. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 1-8, 2008.
- SRIVASTAVA, S.; TYAGI, R.; PANT, N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. **Water Research**, v. 23, n. 9, p. 1161–1165, 1989.
- SRIVASTAVA, V.; SHARMA, Y.C.; SILLANPÄÄ, M. Application of nano-magnesso ferrite (n-MgFe₂O₄) for the removal of Co²⁺ ions from synthetic wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Applied Surface Science**, 338: 42–54, 2015.
- SUZAKI, P. Y. R.; MUNARO, M. T.; TRIQUES, C. C.; KLEINÜBING, S. J.; KLEN, M. R. F.; JORGE, L. M. M.; BERGAMASCO, R. Biosorption of binary heavy metal systems: Phenomenological mathematical modeling. **Chemical Engineering Journal**, 313: 364–373, 2017.
- SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**, Amsterdã: Elsevier, 1990.
- SUZUKI, M.; SMITH, J. M. Axial dispersion in beds of small particles. **The Chemical Engineering Journal**, v. 3, p. 256–264, 1972.

TAN, G.; SUN, W.; XU, Y.; WANG, H.; XU, N. Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 727–735, 2016.

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

TAN, X.; LIU, Y.; ZENG, G.; WANG, X.; HU, X.; GU, Y.; YANG, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, 125, 70–85, 2015.

TANONG, K.; TRAN, L.H.; MERCIER, G.; BLAIS, J.F. Recovery of Zn (II), Mn (II) Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods. **Journal of Cleaner Production**, 148: 233–244. 2017.

TASEIDIFAR, M.; MAKAVIPOUR, F.; PASHLEY, R. M.; RAHMAN, A. F. M. Removal of heavy metal ions from water using ion flotation. **Environmental Technology & Innovation**, vol: 8 pp: 182-190, 2017.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF: Embrapa, 2017. 574 p.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TIEN, C. Adsorbents. *In*: **Introduction to Adsorption**. [s.l.]: Elsevier Inc., 2019. p. 7–21.

TORAB-MOSTAEDI, M.; ASADOLLAHZADEH, M.; HEMMATI, A.; KHOSRAVI, A. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 2, p. 295–302, 2013.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; CHAO, H. P. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 4(3), 2671–2682, 2016.

TREVIÑO-CORDERO, H.; JUÁREZ-AGUILAR, L. G.; MENDOZA-CASTILLO, D. I.; HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; BONILLA-PETRICIOLET, A.; MONTES-MORÁN, M. A. Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 315–323, 2013.

ULLAH, R.; MUHAMMAD, S.; JADOON, I. A. K. Potentially harmful elements contamination in water and sediment: Evaluation for risk assessment and provenance in the northern Sulaiman fold belt, Baluchistan, Pakistan. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 1155–1162, 2019.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US/EPA). **Centralized Waste Treatment Effluent: Limitations Guidelines and Pretreatment Standards**, 2001.

VAFAJOO, L.; CHERAGHI, R.; DABBAGH, R.; MCKAY, G. Removal of cobalt (II) ions from aqueous solutions utilizing the pre-treated *2-Hypnea Valentiae algae*: Equilibrium, thermodynamic, and dynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, 331, 39–47, 2018.

VAUGHAN, T.; SEO, C. W.; MARSHALL, W. E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**, 78(2), 133–139, 2001.

- VELAZQUEZ-JIMENEZ, L. H.; PAVLICK, A.; RANGEL-MENDEZ, J. R. Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. **Industrial Crops and Products**, 43, 200–206, 2013.
- VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P. DE; SILVA FILHO, E. C. DA; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 1272–1278, 2009.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; BALASUBRAMANIAN, R. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. **Journal of Environmental Management**, 160, 283–296, 2015.
- VILVANATHAN, S.; SHANTHAKUMAR, S. Column adsorption studies on nickel and cobalt removal from aqueous solution using native and biochar form of *Tectona grandis*. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 36, n. 4, p. 1030–1038, 2017.
- VOLESKY, B. Evaluation of biosorption performance. *In: Biosorption*. 1999. 103–117p.
- VU, T. M.; TRINH, V. T.; DOAN, D. P.; VAN, H. T.; NGUYEN, T. V.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H. H. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. **Science of The Total Environment**, v. 579, p. 612–619, 2017.
- VUKELIC, D.; BOSKOVIC, N.; AGARSKI, B.; RADONIC, J.; BUDAK, I.; PAP, S.; TURK SEKULIC, M. Eco-design of a low-cost adsorbent produced from waste cherry kernels. **Journal of Cleaner Production**, 174, 1620–1628, 2018.
- WAHAB, M. A.; JELLALI, S.; JEDIDI, N. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5070–5075, 2010.
- WANG, C.; SHEN, C.; WANG, P.; QIAN, J.; HOU, J.; LIU, J. Modeling of sediment and heavy metal transport in Taihu Lake, China. **Journal of Hydrodynamics, Ser. B**, v. 25, n. 3, p. 379–387, 2013.
- WANG, S.; DAI, G.; YANG, H.; LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 62, p. 33–86, 2017.
- WANG, R.-Z.; HUANG, D.-L.; LIU, Y.-G.; ZHANG, C.; LAI, C.; ZENG, G.-M.; CHENG, M.; GONG, X.-M.; WAN, J.; LUO, H. Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd²⁺ sorption mechanisms on biochars by different feedstock. **Bioresource Technology**, 261, 265–271, 2018.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31–60, 1963.
- WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, v. 1, n. 2, p. 264–270, 1955.
- WOLLSCHLAEGER, S. **Why the world is demanding more cobalt, and why new methods for cobalt recovery are the answer**. 2017. Disponível em: <https://blog.emew.com/what-drives-future-cobalt-recovery-and-production>. Acesso em 09 ago. 2018.
- XAVIER, A. L. P.; ADARME, O. F. H.; FURTADO, L. M.; FERREIRA, G. M. D.; SILVA, L. H. M. DA; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A. Modeling adsorption of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part

II: Optimization of monocomponent fixed-bed column adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 516, p. 431–445, 2018.

XU, L.; XU, X.; CAO, G.; LIU, S.; DUAN, Z.; SONG, S.; SONG, M.; ZHANG, M. Optimization and assessment of Fe–electrocoagulation for the removal of potentially toxic metals from real smelting wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 129–138, 2018.

XU, S.; LIN, C.; QIU, P.; SONG, Y.; YANG, W.; XU, G.; FENG, X.; YANG, Q.; YANG, X.; NIU, A. Tungsten- and cobalt-dominated heavy metal contamination of mangrove sediments in Shenzhen, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 1, p. 562–566, 2015.

XU, X.; CAO, X.; ZHAO, L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars. **Chemosphere**, v. 92, n. 8, p. 955–961, 2013.

YUAN, J.-H.; XU, R.-K.; ZHANG, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. **Bioresource Technology**, 102(3), 3488–3497, 2011.

ZAINI, H.; ABUBAKAR, S.; RIHAYAT, T.; SURYANI, S. Adsorption and kinetics study of manganese (II) in waste water using vertical column method by sugar cane bagasse. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 334, n. 1, 2018.

ZAMA, E. F.; ZHU, Y.-G.; REID, B. J.; SUN, G.-X. The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb(II), Cd(II) and As(III) in aqueous solution. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 127–136, 2017.

ZBAIR, M.; AIT AHSAINI, H.; ANFAR, Z.; SLASSI, A. Carbon microspheres derived from walnut shell: Rapid and remarkable uptake of heavy metal ions, molecular computational study and surface modeling. **Chemosphere**, v. 231, p. 140–150, 2019.

ZANG, T.; CHENG, Z.; LU, L.; JIN, Y.; XU, X.; DING, W.; QU, J. Removal of Cr(VI) by modified and immobilized *Auricularia auricula* spent substrate in a fixed-bed column. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 358–365, 2017.

ZHANG, H.; VORONEY, R.; PRICE, G. Effects of temperature and processing conditions on biochar chemical properties and their influence on soil C and N transformations. **Soil Biol Biochem**, 83:19–28, 2015.

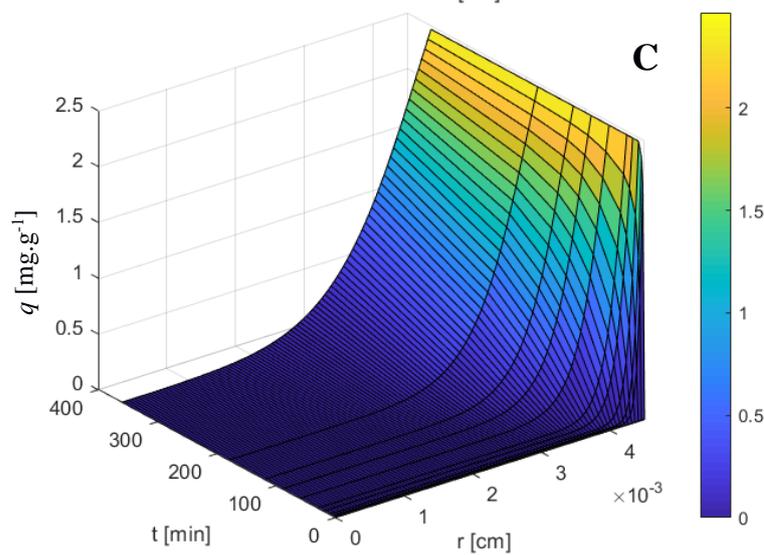
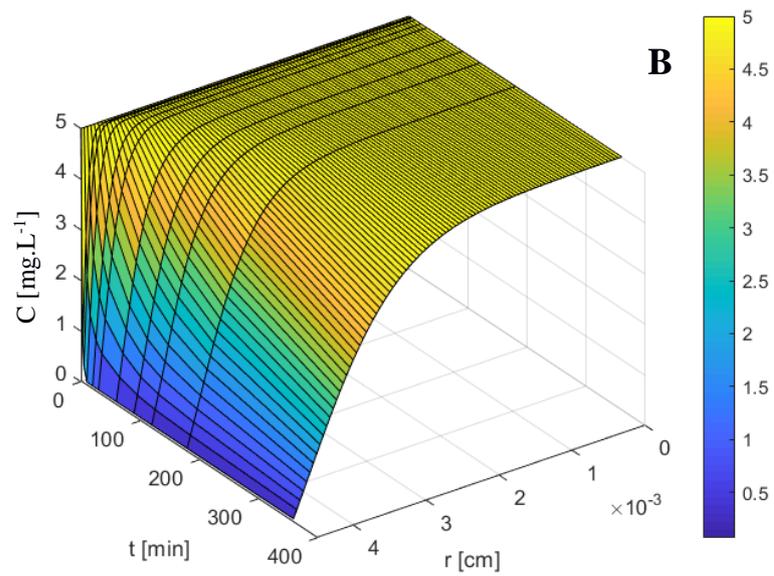
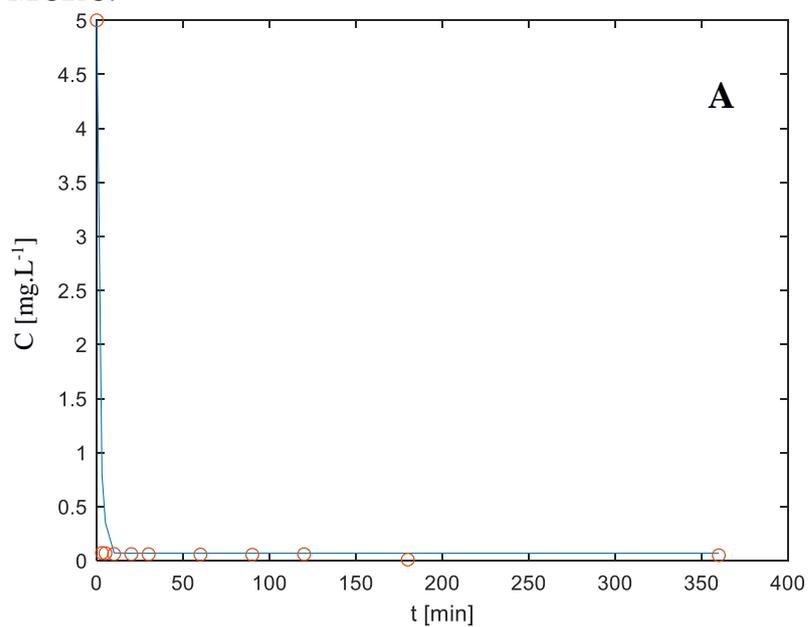
ZHANG, J.; LIU, J.; LIU, R. Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. **Bioresource Technology**, v. 176, p. 288–291, 2015.

ZHANG, X.; GUO, Q.; SHEN, X.; YU, S.; QIU, G. Water quality, agriculture and food safety in China: Current situation, trends, interdependencies, and management. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 14, n. 11, p. 2365–2379, 2015.

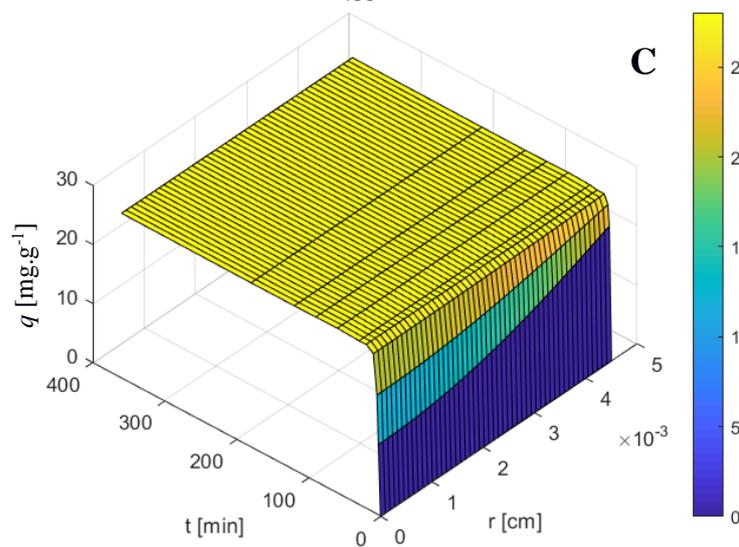
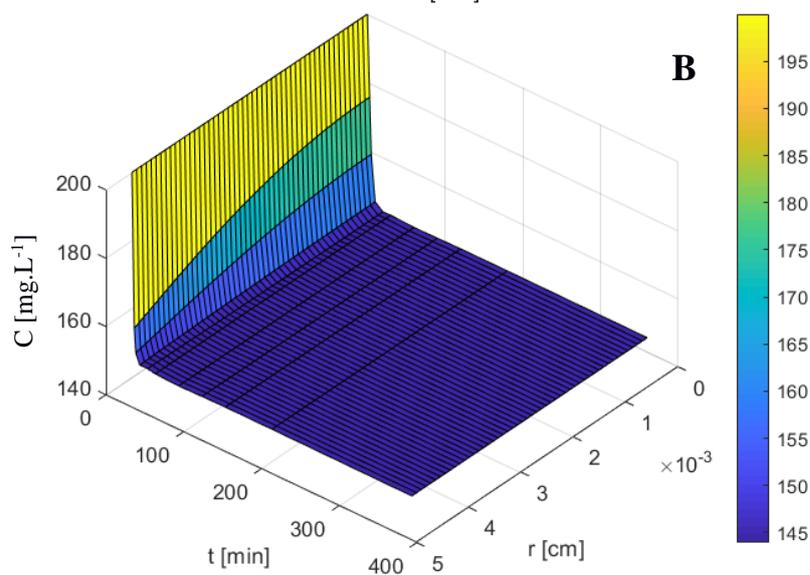
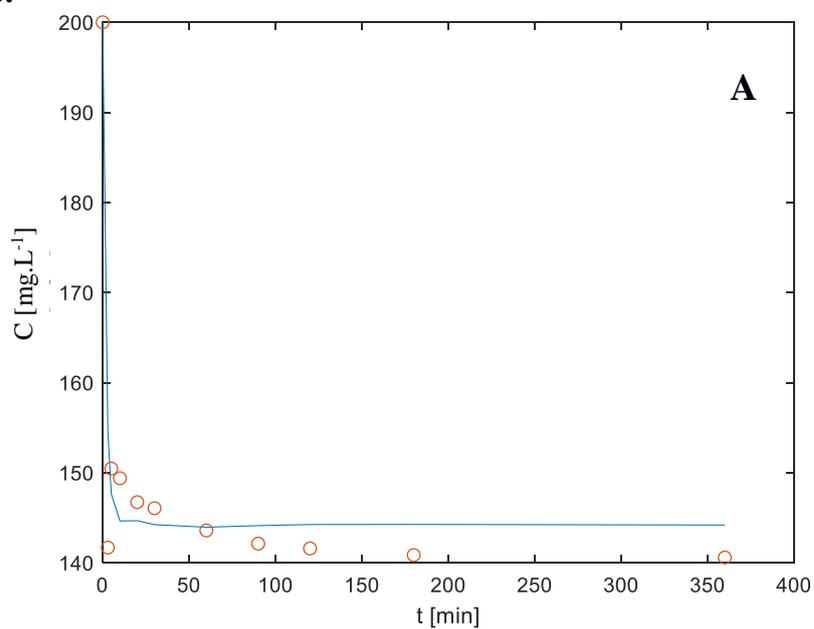
ZHAO, B., O’CONNOR, D., ZHANG, J., PENG, T., SHEN, Z., TSANG, D. C. W., & HOU, D. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar. **Journal of Cleaner Production**, 174, 977–987, 2018.

ZHAO, X.; OUYANG, W.; HAO, F.; LIN, C.; WANG, F.; HAN, S.; GENG, X. Properties comparison of biochars from corn straw with different pretreatment and sorption behaviour of atrazine. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 338–344, 2013.

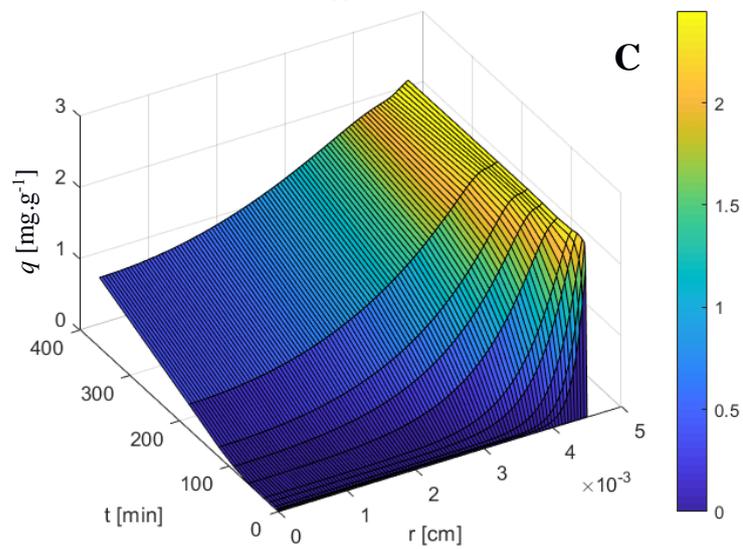
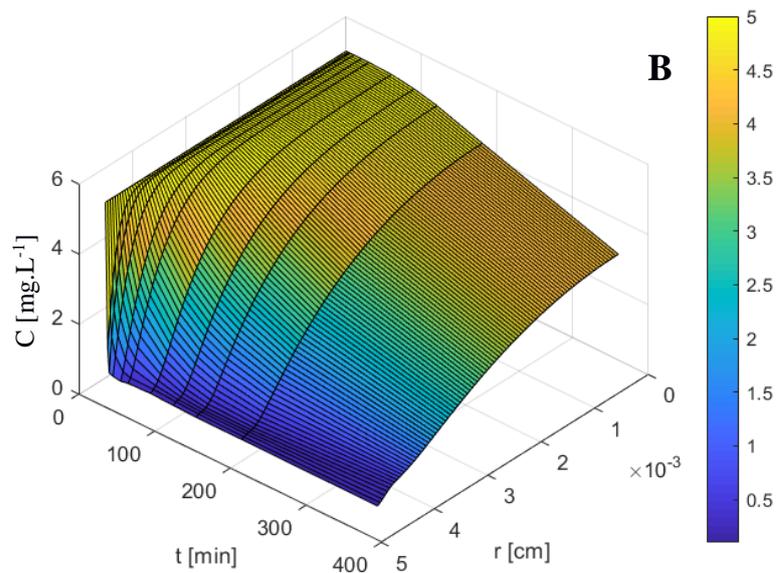
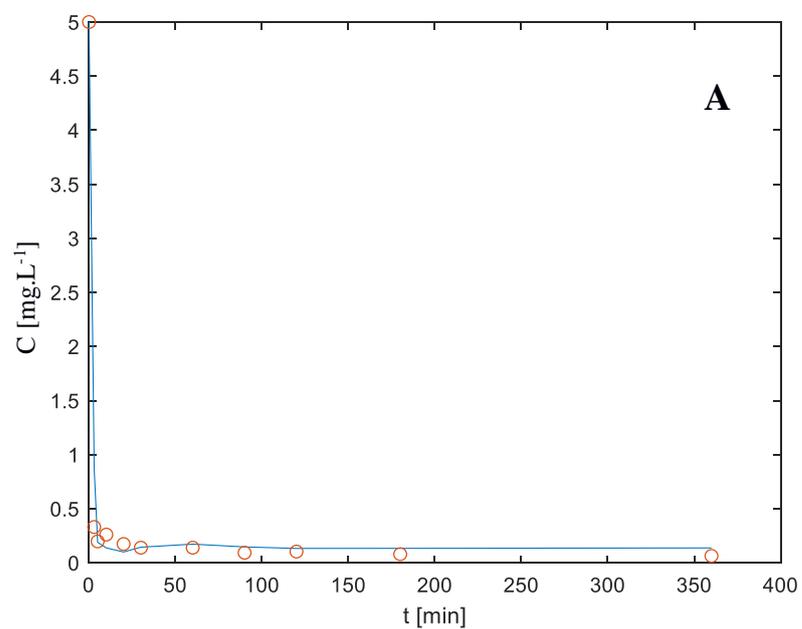
APÊNDICE A – RESULTADOS OBTIDOS PELO AJUSTE DO MODELO PVSDM AOS DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO Cd(II) ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$) PELO MCRC.



APÊNDICE B - RESULTADOS OBTIDOS PELO AJUSTE DO MODELO PVSDM AOS DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO Cd(II) ($C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$) PELO MCRC.



APÊNDICE C - RESULTADOS OBTIDOS PELO AJUSTE DO MODELO PVSDM AOS DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO Co(II) ($C_0 = 5 \text{ mg.L}^{-1}$) PELO MCRC.



APÊNDICE D - RESULTADOS OBTIDOS PELO AJUSTE DO MODELO PVSDM AOS DADOS EXPERIMENTAIS CINÉTICOS DA ADSORÇÃO DO Co(II) ($C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$) PELO MCRC.

