



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

GIOVANNA AMARAL JORGE CORREIA GUEDES

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM COLUNA DE LEITO
FIXO COM CARVÃO ATIVADO DE BIOMASSA: MONO E BICOMPONENTE**

RECIFE

2024

GIOVANNA AMARAL JORGE CORREIA GUEDES

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM COLUNA DE LEITO
FIXO COM CARVÃO ATIVADO DE BIOMASSA: MONO E BICOMPONENTE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos
Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

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

Coorientadora: Dr^a Natalia Ferreira Campos

RECIFE

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Guedes, Giovanna Amaral Jorge Correia.

Adsorção e dessorção de íons metálicos em coluna de leito fixo com carvão ativado de biomassa: mono e bicomponente / Giovanna Amaral Jorge Correia Guedes. - Recife, 2024.

83 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2024.

Orientação: Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.

Coorientação: Natalia Ferreira Campos.

1. adsorção em coluna; 2. cobre; 3. níquel; 4. sabugo de milho; 5. regeneração. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra. II. Campos, Natalia Ferreira. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

CDD 660.2

GIOVANNA AMARAL JORGE CORREIA GUEDES

**ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM COLUNA DE LEITO
FIXO COM CARVÃO ATIVADO DE BIOMASSA: MONO E BICOMPONENTE**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 27 / 02 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Participação por Videoconferência

Prof^a Dr^a Melissa Gurgel Adeodato Vieira (Examinadora Externa)
Universidade Estadual de Campinas

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, especialmente minha mãe, Alessandra Amaral, avó, Maria das Montanhas Jorge e ao meu companheiro, Jurandir Júnior, por todo apoio, suporte emocional e paciência nos momentos difíceis, não teria conseguido atingir esta etapa sem o amor de vocês.

Aos meus padrinhos, Ângelo Neto e Marcella Souza, por todo carinho prestado durante minha vida que contribuiu para que eu chegasse a este momento.

À minha orientadora, Dr^a Marta Duarte, e coorientadora, Dr^a Natália Campos, pela orientação, paciência e ensinamentos prestados desde a graduação.

Aos meus amigos, Abner Neto, Anderson Silva, Edla Nery, Guilherme Soares, Jéssika Cristina, João Luiz Chacon, Petrus Vinícius, Stella das Chagas e Victor Gabriel pelos ensinamentos compartilhados, pelas conversas, carinho e todo o apoio prestado, que foram fundamentais.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade por disponibilizar os materiais e equipamentos para realização destes experimentos. A todos que compõem o laboratório, principalmente aos amigos Carolaine de Oliveira, Marina Nunes, Matheus Leonardo e Raíssa Aguiar, por transformarem meus dias em algo especial e por todos os momentos de descontração.

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

Ao Laboratório de Combustíveis pela realização da análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier e ao Laboratório de Micro Reatores Aplicados a Indústria Química pela realização da técnica de adsorção/dessorção de nitrogênio.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco – NUQAAPE (processo APQ-0346-1.06/14) e à Fundação de Apoio ao Desenvolvimento (FADE) pelo apoio financeiro, permitindo assim minha manutenção na área da pesquisa e formação profissional.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que eu alcançasse esta etapa da minha vida e realizasse meus objetivos.

RESUMO

O aumento das atividades industriais resulta na poluição de recursos hídricos por meio do descarte de efluentes em corpos receptores sem o tratamento adequado. Desta forma, faz-se necessário o uso de alternativas viáveis e eficientes, como o processo adsorptivo. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo avaliar o uso do carvão ativado preparado a partir de sabugo de milho (CASM), em colunas de leito fixo, visando à remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} de soluções aquosas, em sistemas mono e bicomponente. O CASM e seu precursor foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier, adsorção/dessorção de N_2 , pH do ponto de carga zero e titulação de Boehm. Foram realizados ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, avaliando os efeitos de concentração inicial da solução, vazão e altura do leito, sendo determinada a melhor condição operacional. Em seguida, foi avaliada a regeneração do adsorvente pelo processo de dessorção, comparação com carvões comerciais e a análise de custo de produção do CASM. Nos ensaios de caracterização, foi verificado que a ativação química promoveu o aumento de grupos carboxílicos, da área superficial e volume dos poros, fatores que favorecem a adsorção de íons metálicos. Nos ensaios em leito fixo, em sistema monocomponente, foi obtida uma capacidade adsorptiva (q_t) de 0,39 e 0,28 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para o Cu^{2+} e Ni^{2+} respectivamente. Para o sistema bicomponente, foi observada uma relação de antagonismo entre os íons metálicos na ocupação dos sítios ativos, sendo mais pronunciada para o íon Ni^{2+} . Para o processo dessorptivo foi selecionado o HCl 0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ como eluente, em que o CASM apresentou uma diminuição de sua eficiência em 7-10% para sistema monocomponente e 26-37% em sistema bicomponente, após três ciclos. Vale ressaltar que para a dessorção foi utilizado um volume 5 vezes menor do que o utilizado na adsorção. O CASM apresentou capacidade adsorptiva ao menos 7 vezes superior aos carvões ativados comerciais, indicando um maior potencial na remoção de íons metálicos de soluções aquosas. Deste modo, o trabalho auxiliou na compreensão acerca do processo adsorptivo em coluna de leito fixo na remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , além de incentivar a discussão ambiental, uma vez que foi utilizado um resíduo agroindustrial para tratar outro resíduo, promovendo o reuso do material adsorvente, estando assim aliado ao Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 12 da Organização das Nações Unidas e à Política Nacional de Resíduos Sólidos, contribuindo para o seguimento *zero-waste*, incentivando a qualidade de vida da população.

Palavras-chave: adsorção em coluna; cobre; níquel; sabugo de milho; regeneração.

ABSTRACT

The increase in industrial activities leads to water resource pollution through the discharge of effluents into receiving bodies without proper treatment. Therefore, the use of viable and efficient alternatives, such as the adsorptive process, becomes necessary. This study aims to evaluate the use of activated carbon prepared from corn cob (CASM) in fixed-bed columns for the removal of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions from aqueous solutions in both single and binary component systems. The CASM and its precursor were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy, N_2 adsorption/desorption, pH point of zero charge and Boehm titration. Adsorption experiments in fixed-bed columns were conducted to assess the effects of initial solution concentration, flow rate, and bed height, determining the optimal operational conditions. Subsequently, adsorbent regeneration through desorption process, comparison with commercial carbons, and production cost analysis of CASM were evaluated. Characterization tests revealed that chemical activation led to an increase in carboxylic groups, surface area, and pore volume, factors that favor the adsorption of metallic ions. In single-component system for fixed-bed experiments, an adsorptive capacity (q_t) of 0.39 and 0.28 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ was obtained for Cu^{2+} and Ni^{2+} , respectively. For the binary system, an antagonistic relationship between the metallic ions in occupying active sites was observed, with a more pronounced effect for Ni^{2+} . Hydrochloric acid $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ was selected as the desorbing agent, with CASM showing a decrease in efficiency of 7-10% for the single-component system and 26-37% for the binary system after three cycles. It's noteworthy that desorption was conducted with a volume five times smaller than that used in adsorption. CASM exhibited an adsorptive capacity at least 7 times higher than commercial activated carbons, indicating greater potential for removing metallic ions from aqueous solutions. Thus, the study contributed to understanding the adsorptive process in fixed-bed columns for Cu^{2+} and Ni^{2+} ion removal, while also promoting environmental discussion by using an agro-industrial waste to treat another waste, facilitating the reuse of adsorbent material. This aligns with the United Nations Sustainable Development Goal 12 and the Brazilian National Policy on Solid Waste, contributing to a zero-waste approach and improving the quality of life for the population.

Keywords: column adsorption; copper; nickel; corn cob; regeneration.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Etapas do processo adsorptivo: (1) Transporte advectivo; (2) Difusão através do filme líquido; (3) Difusão intrapartícula. 22
- Figura 2** - Esquema do processo adsorptivo em coluna de leito fixo com fluxo ascendente 25
- Figura 3** - Representação da curva de leito fixo: (A) Zona de transferência de massa; (B) Perfil de concentração do adsorvato na coluna 26
- Figura 4** - Esquema experimental da coluna de leito fixo 38
- Figura 5** - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para o sabugo de milho *in natura* e o CASM (antes e após adsorção) 42
- Figura 6** - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para o CASM 43
- Figura 7** - pH do ponto de carga zero do CASM e do sabugo de milho *in natura* 45
- Figura 8** - Efeito da concentração inicial da solução para os íons Cu²⁺ (A) e Ni²⁺ (B), em sistema monocomponente. Condições: $Q = 4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $H_t = 30 \text{ cm}$; $m_s = 2,7 \text{ g}$; $t = 480 \text{ min}$; $V_e = 1920 \text{ mL}$ 47
- Figura 9** - Efeito da vazão da solução para os íons Cu²⁺ (A) e Ni²⁺ (B), em sistema monocomponente. Condições: $C_i = 1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $H_t = 30 \text{ cm}$; $m_s = 2,7 \text{ g}$; $t = 480 \text{ min}$ 50
- Figura 10** - Efeito da altura do leito para os íons Cu²⁺ (A) e Ni²⁺ (B), em sistema monocomponente. Condições: $C_i = 1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q = 8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $t = 480 \text{ min}$; $V_e = 3840 \text{ mL}$ 53
- Figura 11** - Curvas de ruptura referente aos íons Cu²⁺ (A) e Ni²⁺ (B), em sistema bicomponente, em coluna de leito fixo. Condições: $C_i = 1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q = 8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $H_t = 30 \text{ cm}$; $m_s = 2,7\text{g}$; $t = 480 \text{ min}$; $V_e = 3840 \text{ mL}$ 57
- Figura 12** - Ciclos de adsorção/dessorção para os íons Cu²⁺ (A e C) e Ni²⁺ (B e D) em sistemas mono e bicomponente, respectivamente. Condições: $C_i = 1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q = 8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $m_s = 2,7\text{g}$; $H_t = 30 \text{ cm}$; $V_{ads} = 2880 \text{ mL}$; $V_{des} = 560 \text{ mL}$ 61
- Figura 13** - Curvas de ruptura dos carvões CASM, CC1 e CC2 na remoção dos íons Cu²⁺ (A e C) e Ni²⁺ (B e D) de soluções aquosas em sistemas mono e bicomponente, respectivamente. Condições: $C_i = 1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q = 8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $H_t = 30 \text{ cm}$; $m_s = 2,7\text{g}$; $t = 480 \text{ min}$; $V_e = 3840 \text{ mL}$ 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de metais pesados, fontes de poluição e os danos à saúde humana.	19
Tabela 2 - Variáveis do processo adsorptivo e seus efeitos	24
Tabela 3 - Características da coluna de leito fixo com base nos ensaios de banho finito	37
Tabela 4 - Parâmetros das curvas analíticas para quantificação dos teores dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+}	41
Tabela 5 - Valores de área superficial, diâmetro médio e volume dos poros do CASM e do sabugo de milho <i>in natura</i>	44
Tabela 6 - Quantificação dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície do CASM e do sabugo de milho <i>in natura</i> pela titulação de Boehm	46
Tabela 7 - Valores de t_r , t_s , q_t e ZTM para o estudo de efeito da concentração inicial dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistema monocomponente	48
Tabela 8 - Parâmetros dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson obtidos para a avaliação do efeito da concentração inicial	49
Tabela 9 - Valores de t_r , t_s , q_t e ZTM para o estudo de efeito da vazão para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistema monocomponente	51
Tabela 10 - Parâmetros dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson obtidos para o estudo do efeito da vazão	52
Tabela 11 - Valores de t_r , t_s , q_t e ZTM para o estudo de efeito da altura do leito para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistema monocomponente	54
Tabela 12 - Parâmetros dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson obtidos para a avaliação do efeito da altura do leito	55
Tabela 13 - Comparação dos valores obtidos neste trabalho com a literatura.	56
Tabela 14 - Valores de t_r , t_s e q_t para os estudos em sistema mono e bicomponente	58
Tabela 15 - Comparativo da eficiência de dessorção (%E) dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , em sistema monocomponente, para eluentes em diferentes concentrações	59
Tabela 16 - Capacidade adsorptiva para cada ciclo de adsorção/dessorção para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistemas mono e bicomponente	62
Tabela 17 - Capacidade adsorptiva do CASM, CC1 e CC2 na remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} de soluções aquosas em sistemas mono e bicomponente	64

Tabela 18 -	Custo para produção de 1 kg do CASM, com base no valor dos insumos.	65
Tabela 19 -	Comparativo do custo da produção de 1 kg do CASM com o preço de venda dos carvões comerciais	65

LISTA DE ABREVIATURAS

ANA	Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método de Banet, Joyner e Halenda
CC1	Carvão Comercial 1
CC2	Carvão Comercial 2
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coefficiente de Variação
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union for Pure Applied Chemistry</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ZTM	Zona de transferência de massa

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%E$	Eficiência de dessorção	%
$C_{eluyente}$	Concentração do eluente na dessorção	[mol·L ⁻¹]
C_i	Concentração inicial do íon metálico	[mmol·L ⁻¹]
C_f	Concentração final do íon metálico	[mmol·L ⁻¹]
C_{fdes}	Concentração final do íon metálico no eluente	[mmol·L ⁻¹]
H_u	Altura útil do leito	[cm]
H_t	Altura total do leito	[cm]
k_T	Constante de Thomas	[adimensional]
k_{YN}	Constante de Yoon-Nelson	[min ⁻¹]
m_{ads}	Massa do adsorvente na adsorção	[g]
m_{des}	Massa do adsorvente na dessorção	[g]
m_s	Massa seca de adsorvente	[g]
N_B	Concetração do titulante padronizado	[mol·L ⁻¹]
pH_{pcz}	pH do ponto de carga zero	[adimensional]
Q	Vazão	[mL·min ⁻¹]
q_t	Capacidade adsortiva total	[mmol·g ⁻¹]
q_u	Capacidade adsortiva útil	[mmol·g ⁻¹]
q_0	Capacidade máxima de adsorção	[mmol·g ⁻¹]
R	Coefficiente de correlação linear	[adimensional]
R^2	Coefficiente de determinação	[adimensional]
T	Tempo de operação da coluna	[min]
t_u	Tempo útil	[min]
t_r	Tempo de ruptura	[min]
t_{YN}	Tempo previsto para $C_f/C_i = 0,5$	[min]
t_s	Tempo de saturação	[min]
t_t	Tempo total	[min]
V	Volume da solução utilizada na adsorção	[mL]
V_{AL}	Volume das alíquotas tomadas do filtrado	[mL]
V_{AM}	Volume de titulante gasto nas alíquotas do filtrado	[mL]
V_{des}	Volume de eluente utilizado na dessorção	[mL]
V_e	Volume do efluente	[mL]

V_B	Volume de titulante gasto nas amostras do branco	[mL]
V_T	Volume do reagente colocado em agitação	[mL]
X_{grupos}	Concentração dos grupos funcionais	[mmol·g ⁻¹]
χ^2	Valor linear do chi-quadrado	[adimensional]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEORICA	18
2.1	ÁGUA E CONTAMINAÇÃO PELAS ATIVIDADES INDUSTRIAIS	18
2.2	METAIS PESADOS	19
2.2.1	Cobre	20
2.2.2	Níquel	21
2.2.3	Remoção de íons metálicos de meios aquosos	21
2.3	ADSORÇÃO	22
2.3.1	Processo adsortivo em coluna de leito fixo	24
2.4	ADSORVENTE	29
2.5	ESTADO DA ARTE	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	PREPARAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS SOLUÇÕES	34
3.2	PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE	34
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	35
3.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	35
3.3.2	Adsorção/dessorção de nitrogênio	36
3.3.3	pH do ponto de carga zero	36
3.3.4	Titulação de Boehm	36
3.4	PROCESSO ADSORTIVO EM COLUNA DE LEITO FIXO	37
3.5	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE	39
3.6	COMPARATIVO COM CARVÃO COMERCIAL	40
3.7	ANÁLISE DE CUSTO DE PRODUÇÃO DO ADSORVENTE	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	QUANTIFICAÇÃO DAS SOLUÇÕES	41
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	41
4.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier	42
4.2.2	Adsorção/dessorção de nitrogênio	43
4.2.3	pH do ponto de carga zero	44
4.2.4	Titulação de Boehm	46
4.3	PROCESSO ADSORTIVO EM COLUNA DE LEITO FIXO	46

4.3.1	Avaliação do efeito da concentração inicial	47
4.3.2	Avaliação do efeito da vazão	50
4.3.3	Avaliação do efeito da altura do leito	53
4.3.4	Estudo do sistema bicomponente	56
4.4	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE	59
4.4.1	Dessorção em banho finito	59
4.4.2	Dessorção em leito fixo	60
4.5	COMPARATIVO COM CARVÃO COMERCIAL	62
4.6	ANÁLISE DE CUSTO DE PRODUÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE	64
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	67
5.1	CONCLUSÕES	67
5.2	PERSPECTIVAS	68
	REFERÊNCIAS	69
	APÊNDICE A - Ajuste dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson aos dados experimentais obtidos para a avaliação do efeito da concentração inicial	77
	APÊNDICE B - Ajuste dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson aos dados experimentais obtidos para a avaliação do efeito da vazão	78
	APÊNDICE C - Ajuste dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson aos dados experimentais obtidos para a avaliação do efeito da altura do leito	79
	ANEXO A - Artigo publicado por Campos <i>et al.</i> (2020)	80
	ANEXO B - Especificação técnica do fabricante do Carvão Comercial CC1	81
	ANEXO C - Especificação técnica do fabricante do Carvão Comercial CC2	82
	ANEXO D - Tarifa de energia elétrica da NEOENERGIA	83

1 INTRODUÇÃO

A industrialização envolve o aumento das atividades industriais, fenômeno este que ocasionou o avanço da sociedade em aspectos socioeconômicos e geográficos. Contudo, o crescimento industrial acarreta efeitos negativos para o meio ambiente, podendo se destacar a poluição de recursos hídricos através do descarte de efluentes sem o devido tratamento (Zhao *et al.*, 2023).

Tendo em vista o constante aumento na demanda por água e a má qualidade de águas residuais, a discussão acerca da escassez deste recurso torna-se um tema cada vez mais atual e relevante, visto que fatores antrópicos estão acelerando este processo. Haja vista esta discussão, a Organização das Nações Unidas, na Agenda de 2030, propôs a criação de 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que abordam questões relevantes que envolvem saúde humana e meio ambiente (UN, 2024).

A categoria 6 das ODS aborda o tema de água potável e saneamento, tendo como ênfase a discussão acerca da importância da preservação da qualidade da água, propondo a redução pela metade de águas residuais não-tratadas, de forma a promover globalmente a reutilização da água (ANA, 2022).

De modo geral, são encontrados diversos tipos de poluentes em águas residuais, advindos de efluentes industriais, entre eles: compostos fenólicos (Melo *et al.*, 2024), fármacos (Bouzidi *et al.*, 2023), corantes (Smedt *et al.*, 2023) e metais (Islam; Rahaman; Barbeau, 2023). Em meio aos poluentes citados, os metais se destacam por seu efeito tóxico e, por serem altamente solúveis em água, podem se acumular nos tecidos de animais por meio da teia alimentar, causando danos à saúde. Dentre os principais metais encontrados em efluentes, pode-se citar o cobre e o níquel (presentes em meios aquosos na forma dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+}) (Forgionny *et al.* 2022).

O cobre é utilizado em indústrias galvânicas, agroquímicas, refinarias e na mineração e, à longa exposição, pode causar problemas renais, gastrointestinais e câncer. O níquel é amplamente utilizado em indústrias galvânicas, tintas e papel e poupa e a exposição a este metal pode causar doenças pulmonares, cardiovasculares e câncer (Forgionny *et al.* 2022; Ali *et al.*, 2021).

A fim de evitar os efeitos danosos causados por estes metais, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011, instituiu padrões de lançamentos de efluentes em corpos receptores, com valores

máximos permitidos para cobre dissolvido e níquel total de $1,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente (Brasil, 2011). Vale ressaltar que os poluentes não são encontrados de forma isolada em efluentes industriais, sendo necessário avaliar possíveis efeitos de sinergismo e antagonismo (Amrutha *et al.*, 2023).

Para que os limites especificados pela Legislação sejam respeitados, métodos de tratamento de efluentes para remoção de íons metálicos em meio aquoso foram desenvolvidos, entre eles pode-se citar a adsorção. A adsorção corresponde a um fenômeno de transferência de massa em que espécies químicas, presentes em fluidos, são removidas a partir do uso de um material, em geral poroso, chamado de adsorvente (Thotagamuge *et al.*, 2021).

O processo adsorptivo apresenta dois tipos de sistema: em batelada ou contínuo em leito fixo, sendo o segundo ideal para estudo em maiores volumes e mais eficiente para ciclos de adsorção-dessorção, permitindo também obter informações acerca de parâmetros importantes como a vazão do fluido e altura do leito, de modo a otimizar o tempo de operação da coluna. A adsorção se destaca devido à sua fácil operação, custo-benefício, eficiência e a gama de materiais que podem ser usados como adsorventes, como é o caso do carvão ativado (Amar *et al.*, 2024; Thotagamuge *et al.*, 2021).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados, devido à sua grande área superficial, possibilidade de produção a partir de biomassa (reduzindo os custos de produção e reinserindo resíduos agroindustriais na cadeia produtiva, como é o caso do sabugo de milho) e capacidade de regeneração, o que contribui com a perspectiva ambiental (Gunjal, 2021).

Esta dissertação de mestrado dá continuidade à pesquisa iniciada na graduação durante realização de projeto de Iniciação Científica, que contribuiu com a publicação de um artigo intitulado “*Competitive adsorption between Cu^{2+} and Ni^{2+} on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems*”, elaborado por Campos *et al.* (2020) (ANEXO A).

O trabalho supracitado utilizou carvão ativado de sabugo de milho na remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} de soluções aquosas em sistema mono e bicomponente a partir do processo adsorptivo em banho finito. Tendo como condições operacionais: $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 300 rpm, 0,2-1,0 mm, pH da solução igual a 4 para o sistema monocomponente e 3 para o sistema bicomponente. No que se diz respeito ao sistema monocomponente, foi verificado que: o equilíbrio foi estabelecido em 240 e 100 minutos para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , nesta ordem; a evolução cinética foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem; a capacidade adsorptiva máxima obtida para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} foi de, respectivamente, 0,39 e 0,28

$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ e, para o equilíbrio de adsorção, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Sips (Campos *et al.*, 2020).

Os autores constataram ainda que, para o sistema bicomponente, o equilíbrio foi alcançado em 350 min e o modelo cinético proposto representou bem os dados experimentais. Os modelos estendidos de Langmuir e Sips apresentaram melhor predição dos dados do estudo equilíbrio de adsorção. Por fim, foi verificada a existência de competição entre os íons na ocupação dos sítios do material adsorvente.

Diante do exposto, este projeto teve como objetivo avaliar a aplicação do carvão ativado, preparado a partir de sabugo de milho, em colunas de leito fixo para ensaios de adsorção/dessorção, visando à remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistemas monocomponente e bicomponente, tendo como objetivos específicos:

- Preparar a partir do sabugo de milho carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico (H_3PO_4);
- Caracterizar o sabugo de milho e o carvão ativado utilizando Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), adsorção/dessorção de nitrogênio, pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) e titulação de Boehm;
- Avaliar os efeitos da vazão, concentração inicial da solução e altura da coluna no processo adsortivo em coluna de leito fixo para sistema monocomponente;
- Aplicar modelos empíricos para descrever o comportamento do processo adsortivo em sistema monocomponente;
- Aplicar a melhor condição do sistema monocomponente para o sistema bicomponente;
- Realizar ensaios de dessorção, visando à regeneração do leito para uso em novos ciclos de adsorção;
- Comparar os resultados obtidos do carvão ativado de sabugo de milho com carvão comercial;
- Realizar a análise de custo de produção do carvão ativado de sabugo de milho a nível laboratorial.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura acerca do uso da água pelas indústrias e a contaminação de recursos hídricos, resultante das atividades industriais, com ênfase nos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} como contaminantes. Além disto, são abordadas técnicas utilizadas para remoção de contaminantes com foco na adsorção em coluna de leito fixo, indicando seu modo de operação e os modelos empíricos aplicados a este processo.

2.1 ÁGUA E CONTAMINAÇÃO PELAS ATIVIDADES INDUSTRIAIS

A água é um recurso não renovável, essencial à vida, que constitui cerca de 70% da superfície terrestre. Apesar disto, apenas em torno de 0,5% da água existente no planeta está apta para uso, número este que vem diminuindo cada vez mais devido aos efeitos da urbanização, ocasionando um aumento cada vez maior na demanda por água (WWF, 2022; UN, 2024).

O uso da água está diretamente relacionado à sua disponibilidade e distribuição geográfica heterogênea. Para o Brasil, no ano de 2021, dentre os setores de maiores demandas estão os de irrigação, mineração, geração de energia termelétrica e o industrial, sendo o último responsável por 8,8% do total de água retirada das bacias hidrográficas no país. No Brasil, esta demanda é monitorada pela Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico (ANA), por meio do comparativo da vazão de água captada com a vazão de retorno em esgotos (ANA, 2023).

Segundo o Relatório das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento Mundial da Água, publicado em 2023, as águas residuais são a principal fonte de poluição da água, comprometendo a vida da biota. O Relatório estima que cerca de 80% das águas residuais mundiais não recebem o devido tratamento, sendo válido ressaltar que, no Brasil, não há dados separando a origem do efluente como sendo doméstico ou industrial. Desta forma, os cálculos referentes ao tratamento das águas residuais urbanas são feitos considerando o esgoto sanitário junto a uma pequena parcela de indústrias da região sob análise (WWAP, 2023; ANA, 2022).

O monitoramento adequado quanto ao tratamento de efluentes industriais é de suma importância por ser uma questão de saúde pública, uma vez que o descarte de diferentes tipos de poluentes que podem afetar a saúde humana é observado em todos os continentes. Entre os

principais poluentes, podem ser citados fármacos, microplásticos e substâncias tóxicas, como é o caso dos metais pesados (UN, 2024).

2.2 METAIS PESADOS

Apesar de ser amplamente utilizado pela comunidade científica, o termo “metal pesado” não se encontra no *Gold Book of Terms*, compilado de definições de conhecimento internacional no ramo da química, da *International Union for Pure Applied Chemistry* (IUPAC), não apresentando assim uma definição oficial. Desta forma, metal pesado se refere a um grupo de metais e metalóides de massa atômica que variam entre 63,5 e 200,6, com densidade superior a $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e que, mesmo a baixas concentrações, são considerados tóxicos (Duffus, 2002; Yadav; Gupta; Sharma, 2019).

Em virtude dos metais não serem degradados e serem tóxicos mesmo em concentrações baixas, é necessário que haja sua remoção dos efluentes antes do descarte em corpos receptores. Além disso, possuem capacidade bioacumulativa, ou seja, são capazes de se acumular nos tecidos de organismos vivos, ocasionando o aumento de sua concentração ao longo dos níveis tróficos, trazendo danos aos animais e à saúde humana, podendo levar até à morte (Schwantes *et al.*, 2021; Zhao *et al.*, 2023).

Uma vez que apresentam alta solubilidade em água, ações antrópicas podem resultar na presença destes metais em águas residuais, sendo a principal fonte de contaminação através do descarte de efluentes industriais, sem o tratamento prévio adequado (Biswal; Balasubramanian, 2023). Na Tabela 1, estão apresentados os metais tóxicos comumente encontrados em águas residuais, os riscos que podem causar e as fontes de poluição industriais.

Tabela 1 – Exemplos de metais pesados, fontes de poluição e os danos à saúde humana

Metal	Fonte de poluição industriais	Efeitos nocivos
Cd	Galvanoplastia, tintas, baterias	Câncer, problemas renais e fibrose pulmonar
Cu	Galvanoplastia, mineração, ligas e aço, papel e poupa	Diarréia, náusea, doenças renais e câncer
Ni	Baterias, papel e poupa, mineração	Câncer, bronquite e doenças de pele
Pb	Bateria, tintas, papel e poupa, ligas e aço	Câncer, problemas cardiovasculares e neurológicos e anemia

Fonte: Adaptado de Fei; Hu (2023), Biswal; Balasubramanian (2023) e Gama *et al.* (2021)

Dentre os metais tóxicos citados, o cobre e o níquel se destacam uma vez que se encontram comumente presentes em setores industriais que demandam o uso elevado de água, como é o caso da mineração e papel e poupa, além dos graves efeitos a saúde humana mostrados na Tabela 1. Desta forma, faz-se necessário um estudo para encontrar métodos eficientes e adequados para remoção destes metais, antes do descarte em corpos receptores.

2.2.1 Cobre

O cobre é um elemento de cor avermelhada, pouco reativo, dúctil, maleável e que apresenta boa condutividade térmica e elétrica, sendo grande parte obtida a partir da extração do minério calcopirita (CuFeS_2). Em geral, forma produtos de número de oxidação +1 ou +2 (Atkins; Jones, 2014).

Devido a suas propriedades físicas e químicas, o cobre é bastante aplicado em indústrias extrativas e de transformação, conforme observado na Tabela 1. Cabe destacar que a longa exposição ao cobre pode causar sérios riscos à saúde, além das citadas, como bronquite e doenças gastrointestinais e cardíacas, além de inibir o metabolismo celular (Mallik *et al.*, 2022).

A presença do cobre em águas residuais, na forma do íon Cu^{2+} , pode causar diversos problemas ambientais. Em contato com solo, os íons Cu^{2+} se concentram na raiz das plantas, afetando o seu desenvolvimento. Em ecossistemas aquáticos, concentrações acima de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pode causar a mortandade de peixes (Li *et al.*, 2024). Deste modo, de forma a reduzir os impactos ambientais causados pela presença deste íon metálico em águas residuais, faz-se necessário seu tratamento antes do descarte.

Segundo os mesmos autores, outro fato importante para ser citado acerca do cobre é que seu uso apresenta uma demanda cada vez maior em comparação com a última década, sendo indicado em estudos que, nos próximos 40 anos, poderá haver o esgotamento das reservas de extração do cobre. Desta forma, o tratamento prévio para remoção deste metal pode promover a recuperação e reutilização do recurso, além de evitar os problemas anteriormente citados, trazendo então benefícios do ponto de vista ambiental, social e econômico.

2.2.2 Níquel

O níquel se trata de um metal maleável, duro, de coloração prata-esbranquiçada e é um bom condutor de calor e eletricidade, sendo +2 o seu estado de oxidação mais comum, obtido quando presente em soluções aquosas (Haynes; Lide; Bruno, 2014).

Nas indústrias, o níquel é bastante utilizado na produção de moedas (cuproníqueis), aço inoxidável e de ligas metálicas, em indústrias de mineração, galvânicas, nas baterias e em cerâmicas. Quanto aos riscos à saúde humana, quando há exposição acima do permitido, além dos já citados na Tabela 1, pode ocasionar doenças cardiovasculares (Atkins e Jones, 2014; Haynes; Lide; Bruno, 2014).

Este metal está presente naturalmente no ambiente, contudo o descarte de efluentes de indústrias que fazem seu uso, como as citadas na Tabela 1, sem o tratamento antes do descarte em corpos receptores, resulta na presença deste metal em águas residuais na forma do íon Ni^{2+} , podendo causar danos ao ambiente (Haynes; Lide; Bruno, 2014).

Dentre os efeitos nocivos ao ambiente, além dos danos à saúde humana citados na Tabela 1, há a morte de plantas uma vez que, apesar de ser um micronutriente necessário para o desenvolvimento de plantas, sua presença em altas concentrações na forma do íon Ni^{2+} inibe a absorção de ferro, causando necrose. Além disto, pode impedir o crescimento das plantas, por meio da inibição da atividade celular (Begum *et al.*, 2022).

2.2.3 Remoção de íons metálicos de meios aquosos

Visto os efeitos nocivos causados pela poluição de águas residuais por metais pesados, faz-se necessário o tratamento adequado dos efluentes industriais antes de seu descarte, para que sejam atendidas as especificações quanto aos padrões de lançamento de efluentes, dispostos na Resolução CONAMA n° 430 de 13 de maio de 2011 (Brasil, 2011). Tendo em vista a dificuldade da remoção dos íons metálicos, diferentes tratamentos alternativos têm sido avaliados (Islam; Rahaman; Barbeau, 2023).

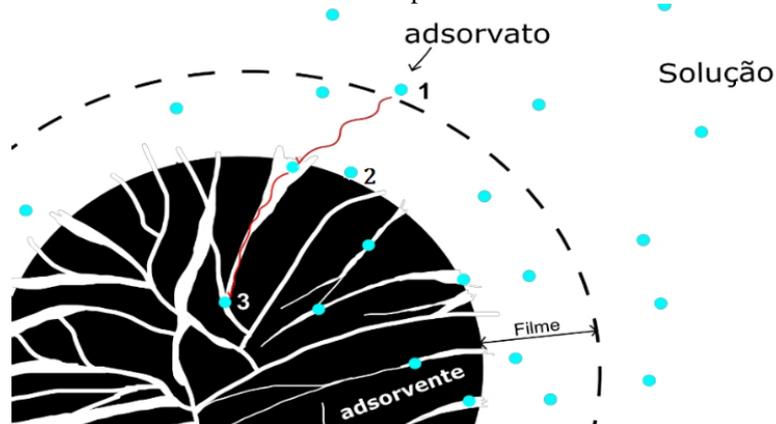
Vale destacar que os íons metálicos não são encontrados de forma isolada em águas residuais. Deste modo, o estudo de sistemas multicomponente é de grande interesse, visto que a presença de diferentes poluentes em efluentes industriais torna o processo de remoção mais complexo, sendo necessário avaliar se há efeito de sinergia ou antagonismo entre eles (Forgionny *et al.*, 2022).

No intuito de realizar a remoção dos íons metálicos de águas residuais, podem ser utilizados diferentes tratamentos. Entre eles estão: eletrocoagulação (Gong *et al.*, 2022; Asaithambi *et al.*, 2023), filtração por membrana (Reshmy *et al.*, 2022), osmose reversa (Arabi; Akram; Mirbagheri, 2022; Ahmad *et al.*, 2023), precipitação química (Benalia *et al.* 2022; Oh *et al.*, 2023), troca iônica (Tong *et al.*, 2022; Lebron *et al.*, 2023) e adsorção (Thotagamuge *et al.*, 2021; Islam; Rahaman; Barbeau, 2023). Dentre os citados, a adsorção é um processo que se destaca na remoção de íons metálicos por ser eficiente e de fácil operação, além de possibilitar reutilizar e regenerar o material adsorvente (Fei; Hu, 2023).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno que estuda a remoção de espécies químicas presentes em fluidos, chamadas de adsorvatos, para a superfície de um sólido (adsorvente), por meio da transferência de massa devido à diferença de concentração entre as fases e a interface entre o fluido e o sólido (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2019). A interação entre o fluido e o sólido, caso se trate de um adsorvente poroso, pode ocorrer por mecanismos distintos, conforme a Figura 1

Figura 1 – Etapas do processo adsorptivo: (1) Transporte advectivo; (2) Difusão através do filme líquido; (3) Difusão intrapartícula



Fonte: Adaptado de Oliveira (2019)

Nota-se na Figura 1 que o mecanismo que envolve o transporte advectivo (etapa 1) é descrito pela transferência das espécies químicas presentes no fluido para a camada de filme por dispersão axial. Também na Figura 1, vê-se o mecanismo de difusão através do filme líquido, em que o adsorvato se adere à superfície externa do adsorvente por meio do filme líquido a partir da transferência de massa. Por fim, há a difusão intrapartícula (etapa 3), com o

adsorvato penetrando o interior do poro e se aderindo aos sítios ativos presentes na superfície interna do adsorvente (Patel, 2021a).

O processo adsortivo pode ser classificado em dois tipos, a depender das forças de atração que envolvem o processo: adsorção química (quimissorção) e adsorção física (fisissorção). Na adsorção química, ocorre a sobreposição dos orbitais moleculares entre o adsorvato e o adsorvente por meio de ligações químicas, em geral covalentes, sendo este um processo específico, com a fase adsorvida compondo uma monocamada, uma vez que as moléculas tendem a se acomodar em sítios que forneçam o maior número de coordenação possível com o substrato. Este tipo de adsorção é favorecido em temperaturas mais elevadas e trata-se de um processo normalmente irreversível. Contudo, pode ser reversível sob alta energia de ativação, apresentando neste caso baixa velocidade (Nascimento *et al.*, 2014; Xing; Pignatello, 2005).

Na fisissorção, a interação entre as moléculas do adsorvato e o adsorvente ocorre por forças de Van der Waals, que tem uma fraca força de atração quando comparada a quimissorção, com a possibilidade de a fase adsorvida ser de natureza mono ou multicamada, a depender das condições de temperatura e pressão. O processo ocorre em baixas temperaturas (até 200°C), requer baixo calor de adsorção e não necessita de energia de ativação, além de permitir a regeneração do adsorvente, uma vez que se trata de um processo reversível. Além disso, o adsorvato não apresenta seletividade para a ocupação dos sítios ativos da superfície sólida (Atif, 2022; Nascimento *et al.* 2014).

Com relação ao modo de operação do processo adsortivo, pode-se citar o banho finito e o contínuo em leito fixo. O processo em banho finito é utilizado para trabalhar com menores volumes, sendo válido ressaltar que o sistema em batelada opera com volume constante. O processo adsortivo em leito fixo, possibilita o tratamento de um maior volume de solução e tende a obter resultados melhores em termos de remoção, uma vez que há um contato mais efetivo entre o adsorvente e a solução (Levenspiel, 2010; Patel, 2019).

De forma a compreender melhor o processo adsortivo, foram reunidas variáveis do processo com o respectivo efeito sobre a adsorção, estando estas informações dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 – Variáveis do processo adsorptivo e seus efeitos

Variáveis do processo adsorptivo	Efeito na adsorção
Concentração inicial da solução (C_i)	O aumento da C_i promove o aumento da força motriz do gradiente de concentração, de forma a superar a resistência à transferência de massa entre o adsorvente e o adsorvato.
Granulometria do adsorvente	Quanto menor o diâmetro da partícula, maior a superfície de contato.
Massa do adsorvente	Quanto maior a massa, maior a quantidade de sítios ativos disponíveis para serem ocupados, promovendo uma maior remoção do adsorvato.
pH da solução	Afeta a adsorção a depender da faixa de precipitação (indicada pelo diagrama de especiação química), carga superficial do adsorvente e grau de ionização do adsorvato.
Velocidade de agitação (banho finito)	O aumento da velocidade de agitação promove maior contato entre as partículas do adsorvente com a solução, influenciando no aumento do coeficiente de transferência de massa.
Vazão (leito fixo)	O aumento da vazão permite a passagem de uma maior quantidade de adsorvato em um menor intervalo de tempo, influenciando na velocidade para ocupação dos sítios ativos do adsorvente.

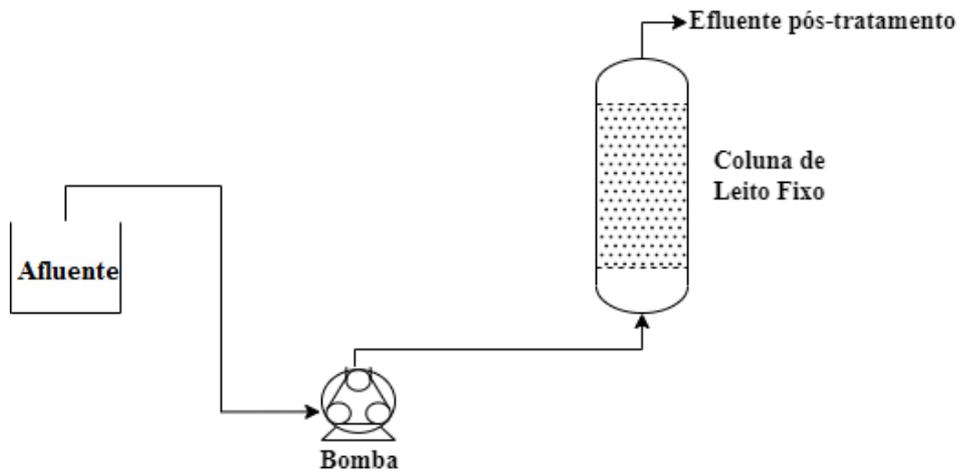
Fonte: Levenspiel, 2010; Patel, 2021a

Vale ressaltar que o processo adsorptivo em banho finito apresenta papel relevante para o posterior estudo de sistemas contínuos em estado estacionário, uma vez que permite gerar dados cinéticos de forma a fornecer informações do processo para desenvolver modelos matemáticos, conhecendo assim melhor o mecanismo do processo (Levenspiel, 2010).

2.3.1 Processo adsorptivo em coluna de leito fixo

O sistema contínuo de leito fixo é composto por uma coluna recheada pelo material adsorvente, em estado estacionário, enquanto há a alimentação contínua de determinado fluido com vazão conhecida, podendo o fluxo ser descendente ou ascendente, de modo que ocorra a transferência de massa das espécies (Nascimento *et al.*, 2014). O processo em leito fixo é utilizado, em geral, para produção em larga escala e seu uso se deve à configuração do sistema ser mais vantajosa devido ao melhor controle do processo, tempo de residência otimizado e redução de custos operacionais. Um esquema do processo contínuo em leito fixo é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema do processo adsortivo em coluna de leito fixo com fluxo ascendente

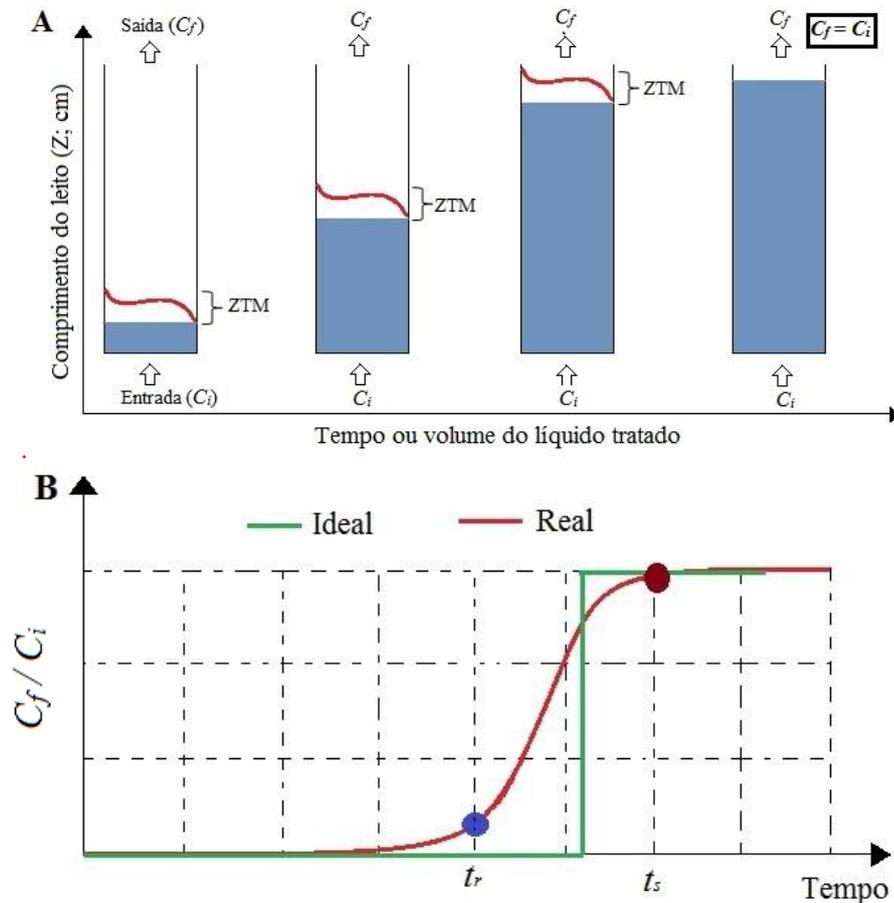


Fonte: A autora (2024)

No esquema apresentado na Figura 2, o fluido é bombeado e percola o leito em fluxo ascendente. Este sentido de fluxo é comumente utilizado uma vez que minimiza o escoamento em caminhos preferenciais na coluna, ou seja, o escoamento em locais específicos do leito ao fluido, possibilitando o contato do fluido com o maior número de partículas, além de evitar a compactação do recheio (De Farias *et al.*, 2021).

Sendo assim, a análise fluidodinâmica na coluna é feita com base na curva de ruptura, representada por um gráfico do quociente da concentração final (C_f) pela concentração inicial da solução (C_i) em função do tempo ou do volume de solução tratado, conforme apresenta a Figura 3.

Figura 3 – Representação da curva de leito fixo: (A) Zona de transferência de massa; (B) Perfil de concentração do adsorvato na coluna



Fonte: Adaptado de Gama (2021).

A Figura 3 indica a relação da zona de transferência de massa (ZTM) com o formato da curva de ruptura e desempenho do processo adsorvativo em leito fixo. A ZTM trata-se da região da coluna na qual a relação C_f/C_i varia entre 0,05 e 0,95, correspondentes aos tempos de ruptura (t_r) e saturação (t_s) respectivamente (Geankoplis, 2003).

Conforme observado nas Figuras 3A e 3B, no estágio inicial, o fluido de concentração C_i , ao entrar em contato com o adsorvente, promove uma elevada transferência de massa, sendo este o período em que há a maior remoção do adsorvato devido à quantidade de sítios ativos disponível, resultando em um C_f igual a zero. Para um caso ideal, a ZTM é estabelecida imediatamente e apresenta formato linear, até o momento em que ocorre a saturação do leito, resultando no aumento imediato da concentração de saída da coluna, descrito por $C_f = C_i$ (Nascimento *et al.*, 2014).

Contudo, para um caso real, a ZTM não é estabelecida de imediato devido ao efeito da resistência à transferência de massa no filme líquido. Deste modo, a curva de ruptura apresenta formato linear até ser atingido t_r ($C_f/C_i = 0,05$), sendo então estabelecida a ZTM,

com a curva de ruptura apresentando um formato S. Com isto, à medida que o fluido é percolado ao longo da coluna, ocorre o deslocamento da zona de transferência de massa (ZTM) e os sítios do adsorvente vão sendo preenchidos, resultando na diminuição da eficiência de remoção do adsorvato do fluido, tendo como consequência o aumento gradual da concentração de adsorvato na saída da coluna, até ser atingido t_s ($C_f/C_i = 0,95$) (Patel, 2019; Nascimento *et al.*, 2014).

Para a obtenção do valor da ZTM, Geankoplis (2003) desenvolveu uma metodologia para o cálculo que utiliza como base no cálculo dos tempos útil (t_u) e total (t_t), com base nas Equações 1 e 2.

$$t_u = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) dt \quad (1)$$

$$t_t = \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) dt \quad (2)$$

em que: t_u o tempo útil [min]; t_r o tempo até o ponto de ruptura [min]; t_t o tempo total [min]; t_s , o tempo até o ponto de saturação [min]; C_f , a concentração final do íon metálico [$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$]; C_i a concentração inicial do íon metálico [$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$].

A partir dos valores de t_u e t_t , podem ser calculadas as capacidades adsorptivas totais (q_t) e úteis (q_u), conforme as Equações 3 e 4.

$$q_u = \frac{C_i Q}{1000 m_s} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) dt \quad (3)$$

$$q_t = \frac{C_i Q}{1000 m_s} \int_0^{t_t} \left(1 - \frac{C_f}{C_i}\right) dt \quad (4)$$

sendo: q_u a capacidade adsorptiva útil [$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$]; q_t é a capacidade adsorptiva total [$\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$]; Q [$\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$], a vazão; m_s , a massa seca de adsorvente [g].

Por fim, de posse dos valores das capacidades adsorptivas, as alturas útil e total são determinadas para então poder ser calculada a ZTM, com base nas Equações 5 e 6.

$$H_u = \frac{t_u}{t_t} H_t \quad (5)$$

$$ZTM = H_t - H_u \quad (6)$$

sendo: H_u a altura útil do leito [cm] e H_t a altura total do leito [cm].

Com o propósito de descrever o comportamento do adsorvato com o adsorvente no processo adsorptivo, foram desenvolvidos modelos matemáticos para a adsorção em leito fixo, entre eles estão os modelos de Thomas e de Yoon Nelson (Patel, 2019).

O modelo de Thomas é o mais utilizado para a análise do comportamento dinâmico em colunas de leito fixo. Este assume que a cinética é descrita por uma taxa de reação de segunda ordem, reversível e sem dispersão axial. Além disto, considera que o equilíbrio de adsorção é representado pelo modelo de Langmuir, que descreve processos em monocamada, indicando que o adsorvente apresenta superfície energeticamente homogênea, com a adsorção ocorrendo em sítios específicos. Sendo assim, o modelo de Thomas é descrito pela Equação 7 (Thomas, 1944 *apud* Nascimento *et al.*, 2014).

$$\frac{C_f}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_t(q_0 m_s - C_i V_e)}{Q}\right)} \quad (7)$$

sendo: k_t a constante de Thomas; q_0 é a capacidade máxima de adsorção [$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$] e V_e o volume do efluente [mL].

O modelo de Yoon-Nelson trata-se de um modelo teórico que postula que o decaimento da taxa de adsorção é diretamente proporcional a chance de ocorrer a difusão entre o adsorvato e o adsorvente, descrito pela Equação 8 (Yoon; Nelson, 1984 *apud* Patel, 2019).

$$\frac{C_f}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp[k_{YN}(t_{rYN} - t)]} \quad (8)$$

sendo: k_{YN} a constante de Yoon-Nelson [min^{-1}]; t_{rYN} o tempo previsto para $C_f/C_i = 0,5$ [min]; t o tempo de operação da coluna [min].

Vale ressaltar que para obter uma maior eficiência na coluna de leito fixo, devem ser avaliados parâmetros como concentração inicial do adsorvato, altura do leito, vazão do fluido e propriedades do adsorvente. O estudo do efeito da concentração inicial do adsorvato fornece informações a respeito da curva de ruptura. Com isto, espera-se que uma menor concentração resulte em um maior tempo de ruptura, devido ao baixo coeficiente de difusão e transporte mais lento, uma vez que há uma menor quantidade de moléculas a serem difundidas. Com

relação à vazão do fluido, o aumento resulta em um menor tempo de saturação, devido ao menor tempo de residência do fluido no leito (Danish *et al.*, 2021).

No que se diz respeito ao aumento da altura do leito, é verificado na literatura o aumento dos tempos de ruptura e de saturação, assim como a diminuição da constante de velocidade. Isto se deve ao fato de que os íons metálicos têm um maior caminho para percorrer e como existe uma maior quantidade de adsorvente na coluna, conseqüentemente há mais sítios disponíveis para que o adsorvato possa ocupar, aumentando assim o tempo de saturação da coluna (Asadullah *et al.*, 2022). No estudo dos processos adsorptivos, uma das variáveis de processo mais importantes é a escolha do adsorvente.

2.4 ADSORVENTE

Os adsorventes são sólidos, em geral porosos, com propriedades específicas, que apresentam características que afetam a taxa de adsorção. Dentre elas, pode-se citar: o diâmetro do poro, área superficial, capacidade adsorptiva, seletividade, regeneração, disponibilidade e custo de produção (Tien, 2019).

Dentre os tipos os adsorventes mais utilizados na remoção de íons metálicos de solução aquosa, o que mais se destaca é o carvão ativado, devido a sua grande área superficial, estabilidade térmica, superfície porosa, capacidade de regeneração e possibilidade de produção a partir de biomassa. O uso de biomassas na preparação do carvão ativado é uma alternativa viável, pois é um recurso de grande disponibilidade, acessível e renovável. Além disto, como pode ser obtido a partir de resíduos agroindustriais, seu uso é bem quisto do ponto de vista ambiental, uma vez que está sendo utilizado um resíduo para tratar outro (Aghel; Behaein; Alobaid, 2022).

O Brasil é um dos países de referência mundial na produção agrícola, tendo como resultado a geração de variados resíduos agroindustriais, entre eles pode-se citar: bagaço de cana, casca de amendoim, sementes de frutas e sabugo de milho. O sabugo de milho é um tipo de biomassa lignocelulósica, com composição química de 48,1% de celulose, 37,2% de hemicelulose e 14,7% de lignina e com alto teor de carbono, que constitui cerca de 20 a 30% da safra do milho. Devido a suas propriedades físicas e químicas, pode ser utilizado como fonte de alimento para ruminantes e fonte de energia, porém costuma ter um descarte inadequado por meio da queima em alta quantidade, resultando na poluição atmosférica, devido a sua produção ser maior que o consumo (EMBRAPA, 2020; Louis; Venkatachalam, 2020).

Deste modo, para contribuir com a perspectiva ambiental, avalia-se o uso deste resíduo agroindustrial como adsorvente na remoção de contaminantes de soluções aquosas. Contudo, visando uma maior remoção de contaminantes, pode ser feita a modificação da biomassa por tratamento físico ou químico (González-Garcia, 2018).

No tratamento físico, é realizada a modificação do adsorvente através do aquecimento, com o intuito de aumentar o volume dos poros e a área superficial do material, fatores que auxiliam na adsorção. Neste caso, a biomassa é submetida a um processo de pirólise ou carbonização, com ativação em altas temperaturas, podendo ser realizada ou não em atmosfera oxidante, sendo CO₂, vapor de água e ar exemplos dos principais agentes ativadores (Raniga *et al.*, 2023; Azeez; Ganiyu, 2023).

No que se diz respeito ao tratamento químico, tem-se que em geral necessita de um menor tempo para ativação, podendo ser trabalhado em temperaturas inferiores quando comparado à ativação física. Para este tratamento, são misturados à biomassa agentes ativadores, que são responsáveis por alterar os grupos funcionais presentes na superfície do material. Entre os principais agentes ativadores utilizados, podem ser citados ZnCl₂, KOH, H₂SO₄ e o H₃PO₄, que se destaca por produzir carvões ativados micro-mesoporosos que apresentam grande área superficial, fator que tende a favorecer o processo adsorptivo (Liu; Cheng; Wu, 2021).

Na adsorção, o adsorvente fica saturado, com seus sítios ativos preenchidos e, após sua utilização, este material é descartado (em geral queimado) e pode resultar na poluição dos solos, águas subterrâneas ou poluição do ar. Contudo, o carvão ativado apresenta a capacidade de regeneração e, de forma a prolongar o uso do material em coluna de leito fixo, pode ser avaliado o seu reuso utilizando um processo chamado dessorção. Na dessorção em colunas de leito fixo, o eluente é percolado pelo leito saturado. Este é responsável por realizar a quebra da interação entre o adsorvente e o adsorvato, que resulta na remoção dos íons metálicos que ocupam a superfície do material de forma mais concentrada podendo até ser reaproveitado. Após o tratamento, passa-se água na coluna visando remover o eluente do adsorvente e com isto, o material pode seguir para novos ciclos de adsorção/dessorção, sendo calculada a sua eficiência após cada ciclo (Patel, 2021b).

2.5 ESTADO DA ARTE

Tendo em vista a importância do tema de trabalho para a sociedade, serão apresentados alguns dos trabalhos encontrados na literatura que abordam a remoção de íons metálicos de soluções aquosas por meio da adsorção em leito fixo, tais como:

Reske *et al.* (2020) realizaram ensaios em leito fixo para remoção de íons Ni^{2+} utilizando carvão ativado comercial ativado quimicamente com hidróxido de sódio, comparando os efeitos do sistema em condições normais de temperatura e pressão com sistema em condições subcríticas. Para tal, foi utilizada coluna de 30 cm de comprimento e 0,9 cm de diâmetro, recheada com uma massa de 4,7g do adsorvente. Ao final, sob condições normais de temperatura e pressão, houve uma remoção percentual de 97,50% de íons Ni^{2+} , apresentando capacidade adsortiva de $0,03 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, com t_r e t_s de, respectivamente, 5 e 209 min e ZTM igual a 28,31 cm. Também neste trabalho foi feito o estudo de dessorção para um ciclo, não sendo constatada baixa significativa da eficiência do adsorvente em condições normais, condição que apresentou maior percentual de dessorção (98,21%). Não foi realizada a aplicação de modelos empíricos.

Tejada-Tovar, Villabona-Ortíz e Ortega-Toro (2021) utilizaram resíduos do processo produtivo de amido de inhame e de banana-da-terra para a obtenção de bioadsorvente por meio de tratamento químico com uma solução 0,25% (m/m) de NaOH, para remover Cr^{6+} e Ni^{2+} de soluções aquosas por meio do processo adsortivo em banho finito e leito fixo. Para o estudo em leito fixo, foi adotada uma vazão de $45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, uma concentração inicial de $1,92 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Cr^{6+} e $1,70 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Ni^{2+} , com variação da temperatura entre $33,8\text{-}76,2^\circ\text{C}$, com altura do leito entre 1,6 e 11,5 cm, não sendo informados aspectos acerca do diâmetro da coluna e massa do adsorvente. Dentre os adsorventes utilizados, o amido de inhame apresentou maior capacidade adsortiva para ambos os íons metálicos, com valores de $28,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,539 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ - Cr^{6+} e $0,477 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ - Ni^{2+}) sendo as melhores condições encontradas para remoção do íons metálicos para os dois adsorventes utilizados: altura do leito de 6,5 cm e temperatura de 76°C , com percentual de remoção superior a 95% para o Cr^{6+} ; altura do leito de 10 cm e temperatura de 40°C , apresentando percentual de remoção superior a 98% para o íon Ni^{2+} . No entanto, não foi avaliada a possibilidade regeneração do adsorvente, aplicação de modelos empíricos para o sistema contínuo e nem fornecidas informações acerca da ZTM e dos tempos de ruptura e saturação.

Gupta e Jain (2021) realizaram ensaios de leito fixo em uma coluna com 2 cm de diâmetro e 40 cm de altura, utilizando folhas de *A. barbadensis Miller* em pó para remoção de

íons Ni^{2+} de meios aquosos. Para tal, foram feitos estudos para avaliar efeito da concentração inicial da solução ($0,34\text{-}1,02 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), vazão ($10\text{-}30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e altura do leito ($4\text{-}10 \text{ cm}$). Os modelos de Bohart-Adams, Thomas e Yoon-Nelson foram utilizados e o modelo de Yoon-Nelson foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, sendo encontrada uma capacidade adsortiva máxima de $0,277 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para o leito com 6 cm (3 g), sob vazão de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $0,34 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, com tempo no qual $C_f / C_i = 0,5$ sendo igual a 589 min . Por fim, foram feitos ensaios de dessorção, sendo avaliados três ciclos, com queda de eficiência significativa de 50% do primeiro para o segundo ciclo e de 33% do segundo para o terceiro ciclo.

Gama (2021) avaliou o uso do carvão ativado de casca de amendoim, preparado por meio de tratamento físico e químico, na remoção dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , em sistemas mono e bicomponente, para ensaios em banho finito e leito fixo, sendo a carbonização o tratamento que apresentou melhores resultados. Para os ensaios em leito fixo, foi utilizada coluna com diâmetro interno de $0,6 \text{ cm}$ e altura de 30 cm , para avaliação dos efeitos de concentração inicial da solução, vazão e altura do leito. Para a melhor condição operacional (altura = 10 cm , vazão = $15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, concentração inicial = $1,0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, massa = $2,5 \text{ g}$), em sistema bicomponente, foram obtidos q_{exp} de $0,32$ e $0,36 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. Os tempos de ruptura e saturação e a ZTM, na melhor condição operacional, foram iguais: 1 min , 15 min e $9,92 \text{ cm}$ para o íon Cd^{2+} ; 1 min , 30 min e $9,94 \text{ cm}$ para o íon Cu^{2+} . Foram aplicados modelos de Thomas e Yoon-Nelson, com os dois modelos apresentando boa predição dos dados. Por fim, foi realizado ensaio de dessorção em 4 ciclos, com baixa de 28 e 17% da capacidade adsortiva entre o primeiro e o quarto ciclo para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em sistema binário.

Kulkarni *et al.* (2022) realizaram estudos em banho finito e coluna de leito fixo para remoção de íons Ni^{2+} a partir de pellets de bagaço de cana com granulometria de 2 mm . Para os ensaios em leito fixo, foi utilizada uma coluna de 10 cm de diâmetro e 27 cm de altura, de forma a avaliar o efeito da variação da altura do leito (5 e 10 cm) com vazão constante de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial de $0,17 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ao final, foram obtidas capacidades adsortivas de $0,03$ e $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para alturas de 5 e 10 cm , respectivamente. Para a coluna de maior capacidade adsortiva, foram obtidos t_r igual a 600 min e t_s de 2900 min . Importante destacar que não foram realizadas aplicações de modelos empíricos e ensaios de dessorção para este estudo.

Al-Mahbashi *et al.* (2022) analisaram a eficácia do uso de carvão ativado à base de lodo de esgoto na remoção de íons cobre e cádmio de soluções aquosas em colunas de leito

fixo, variando a altura do leito (3-9 cm), solução com concentração inicial de 1,57 e 0,89 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Cu^{2+} e Cd^{2+}) e vazão de $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Os tempos de ruptura alcançados entre 10-60 min para o íon cobre e 5-30 min para o íon cádmio, com capacidade adsortiva de 0,38 e 0,25 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ para o Cu^{2+} ($t_r = 10 \text{ min}$ e $t_s = 510 \text{ min}$) e Cd^{2+} ($t_r = 5 \text{ min}$ e $t_s = 450 \text{ min}$), respectivamente. Os modelos que melhor descreveram os dados experimentais foram Yoon-Nelson e Thomas para os íons cobre e cádmio, respectivamente, apresentando valores de capacidade adsortiva inferiores aos calculados experimentalmente (0,06 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ - Cu^{2+} e 0,03 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ - Cd^{2+} , respectivamente) para leito de altura igual a 3 cm. Vale ressaltar que não foram fornecidas informações acerca da coluna utilizada (massa, diâmetro, altura) e também não foram realizados ensaios de regeneração do adsorvente.

Como observado, nem todos os trabalhos da literatura dispõem de informações relevantes a respeito das condições operacionais utilizadas, fator este que afeta diretamente nos resultados obtidos para a capacidade adsortiva. Além disto, foi observada a existência de poucos trabalhos recentes que utilizam o carvão ativado preparado a partir de biomassa na remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , fator este limitante para a análise comparativa dos resultados obtidos neste trabalho.

Por fim, foi verificada a necessidade de mais estudos que realizem a análise de custo de produção do adsorvente utilizado no processo adsortivo, que se trata de um ponto importante para futura aplicação do material em escala industrial.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentadas as etapas das atividades desenvolvidas, sendo elas: preparação e quantificação das soluções de trabalho, preparação e caracterização do adsorvente, avaliação da coluna de leito fixo na adsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistema monocomponente e bicomponente, assim como a recuperação do leito por meio de ensaios de dessorção. Bem como, comparação com adsorvente comercial para remoção dos íons metálicos de meios aquosos e cálculo do custo de produção do adsorvente em escala laboratorial.

3.1 PREPARAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Inicialmente, foram preparadas soluções estoque de $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} a partir dos seguintes sais: nitrato de cobre (II) trihidratado [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; marca: VETEC; 99% de pureza] e nitrato de níquel (II) hexahidratado [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; marca: VETEC; 97% de pureza]. Para condução dos experimentos, foram obtidas as soluções de trabalho a partir da diluição das soluções estoque.

Os teores dos íons metálicos foram quantificados em um Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama (marca: Varian; modelo: SpectrAA 220FS – *Fast Sequential Atomic Absorption Spectrometer*; gás de arraste: mistura ar-acetileno) nos comprimentos de onda 218,2 nm e 341,5 nm, referentes ao cobre e o níquel, respectivamente.

Para a avaliação do método, no intuito de indicar se os resultados obtidos apresentaram valores confiáveis, curvas analíticas foram construídas para a quantificação dos íons metálicos na faixa de $0,05$ a $1,50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo determinados os seguintes parâmetros: limite de detecção (LD) - menor quantidade de analito que pode ser detectada nas condições adotadas; limite de quantificação (LQ) - menor quantidade de analito que pode ser quantificada nas condições adotadas; linearidade - mostra a capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, conforme INMETRO, 2020.

3.2 PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE

O sabugo de milho foi obtido em estabelecimento comercial, lavado em água corrente, cortado em pedaços e seco a 110°C em estufa de secagem (marca Splabor, modelo SP-100A), durante 16 horas. Uma vez seco, o material foi triturado em um moinho de facas (marca:

CIENLAB, modelo CE-430) e lavado com água destilada, para então seguir para secagem em estufa a 60°C durante 1 hora, sendo ao final do processo denominado como sabugo de milho *in natura*.

Para obter o carvão ativado de sabugo de milho, foram pesados 15 g do sabugo de milho *in natura* em material refratário, adicionados 9 mL de ácido fosfórico (H₃PO₄ 85%; marca: VETEC) e realizada a homogeneização manual com auxílio de um bastão de vidro. Em seguida, a mistura foi colocada em estufa de secagem a 110°C por um período de 16 horas. Posteriormente, houve a transferência do material para uma mufla (marca: Quimis; modelo Q318M21), aquecida a 500°C, permanecendo durante 1 hora nesta temperatura.

Ao atingir a temperatura ambiente o carvão foi lavado por imersão em uma solução de bicarbonato de sódio 1% (NaHCO₃; marca: VETEC), seguido da lavagem com água destilada, de modo que o filtrado atingisse pH 6, no intuito de remover o ácido residual presente. Ao final do processo, o carvão ativado de sabugo de milho foi colocado novamente em uma estufa de secagem por 1 hora a 60°C, seguindo então para a classificação granulométrica na faixa de 0,2-1,0 mm, com o auxílio de peneiras da série Tyler, sendo ao final chamado de CASM, apresentando rendimento médio de produção igual a 55%.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

Para compreender as modificações na estrutura da biomassa após a ativação química, indicando os fatores que favorecem a adsorção, foi realizada a caracterização do adsorvente em laboratório. O carvão ativado e seu precursor foram caracterizados pelas técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), no Laboratório de Combustíveis, e adsorção/dessorção de N₂, no Laboratório de Microrreatores Aplicados a Indústria Química, bem como pelos métodos de pH do ponto de carga zero e titulação de Boehm, feitos no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade. Todos os laboratórios citados fazem parte da Universidade Federal de Pernambuco.

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Visando identificar os grupos funcionais presentes na superfície dos materiais, que favoreçam a adsorção de íons metálicos, espectros antes e após a adsorção foram obtidos a partir de um espectrofotômetro (marca: BRUKER; modelo: VERTEX 70), utilizando a

técnica de reflexão total atenuada (ATR), com dados coletados na região com número de onda entre 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} .

3.3.2 Adsorção/dessorção de nitrogênio

Foi realizada a adsorção/dessorção de nitrogênio para a determinação da área superficial específica, através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), e do volume e diâmetro dos poros dos adsorventes, pelo método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). O processo de adsorção de N_2 ocorreu a $77 \pm 5\text{ K}$ em um equipamento Quantachrome (modelo NOVA-2000). Para remoção da umidade da superfície da amostra, foi realizado um pré-tratamento a 393 K sob vácuo (DEGASS) por 4 horas.

3.3.3 pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) determina a carga superficial do adsorvente em função do pH inicial da solução. Deste modo, para sua determinação, foi adicionado $0,1\text{ g}$ do adsorvente e do material *in natura*, separadamente, em água destilada, com variação do pH entre 2 e 10, sendo o ajuste do pH feito com o uso de soluções de ácido clorídrico ($\text{HCl } 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($\text{NaOH } 0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e auxílio de um pHmetro (marca: QUIMIS; modelo: Q400AS).

As soluções foram agitadas por um período de 24 horas a uma velocidade constante de 300 rpm em mesa agitadora (marca: IKA modelo: KS130) e, em seguida, filtradas utilizando papel de filtro faixa azul (marca: J.Prolab), para medição do pH_{final} . Ao fim, um gráfico da variação do pH em função do pH inicial da solução foi construído, sendo o valor do pH_{pcz} aquele que intercepta o eixo do $\text{pH}_{\text{inicial}}$, conforme Pezoti *et al.* (2016).

3.3.4 Titulação de Boehm

Foram preparadas soluções $0,1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de HCl (marca: Química Moderna), NaOH (marca: Química Moderna), Na_2CO_3 (marca: Nuclear) e NaHCO_3 (marca: VETEC). Após o preparo das soluções, foram pesados $0,5\text{ g}$ do CASM e de seu precursor, em frasco Erlenmeyer de 250 mL , seguido da adição de 50 mL de cada solução preparada, separadamente. Vale ressaltar que esta etapa foi feita em duplicata.

As soluções foram colocadas sob agitação constante de 200 rpm durante 24 h em mesa agitadora (marca: IKA modelo: KS130), seguido de filtração com o uso de papel de filtro faixa azul. Após a filtração, foram tomadas alíquotas de 10 mL (em triplicata) de cada filtrado para realização de titulação reversa, utilizando como titulantes soluções padrão de HCl e NaOH 0,1 mol·L⁻¹, adaptado de Li *et al.* (2017). Ensaio em branco (solução sem o adsorvente) também foram feitos com base no mesmo procedimento descrito.

Por fim, visto que o HCl neutraliza os grupos alcalinos, NaOH neutraliza ácidos orgânicos, Na₂CO₃ neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos e o NaHCO₃ neutraliza os grupos carboxílicos (Li *et al.*, 2017), os grupos funcionais foram calculados com base na Equação 9:

$$X_{\text{grupos}} = \frac{V_T \times N_B \times (V_B - V_{AM})}{V_{AL}} \quad (9)$$

sendo: V_T o volume do reagente colocado em agitação [mL]; N_B a concentração do titulante padronizado [mol·L⁻¹]; V_B o volume de titulante gasto nas amostras do branco [mL]; V_{AM} o volume de titulante gasto nas alíquotas do filtrado [mL]; V_{AL} volume das alíquotas tomadas do filtrado [mL].

3.4 PROCESSO ADSORTIVO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Com relação às características operacionais, foram utilizados como base os valores obtidos a partir dos experimentos realizados em banho finito em trabalhos prévios (ANEXO A). A montagem da coluna de leito fixo foi realizada conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Características da coluna de leito fixo com base nos ensaios em banho finito

PARÂMETROS	PROPRIEDADES
Adsorvente utilizado	Carvão de sabugo de milho ativado com H ₃ PO ₄
Diâmetro interno da coluna	0,45 cm
Altura do leito	30 cm
Volume a ser tratado	1350 mL
Material da coluna	Borossilicato

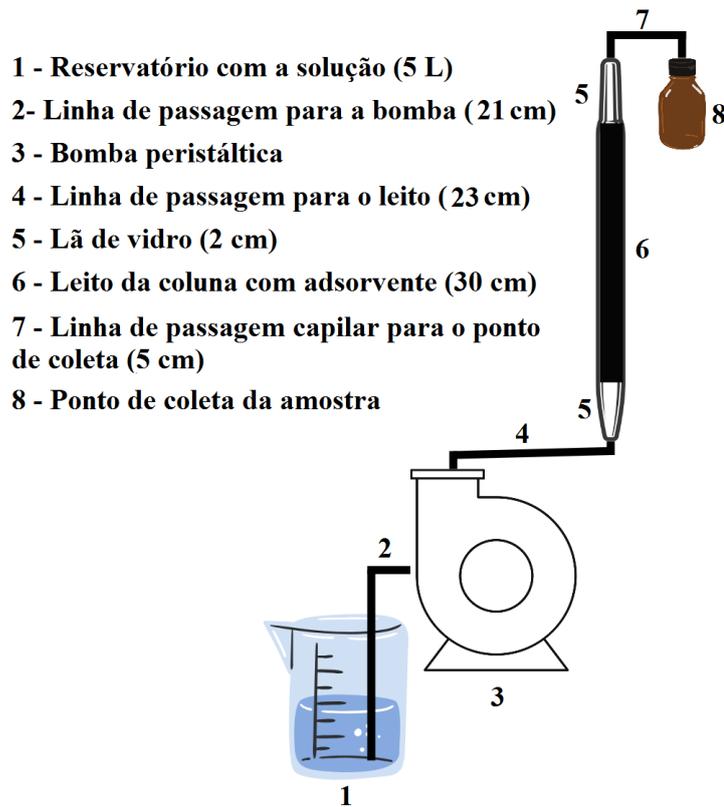
Fonte: A autora (2023)

Para montagem da coluna, as partes inferior e superior foram preenchidas com lã de vidro, de forma a obter um fluxo de entrada e saída uniforme, sendo o leito da coluna constituído do material adsorvente, neste caso o carvão ativado de sabugo de milho. O leito

foi compactado, a fim de minimizar a presença de espaços vazios, com base em trabalho desenvolvido por Dong e Lin (2017).

As amostras foram bombeadas através de um tubo Tygon com regulagem de vazão (marca: TYGON; diâmetro: 2,286 mm) acoplado a uma bomba peristáltica (marca: Gilson; modelo: MINIPULS 3) para entrada na coluna por meio de fluxo ascendente, sendo a coleta das amostras realizada no topo da coluna, conforme o esquema apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Esquema experimental da coluna de leito fixo



Fonte: A autora (2024)

Como base no esquema da Figura 4, para o estudo em processo contínuo, foram avaliados os efeitos da concentração inicial ($0,50$; $1,00$ e $1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), da vazão (4 ; 8 ; $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e da altura do leito na coluna de adsorção (10 ; 20 ; 30 cm), sob temperatura de $30 \pm 3^\circ\text{C}$. Para isto, serão considerados o tempo de ruptura (t_r) e saturação (t_s) quando $C_f/C_i = 0,05$ e $C_f/C_i = 0,95$, respectivamente, conforme Geankoplis (2003).

A coleta das amostras foi realizada nos tempos: 1 , 3 , 5 , 10 , 15 , 20 , 30 , 40 , 50 , 60 , 70 , 80 , 90 , 120 , 150 , 180 , 210 , 240 , 270 , 300 , 330 , 360 , 390 , 420 , 450 , 480 min (tempo ao menos 2 vezes superior ao tempo de equilíbrio do sistema monocomponente e 1,3 vezes superior ao do sistema bicomponente em banho finito). Por fim, de forma a verificar o comportamento do

processo adsorptivo em coluna de leito fixo, foram ajustados aos dados experimentais os modelos empíricos de Thomas (Equação 7) e Yoon-Nelson (Equação 8), apresentados no subitem 2.3.2.

Vale ressaltar que também foi realizado estudo em sistema bicomponente, sob concentração equimolar (1:1), a partir dos resultados obtidos para sistema monocomponente. Os tempos de ruptura, de saturação e as capacidades adsorptivas foram calculadas.

3.5 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Inicialmente foram feitos ensaios de adsorção em banho finito nas condições determinadas em trabalhos prévios (ANEXO A). Após o processo de adsorção, o carvão utilizado foi separado da suspensão por filtração em papel de faixa azul (marca: Química Moderna) e seco em estufa (marca: Splabor, modelo: SP-100A) a 60°C. Em seguida, os ensaios de dessorção, em sistema monocomponente, foram conduzidos utilizando como eluentes: HCl, NH₄OH e NaCl sob diferentes concentrações (0,05 e 0,1 mol·L⁻¹), com volume do eluente 5 vezes menor ao utilizado na adsorção. Após a definição do melhor eluente, novos ciclos de adsorção foram realizados em sistema de banho finito.

A eficiência de dessorção (%E) foi determinada através da Equação 10, de acordo com Ali (2014).

$$\%E = \frac{C_{fdes}}{(C_i - C_f)} \frac{V_{des}}{V} \frac{m_{ads}}{m_{des}} \quad (10)$$

sendo: C_{fdes} , a concentração final do íon metálico no eluente [mmol·L⁻¹], C_i e C_f , as concentrações inicial e final do íon metálico na adsorção [mmol·L⁻¹], V_{des} e V , o volume de eluente utilizado na dessorção e o volume da solução utilizado na adsorção [mL], m_{ads} e m_{des} , a massa do adsorvente na adsorção e a massa de adsorvente na dessorção [g].

Definidas as condições da recuperação do adsorvente em banho finito, três ciclos de adsorção/dessorção foram realizados para o sistema de leito fixo no intuito de avaliar o desempenho do adsorvente em ciclos sucessivos. Os ciclos de adsorção foram conduzidos nas condições experimentais definidas nos estudos anteriores, sendo para os ciclos de dessorção, utilizado o eluente selecionado no estudo em banho finito, mantendo-se a relação massa de adsorvente/volume de solução do banho finito.

3.6 COMPARATIVO COM CARVÃO COMERCIAL

Com o objetivo de avaliar o potencial uso do CASM, foi feita a análise comparativa com dois carvões ativados comerciais indicados para remoção de íons metálicos de meios aquosos: CC1 (marca: Boyu) e CC2 (marca: Carbon Clean). A especificação dos carvões comerciais encontra-se nos ANEXOS B e C, respectivamente. Para isto, foram realizados ensaios de adsorção em leito fixo, na melhor condição adotada nos estudos prévios, para remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistemas mono e bicomponente. Ao final, foram avaliados os valores da capacidade adsortiva e dos tempos de ruptura e saturação para cada um dos carvões ativados utilizados.

3.7 ANÁLISE DE CUSTO DE PRODUÇÃO DO ADSORVENTE

Para obtenção do custo de produção de 1 kg do CASM, foi verificada a quantidade de insumos necessários na obtenção do adsorvente, sendo os valores adotados com base em pesquisa de mercado para o mês de janeiro de 2024. Vale ressaltar que, para os gastos com eletricidade, foi utilizada a tarifa sem impostos considerada para estabelecimento comercial na categoria B3, com valores em vigência, junto aos valores em kWh calculados para os equipamentos dispostos no LEAQ, disposta no ANEXO D.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos para os estudos de caracterização do material adsorvente, assim como dos ensaios de adsorção e dessorção realizados em coluna de leito fixo para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , em sistemas monocomponente e bicomponente. Também estão presentes os resultados referentes ao comparativo dos dados obtidos para o carvão ativado de sabugo de milho (CASM) e carvão comercial na remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , junto à avaliação de custo de produção do CASM.

4.1 QUANTIFICAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para verificar o desempenho do método analítico na quantificação dos íons metálicos, foram usados os seguintes parâmetros: LD; LQ; linearidade (com base no coeficiente de correlação linear r); precisão (a partir da avaliação do CV e do desvio), conforme INMETRO (2020). Desta forma, os valores calculados para os parâmetros citados encontram-se expostos na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros das curvas analíticas para quantificação dos teores dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+}

Íon metálico	λ (nm)	LD ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	LQ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	R	Desvio	CV (%)
Cu^{2+}	218,0	0,003	0,012	0,9999	0,001	2,15
Ni^{2+}	341,5	0,005	0,016	0,9997	0,002	3,16

Fonte: A autora (2024)

Com base na Tabela 4, pode-se verificar que as curvas analíticas dos íons estudados apresentaram r superiores a 0,99 e CV inferiores a 5%, indicando um bom ajuste linear do método (Montgomery, 2012). Portanto, o método analítico avaliado é preciso e exato, apresentando resultados confiáveis, podendo ser utilizado na realização do trabalho (Harris, 2003).

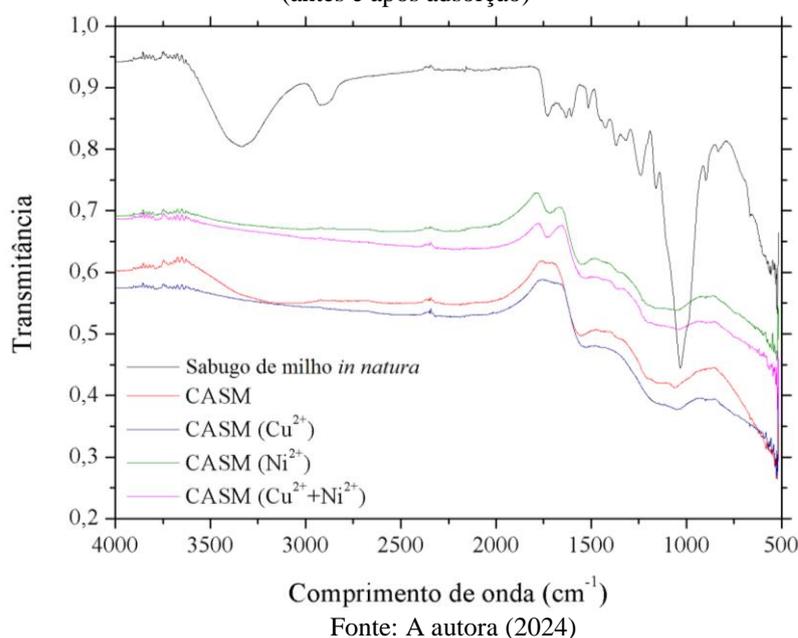
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O CASM e seu precursor foram caracterizados a partir de FTIR, adsorção/dessorção de nitrogênio, pH do ponto de carga zero e titulação de Boehm. As discussões acerca dos resultados obtidos estão expostas nos subitens a seguir.

4.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier é utilizada para identificar a presença de grupos funcionais na superfície do material adsorvente. Sendo assim, os espectros obtidos para o CASM (antes e após adsorção) e o sabugo de milho *in natura* encontram-se dispostos na Figura 5.

Figura 5 – Espectro de infravermelho por transformada de Fourier para o sabugo de milho *in natura* e o CASM (antes e após adsorção)



Analisando a Figura 5, é possível notar que o espectro de absorção, referente ao sabugo de milho *in natura*, apresenta uma banda entre 3000 e 3500 cm^{-1} que pode ser relacionada ao estiramento da ligação O-H de grupos alcoólicos e fenólicos, conforme Ihenacho *et al.* (2021). Além disto, uma banda próxima a 2900 cm^{-1} correspondente a vibração e estiramento de ligações C-H, de acordo com Jawad *et al.* (2020). Picos em 1738 e 1633 cm^{-1} estão associados a ligações C=O presentes em grupos carbonila, conforme observado por Duarte *et al.* (2019). A banda entre 1200 e 1032 cm^{-1} são referentes a ligações C-O de anéis heterocíclicos, conforme Ratan, Kaur e Adiraju (2018).

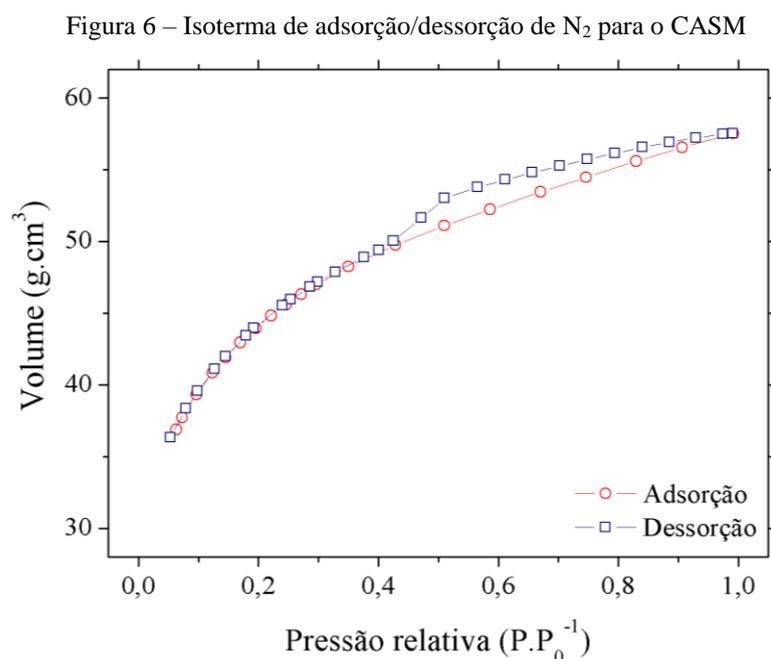
Após a ativação química, é possível verificar que bandas antes observadas no material precursor não estão pronunciadas no espectro do CASM, possivelmente relacionado à quebra de ligações devido a degradação térmica, segundo Mbarki *et al.* (2022). Para o espectro de absorção do CASM, a região entre 2000-1300 cm^{-1} indica a presença de ligações C=O e N-O,

associada a grupos ácidos, como é o caso da banda presente entre 1800 e 1600 cm^{-1} , relacionada a ligações C=O de grupos carboxílicos (Ammar *et al.*, 2021; Gama *et al.*, 2018).

No caso do CASM após a adsorção, foi notada diferença apenas nos espectros das amostras na presença dos íons Ni^{2+} em sistemas mono e bicomponente, com o aparecimento de duas bandas ao invés de uma banda única entre 1800 e 1600 cm^{-1} , possivelmente associada à adsorção deste íon metálico.

4.2.2 Adsorção/dessorção de nitrogênio

Informações acerca da área superficial, volume e diâmetro dos poros do adsorvente podem ser obtidas através da adsorção física de gases, como é o caso do N_2 , geralmente utilizado para caracterização de carvões (Mahamud; García, 2018). Desta forma, as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para o CASM estão dispostas na Figura 6.



De acordo com as classificações das isotermas de adsorção propostas por Thommes *et al.* (2015), baseadas nas delimitadas pela IUPAC, as isotermas observadas na Figura 6 são do tipo IV(a), associada a materiais mesoporosos (2-50 nm), com ocorrência de sobreposição das curvas, sendo observado histerese fechada do tipo H3. Resultado semelhante foi obtido por Jawad *et al.* (2020) na utilização de carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico, tendo o sabugo de milho como material precursor.

Os valores de área superficial, diâmetro e volume dos poros para o CASM e o sabugo de milho *in natura* estão representados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de área superficial, diâmetro médio e volume dos poros do CASM e do sabugo de milho *in natura*

Parâmetros	Sabugo de milho <i>in natura</i>	CASM
Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ¹	< 5	948
Diâmetro do poro (nm) ²	3,21	2,49
Volume dos poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,00005	0,59

¹ Langmuir ; ² Método BJH

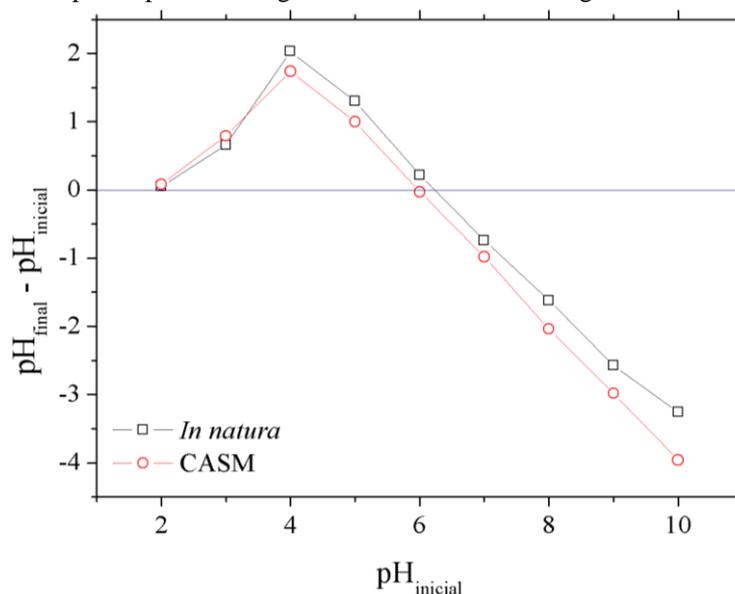
Fonte: A autora (2024)

Analisando a Tabela 5 é observado um aumento significativo da área superficial e do volume do poro após a ativação ácida e diminuição de 22% no diâmetro do poro. O aumento da área superficial promove uma maior superfície de contato entre o adsorvente e a solução, o que tende a favorecer a adsorção. Segundo Mbarki *et al.* (2022), o aumento do volume dos poros e da área superficial do material pode ser atribuído à degradação térmica do material e à volatilização do ácido utilizado como agente ativador.

Além disso, nota-se que o diâmetro do poro obtido para o CASM está dentro da faixa de 2-50 nm, corroborando com a classificação de um material mesoporoso, conforme avaliado na Figura 6. Tendo como base que os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} apresentam, respectivamente, raios iônicos iguais a 0,069 e 0,072 nm (Mokokwe; Letshwenyo, 2022), ambos inferiores ao diâmetro do poro do adsorvente, verifica-se que as características estruturais do CASM favorecem a adsorção destes íons metálicos.

4.2.3 pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero (pH_{pcz}) se refere ao pH no qual a resultante das cargas é nula, indicando se a superfície tende a ser carregada positiva ou negativamente de acordo com a variação do pH da solução, uma vez que esta é afetada pela presença de íons H^+ e OH^- em solução (Iheanacho *et al.*, 2023). Deste modo, foi construído o gráfico do $\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$ em função do pH inicial da solução, apresentado na Figura 7.

Figura 7 – pH do ponto de carga zero do CASM e do sabugo de milho *in natura*

Fonte: A autora (2024)

Como pode ser observado na Figura 7, o pH_{pcz} obtido para o CASM e seu precursor foram de, respectivamente, 6,0 e 6,2. Deste modo, verifica-se que, após a ativação química, não foi verificada mudança significativa no valor do pH_{pcz} . Isto se deve ao fato de que, após a ativação ácida, foi realizada a lavagem do carvão ativado com bicarbonato de sódio até que fosse atingido pH 6, para remoção do ácido residual. Este comportamento também foi observado por Santos *et al.* (2022), que utilizaram bicarbonato de sódio na remoção do ácido residual do adsorvente (carvão de casca de amendoim ativado quimicamente com H_3PO_4).

Vale ressaltar que, embora o material esteja carregado positivamente no pH das soluções de trabalho (pH 4 para monocomponente e pH 3 para bicomponente definidos previamente em estudos em banho finito com base no valor da capacidade adsortiva), os resultados observados para outras caracterizações (FTIR e adsorção/dessorção de N_2) indicam as mudanças ocorridas na estrutura do adsorvente após a ativação, como o caso do aumento de grupos ácidos e da área superficial, fatores estes que favorecem a adsorção.

Os resultados encontrados para o pH_{pcz} estão semelhantes a trabalhos da literatura, como é o caso de El-Sayed, Yehia e Assad (2014), que obtiveram um pH_{pcz} igual a 5,7 para o carvão ativado quimicamente com H_3PO_4 , preparado a partir de sabugo de milho, com relação massa do material/volume de ácido de 1:2. Em relação ao precursor, Melese *et al.* (2021) utilizaram sabugo de milho cru como adsorvente, encontrando um pH_{pcz} igual a 7,0.

4.2.4 Titulação de Boehm

Os grupos oxigenados presentes na superfície do adsorvente podem ser quantificados pela titulação de Boehm, por meio da neutralização seletiva de grupos ácidos e básicos (Ren *et al.*, 2019). Os resultados da quantificação dos grupos funcionais foram obtidos através da Equação 9 (Item 3.3.4). Os valores expressos na Tabela 6 são médias das triplicatas.

Tabela 6 – Quantificação dos grupos ácidos e básicos presentes na superfície do CASM e do sabugo de milho *in natura* pela titulação de Boehm

Material	Grupos ácidos (mmol·g ⁻¹)			Grupos básicos (mmol·g ⁻¹)
	Carboxílicos	Fenólicos	Lactônicos	
Sabugo de milho <i>in natura</i>	1,36 ± 0,03	1,18 ± 0,05	1,25 ± 0,04	0,05 ± 0,02
CASM	2,93 ± 0,01	1,64 ± 0,08	2,31 ± 0,01	0,08 ± 0,04

Fonte: A autora (2024)

Pode ser verificado na Tabela 6, o aumento de grupos ácidos na superfície do adsorvente após a ativação com ácido fosfórico, corroborando com os resultados obtidos para o FTIR, discutidos no item 4.2.1. Ainda na Tabela 6, é possível observar que, para o CASM, há uma maior quantidade de grupos ácidos do que grupos básicos, fator este que tende a favorecer a adsorção de íons metálicos.

Os grupos carboxílicos e lactônicos representam a maior fração dos grupos ácidos, fato este também observado por Mbarki *et al.* (2022) em seu trabalho utilizando carvão ativado preparado a partir das fibras de estigma do milho e ativado quimicamente com H₃PO₄.

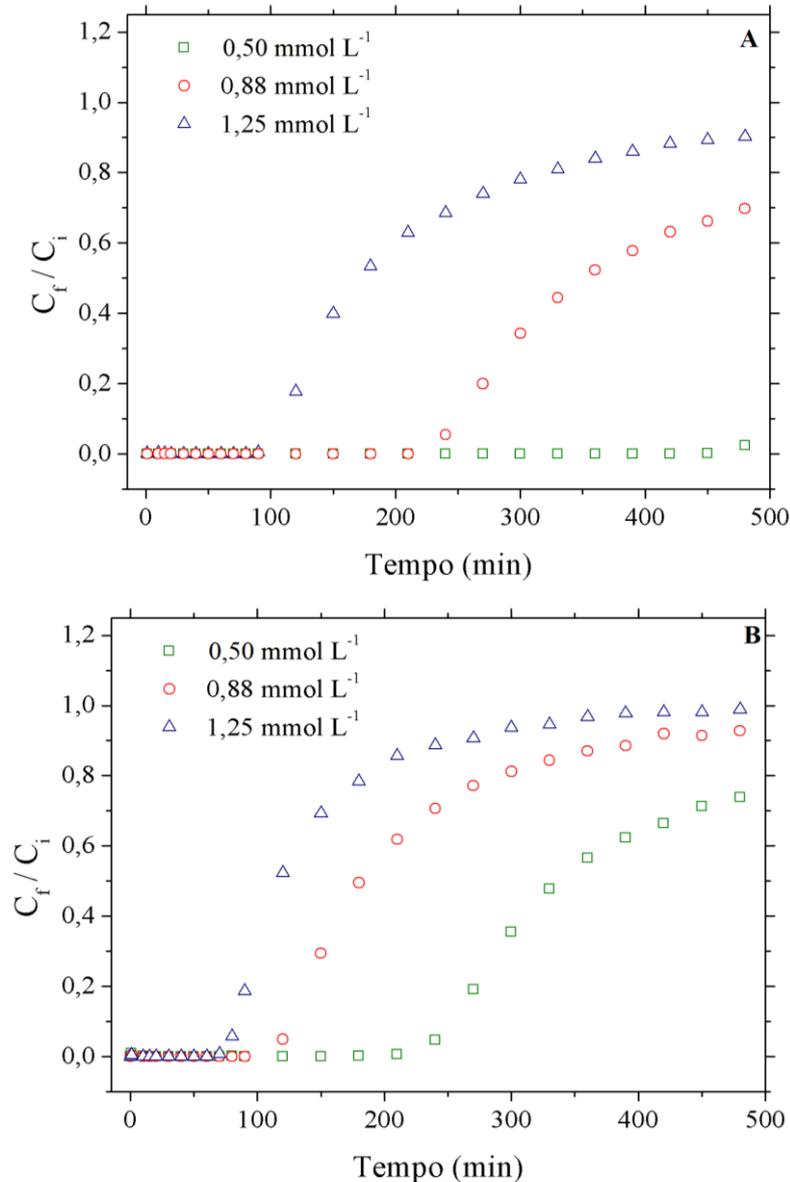
4.3 PROCESSO ADSORTIVO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Para avaliação do processo adsortivo em coluna de leito fixo em sistema monocomponente, foram analisados três parâmetros: concentração inicial da solução, vazão e altura do leito. A partir dos ensaios em sistema monocomponente, foi definida a melhor condição a ser adotada para os estudos em sistema bicomponente e de regeneração do adsorvente. Vale ressaltar que as condições operacionais definidas para os ensaios em leito fixo utilizaram como base os resultados obtidos em trabalhos prévios, na remoção dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ com o CASM, em ensaios de banho finito conforme Campos *et al.* (2020) (ANEXO A).

4.3.1 Avaliação do efeito da concentração inicial

Para avaliar o efeito da concentração inicial da solução, em sistema monocomponente foram utilizadas três diferentes concentrações (0,50; 0,88; 1,25 mmol·L⁻¹), sob vazão constante de 4 mL·min⁻¹ com altura do leito equivalente a 30 cm (2,7 g do CASM). As curvas de ruptura para os íons Cu²⁺ e Ni²⁺ encontram-se dispostos na Figura 8.

Figura 8 – Efeito da concentração inicial da solução para os íons Cu²⁺ (A) e Ni²⁺ (B), em sistema monocomponente. Condições: $Q = 4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $H_t = 30 \text{ cm}$; $m_s = 2,7 \text{ g}$; $t = 480 \text{ min}$; $V_e = 1920 \text{ mL}$



Fonte: A autora (2024)

Pode ser observado na Figura 8, um deslocamento dos tempos de ruptura para a esquerda, indicando que o aumento da concentração das soluções resultou em menores t_r .

Também é possível verificar que as curvas de ruptura, para ambos os íons metálicos, apresentam um formato mais aberto e menos íngreme, o que indica uma maior resistência à transferência de massa.

Com base na Figura 8A, é possível observar que, para o íon Cu^{2+} , não foi atingida a saturação do leito ($C_f/C_i = 0,95$) em nenhuma das três concentrações estudadas e que, para a solução $0,50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ também não pôde ser observado o comportamento quanto ao tempo de ruptura t_r ($C_f/C_i = 0,05$), mostrando que o material foi capaz de remover 100% dos íons em solução, durante um período de 480 min. A diferença entre o comportamento do Cu^{2+} e o Ni^{2+} nas curvas de menor concentração, podem ser associadas ao Ni^{2+} apresentar raio iônico superior ao Cu^{2+} .

Pode ser observado ainda na Figura 8B que não foi alcançado o t_s na adsorção do Ni^{2+} para as concentrações $0,50$ e $0,88 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. Contudo, foi possível notar os t_r para as três curvas. Sendo assim, a partir dos dados apresentados na Figura 8, quando possível, foram obtidos os valores de t_r , t_s , q_t e ZTM, que estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de t_r , t_s , q_t e ZTM para o estudo de efeito da concentração inicial dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistema monocomponente

Íon metálico	C_i ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	t_r (min)	t_s (min)	q_t ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	ZTM (cm)
Cu^{2+}	0,50	-	-	-	-
	0,88	240	-	-	-
	1,25	100	-	-	-
Ni^{2+}	0,50	240	-	-	-
	0,88	120	-	-	-
	1,25	80	330	0,275	13,39

Fonte: A autora (2024)

Analisando a Tabela 7, verifica-se que apenas foi possível calcular a capacidade adsorptiva para o íon Ni^{2+} na concentração de $1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, por ter sido a única curva de ruptura a atingir a saturação ($C_f/C_i = 0,95$) durante o tempo estudado. Desta forma, a concentração de $1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ foi selecionada para os estudos seguintes.

O comportamento observado para as demais concentrações pode ser justificado pela elevada quantidade de sítios ativos disponíveis a serem ocupados pelo adsorvato, o que faz com que, para concentrações mais baixas, seja necessário um maior tempo para atingir a saturação. Contudo, segundo Patel (2019), o aumento da concentração resulta em uma maior força motriz para sobrepor a resistência à transferência de massa no filme líquido, além de existir uma maior quantidade de espécies químicas em solução, o que faz com que estes sítios sejam ocupados mais rapidamente, resultando em um menor t_r .

Os dados experimentais foram aplicados aos modelos empíricos de Thomas (Equação 7, Item 2.3.2) e de Yoon-Nelson (Equação 8, Item 2.3.2), estando os ajustes dispostos no APÊNDICE A e os valores dos parâmetros obtidos para os modelos expressos na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson obtidos para a avaliação do efeito da concentração inicial

Íon metálico	C_i (mmol·L ⁻¹)	Modelo de Thomas			
		k_T (mL·mmol ⁻¹ ·min ⁻¹)	q_0 (mmol·g ⁻¹)	R ²	χ^2
Cu ²⁺	0,50	168 ± 1	0,388 ± 0,002	0,999	0,001
	0,88	15 ± 1	0,490 ± 0,009	0,958	0,003
	1,25	14 ± 1	0,37 ± 0,02	0,954	0,007
Ni ²⁺	0,50	29 ± 2	0,269 ± 0,004	0,964	0,003
	0,88	24 ± 2	0,264 ± 0,008	0,973	0,004
	1,25	30 ± 3	0,243 ± 0,007	0,983	0,003
Íon metálico	C_i (mmol·L ⁻¹)	Modelo de Yoon-Nelson			
		k_{YN} (min ⁻¹)	t_{YN} (min)	R ²	χ^2
Cu ²⁺	0,50	*	*	*	*
	0,88	*	*	*	*
	1,25	*	*	*	*
Ni ²⁺	0,50	*	*	*	*
	0,88	0,021 ± 0,002	202 ± 6	0,973	0,004
	1,25	0,038 ± 0,004	131 ± 4	0,983	0,003

*Modelo não convergiu

Fonte: A autora (2024)

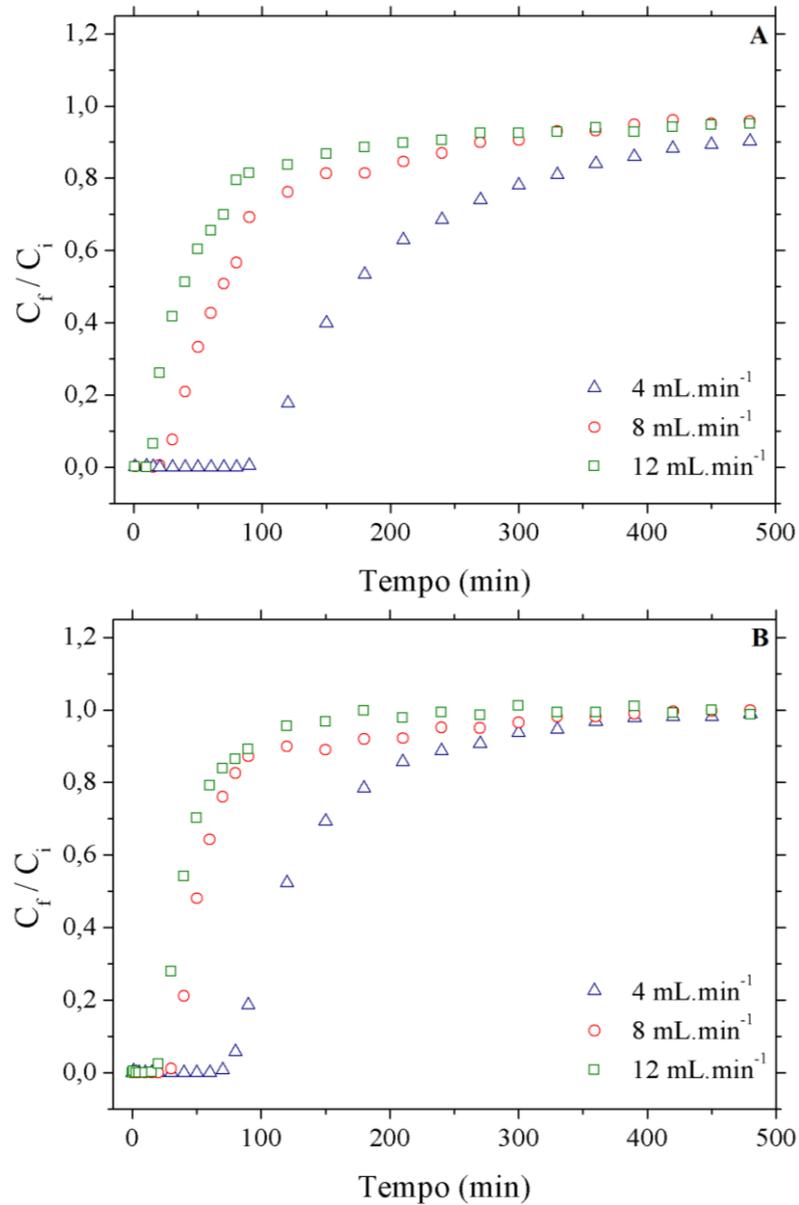
Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que, dentre os dois modelos estudados, para o íon Cu²⁺ apenas o modelo de Thomas apresentou um bom ajuste (R² > 0,90). Além disso, não foi possível realizar o cálculo de q_t para nenhuma das três concentrações avaliadas, tornando inviável realizar o comparativo das capacidades adsorptivas experimentais e calculadas.

Para o íon Ni²⁺, ainda na Tabela 8, verifica-se que ambos os modelos convergiram para a maior concentração estudada, apresentando um bom ajuste aos dados experimentais. Para o modelo de Thomas, verifica-se que foi apresentada capacidade adsorptiva próxima ao q_t , com diferença de 11,6%. Para o modelo de Yoon-Nelson, t_{YN} ($C_f / C_i = 0,50$) apresentou valores superiores aos obtidos experimentalmente (Figura 8), com diferença de 12% para $C_i = 0,88$ mmol·L⁻¹ e de 9% para $C_i = 1,25$ mmol·L⁻¹. Vale ressaltar que não foram encontrados na literatura resultados que pudessem ser comparados com os obtidos neste trabalho.

4.3.2 Avaliação do efeito da vazão

Para o estudo do efeito da vazão (4; 8; 12 mL·min⁻¹) no sistema em coluna de leito fixo foram realizados ensaios com concentração inicial dos íons metálicos igual a 1,25 mmol·L⁻¹ e altura do leito de 30 cm (2,7 g do CASM). As curvas de ruptura obtidas estão apresentadas na Figura 9.

Figura 9 – Efeito da vazão da solução para os íons Cu²⁺ (A) e Ni²⁺ (B), em sistema monocomponente. Condições: $C_i = 1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $H_t = 30 \text{ cm}$; $m_s = 2,7 \text{ g}$; $t = 480 \text{ min}$



Fonte: A autora (2024)

Como pode ser constatado na Figura 9, ocorre o deslocamento para a esquerda do t_r e t_s com o aumento da vazão. Além disto, verifica-se um comportamento mais íngreme da curva de ruptura, indicando uma menor resistência à transferência de massa à medida que a vazão aumenta para ambos os íons metálicos. Ambos os efeitos foram maiores para a variação da vazão de 4 para 8 mL·min⁻¹. Tendo em vista os dados da Figura 9, foram obtidos os valores de t_r , t_s , q_t e ZTM, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores de t_r , t_s , q_t e ZTM para o estudo de efeito da vazão para os íons Cu²⁺ e Ni²⁺ em sistema monocomponente

Íon metálico	Q (mL·min ⁻¹)	t_r (min)	t_s (min)	q_t (mmol·g ⁻¹)	ZTM (cm)	V_e (mL)
Cu ²⁺	4	100	-	-	-	1920
	8	30	420	0,393	21,75	3840
	12	15	480	0,444	24,71	5760
Ni ²⁺	4	80	330	0,275	13,39	1920
	8	30	240	0,279	17,18	3840
	12	20	120	0,291	17,40	5760

Fonte: A autora (2024)

De acordo com a Tabela 9, é possível notar que o aumento da vazão resultou em maiores valores de q_t para o íon Cu²⁺ com aumento percentual de 13%. Para o Ni²⁺, os valores foram semelhantes com um aumento em torno 5,5%. Além disto, o aumento da vazão permitiu tratar um maior volume de efluente.

Estes resultados foram observados uma vez que o aumento da vazão faz com que uma maior quantidade do soluto fique em contato com adsorvente em um menor intervalo de tempo, resultando em uma rápida ocupação dos sítios ativos do adsorvente, representado pela diminuição do t_r e t_s (Patel, 2020).

Ainda na Tabela 9, é possível verificar a ocorrência de maiores valores da ZTM à medida que há o aumento da vazão, assim como observado para q_t , indicando que mesmo com uma maior resistência à transferência de massa, o adsorvente conseguiu remover os íons metálicos da solução. Resultado semelhante foi observado por Gupta e Jain (2021), na remoção do íon Ni²⁺ de solução aquosa a partir do uso da folha da *A.barbadensis Miller* em pó modificada.

Vale ressaltar que, apesar da maior vazão (12 mL·min⁻¹) apresentar o maior valor de q_t , foi definido utilizar a vazão de 8 mL·min⁻¹ para os estudos seguintes, no intuito de conseguir visualizar o tempo de ruptura no estudo bicomponente.

Quanto à aplicação dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson, os ajustes aos dados experimentais estão dispostos no APENDICE B, com valores dos parâmetros de cada modelo expressos na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson obtidos para o estudo do efeito da vazão

Íon metálico	Q (mL·min ⁻¹)	Modelo de Thomas			
		k_T (mL·mmol ⁻¹ ·min ⁻¹)	q_0 (mmol·g ⁻¹)	R ²	χ^2
Cu ²⁺	4	14 ± 1	0,37 ± 0,02	0,954	0,007
	8	34 ± 5	0,27 ± 0,01	0,954	0,007
	12	37 ± 5	0,26 ± 0,02	0,919	0,008
Ni ²⁺	4	30 ± 3	0,24 ± 0,01	0,983	0,003
	8	68 ± 7	0,20 ± 0,01	0,984	0,003
	12	73 ± 7	0,23 ± 0,01	0,986	0,003
Íon metálico	Q (mL·min ⁻¹)	Modelo de Yoon-Nelson			
		k_{YN} (min ⁻¹)	t_{YN} (min)	R ²	χ^2
Cu ²⁺	4	*	*	*	*
	8	0,042 ± 0,006	74 ± 4	0,954	0,007
	12	0,046 ± 0,007	47 ± 3	0,919	0,008
Ni ²⁺	4	0,038 ± 0,004	131 ± 4	0,983	0,003
	8	0,085 ± 0,009	55 ± 1	0,984	0,003
	12	0,092 ± 0,009	42 ± 1	0,986	0,003

*Modelo não convergiu

Fonte: A autora (2024)

Como pode ser visto na Tabela 10, o modelo de Thomas apresentou tanto valores quanto comportamentos diferentes, de q_0 em relação ao q_t (Tabela 9), para ambos os íons metálicos. Apesar disto, apresentou R² e χ^2 com valores que indicam um bom ajuste aos dados. Ainda na Tabela 10, pode ser observado que ocorre o aumento de k_T com o aumento da vazão, indicando possivelmente que há uma diminuição da resistência à transferência de massa. Segundo Omitola *et al.* (2022), um bom ajuste do modelo de Thomas indica que a difusão interna e externa não são etapas limitantes do processo.

Para o modelo de Yoon-Nelson, os valores preditos para o t_{YN} foram maiores do que os obtidos experimentalmente (Figura 9). Para o íon Cu²⁺, houve um aumento de 17% para a vazão 12 mL·min⁻¹ e de 6% para 8 mL·min⁻¹, estando no segundo caso dentro do desvio calculado. Já para o íon Ni²⁺, os aumentos para as vazões de 4, 8 e 12 mL·min⁻¹ foram de 9%, 10% e 5% respectivamente.

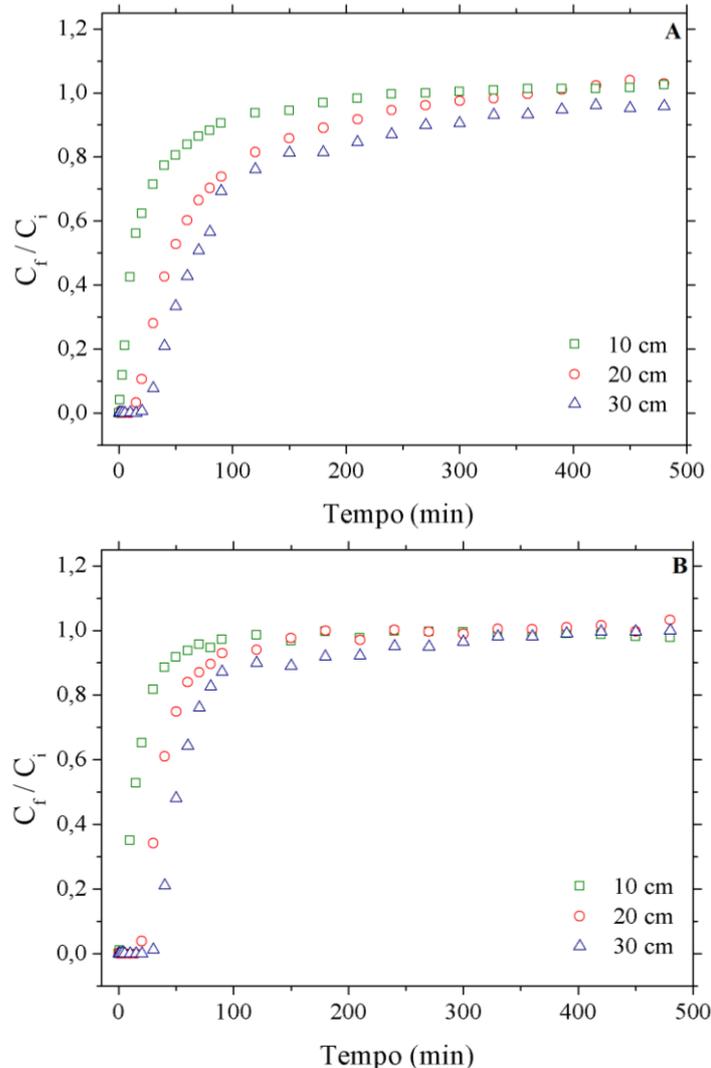
Contudo, o aumento da vazão resultou na diminuição do t_{YN} , corroborando com os efeitos observados na Tabela 9 para ambos os íons metálicos. O bom ajuste simultaneamente

aos modelos de Thomas e Yoon-Nelson é esperado uma vez que são modelos matematicamente similares, que não consideram a difusão intrapartícula. Os valores de R^2 e χ_v^2 , assim como a sobreposição das curvas após o ajuste para os modelos são aspectos que corroboram com a afirmativa.

4.3.3 Avaliação do efeito da altura do leito

Com relação ao efeito da altura do leito (10 cm - 0,9 g; 20 cm - 1,8 g; 30 cm - 2,7 g), os ensaios foram realizados na vazão de $8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial da solução de $1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. As curvas de ruptura obtidas para o sistema monocomponente estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10 – Efeito da altura do leito para os íons Cu^{2+} (A) e Ni^{2+} (B), em sistema monocomponente. Condições: $C_i = 1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q = 8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $t = 480 \text{ min}$; $V_e = 3840 \text{ mL}$



Pode ser observado na Figura 10 que, à medida que altura do leito diminui, ou seja, com a redução da massa do adsorvente, ocorre um deslocamento para esquerda dos valores do t_r . Este comportamento indica a ocorrência da maior transferência de massa em um curto período de tempo. Para menores alturas do leito, a ZTM assume uma maior inclinação, ocorrendo uma menor resistência à transferência de massa. Com base nos dados das curvas de ruptura para a altura do leito foram obtidos os valores de t_r , t_s , q_t e ZTM, que se encontram expressos na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de t_r , t_s , q_t e ZTM para o estudo de efeito da altura do leito para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistema monocomponente

Íon metálico	H_t (cm)	t_r (min)	t_s (min)	q_t (mmol·g ⁻¹)	ZTM (cm)
Cu^{2+}	10	1	150	0,346	9,68
	20	15	240	0,395	15,95
	30	30	420	0,393	21,75
Ni^{2+}	10	5	70	0,289	7,61
	20	20	120	0,240	10,94
	30	30	240	0,279	17,18

Fonte: A autora (2024)

De acordo com a Tabela 11, nota-se que os t_r e t_s das curvas crescem com o aumento da altura do leito. Isto se deve ao fato de que, o aumento no leito resulta no uso de uma maior massa de adsorvente, tendo por consequência uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis a serem preenchidos (Tejedor *et al.* 2023). Outro fator que pôde promover o aumento do t_s foi o tempo de contato entre o adsorvente e a solução, uma vez que o tempo de residência da solução na coluna é maior.

Ainda na Tabela 11, é possível verificar que conforme ocorre o aumento da altura do leito, a ZTM apresenta valores mais elevados, o que possibilita o tratamento de uma maior quantidade de solução. Resultado semelhante foi observado por Payel, Hashem e Hasan (2021), que utilizaram biocarvão derivado de lodo de curtume na adsorção de cromo em coluna de leito fixo.

Além disto, a Tabela 11 não indica uma relação proporcional entre os valores de q_t para as alturas estudadas em ambos os íons metálicos, resultando em valores relativamente próximos, diferindo do resultado esperado, uma vez que a m_s apresenta uma relação inversamente proporcional com q_t , conforme mostrado na Equação 4, indicando que o aumento do leito tenderia a diminuir a capacidade adsortiva do material. Contudo, este comportamento não foi observado para o CASM na adsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , o que resulta em um aspecto positivo no uso do adsorvente em questão.

Os modelos de Thomas e Yoon-Nelson foram ajustados aos dados experimentais, estando as modelagens para o estudo da altura do leito no APÊNDICE C. Os parâmetros obtidos para ambos os modelos estão dispostos na Tabela 12.

Tabela 12 – Parâmetros dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson obtidos para a avaliação do efeito da altura do leito

Íon metálico	H_t (cm)	Modelo de Thomas			
		k_T (mL·mmol ⁻¹ ·min ⁻¹)	q_0 (mmol·g ⁻¹)	R ²	χ^2
Cu ²⁺	10	65 ± 10	0,22 ± 0,02	0,930	0,007
	20	39 ± 4	0,31 ± 0,01	0,965	0,006
	30	34 ± 5	0,27 ± 0,01	0,954	0,007
Ni ²⁺	10	148 ± 19	0,178 ± 0,009	0,974	0,003
	20	85 ± 8	0,215 ± 0,006	0,987	0,002
	30	68 ± 7	0,204 ± 0,005	0,984	0,003
Íon metálico	H (cm)	Modelo de Yoon-Nelson			
		k_{YN} (min ⁻¹)	t_{YN} (min)	R ²	χ^2
Cu ²⁺	10	0,08 ± 0,01	19 ± 2	0,931	0,007
	20	0,048 ± 0,005	56 ± 3	0,965	0,006
	30	0,042 ± 0,006	74 ± 4	0,954	0,007
Ni ²⁺	10	0,18 ± 0,02	16 ± 1	0,974	0,003
	20	0,11 ± 0,01	39 ± 1	0,987	0,002
	30	0,085 ± 0,009	55 ± 1	0,984	0,003

Fonte: A autora (2024)

Na Tabela 12, é possível verificar que ambos os modelos tiveram bom ajuste aos dados para os íons Cu²⁺ e Ni²⁺, uma vez que apresentou R² > 0,90 e um baixo valor para χ^2 .

Pelo modelo de Thomas, é observado o mesmo comportamento quanto ao valor da capacidade adsorptiva, não havendo uma relação proporcional perceptível à medida que a altura do leito aumenta, além de que os valores preditos foram abaixo dos obtidos experimentalmente para ambos os íons metálicos, conforme indicado na Tabela 11.

Ainda na Tabela 12, para o modelo de Yoon-Nelson, os valores preditos para t_{YN} são superiores aos experimentais (Figura 10). Para o íon Cu²⁺, houve um aumento de 26%, 12% e 5% para as alturas do leito de 10, 20 e 30 cm, respectivamente. Com relação ao íon Ni²⁺, a variação percentual do tempo em que $C_f/C_i = 0,50$, para as alturas 20 e 30 cm, foi de, respectivamente, 11% e 6%, estando o valor experimental referente à altura do leito 10 cm dentro do desvio calculado. Desta forma, é possível constatar que, quando há o aumento de H_t , o tempo para que 50% do leito esteja saturado é prolongado, corroborando com o comportamento também observado experimentalmente (Figura 10).

A partir destes estudos, foi definida como condição operacional para os ensaios no sistema bicomponente: a coluna de maior altura (30 cm, 2,7 g), vazão intermediária (8 mL·min⁻¹) e maior concentração (1,25 mmol·L⁻¹). Com isto, foi realizado o comparativo dos valores de q_t encontrados na literatura com os resultados obtidos neste trabalho na adsorção dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺, utilizando um resíduo como precursor no preparo do adsorvente, estando os valores dispostos na Tabela 13.

Tabela 13 – Comparação dos valores obtidos neste trabalho com a literatura

Adsorvente	C_i (mmol·L ⁻¹)	m_s (g)	Q (mL·min ⁻¹)	V_e (mL)	q_t (mmol·g ⁻¹)	Referência
Cu²⁺						
Carvão ativado de lodo de esgoto	1,57	-	2	1020	0,380	Al-Mahbashi <i>et al.</i> (2022)
Carvão ativado de sabugo de milho	1,25	2,7	8	3840	0,393	Este trabalho
Ni²⁺						
Folha de <i>A. barbadensis</i> Miller em pó	0,34	3	10	4800	0,245	Gupta; Jain (2021)
Pellets de bagaço de cana	1,70	-	5	-	0,051	Kulkarni <i>et al.</i> (2022)
Carvão ativado comercial	0,85	4,7	2	480	0,026	Reske <i>et al.</i> (2020)
Carvão ativado de sabugo de milho	1,25	2,7	8	3840	0,279	Este trabalho

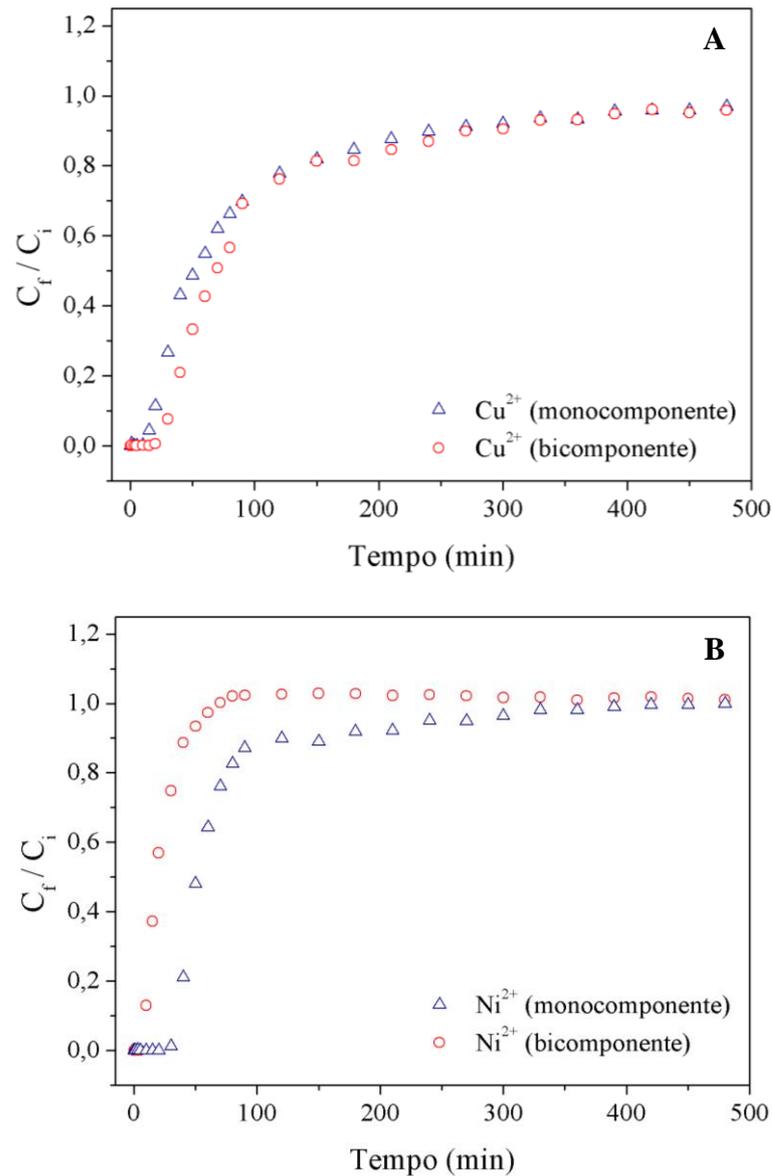
Com base na Tabela 13, é possível verificar que o CASM apresenta bons resultados quando comparado a outros trabalhos na remoção dos íons Cu²⁺ e Ni²⁺ de soluções aquosas. Além disto, vale ressaltar que a quantidade de trabalhos comparados deve-se ao fato de que a maior parte encontrada na literatura que atuam na remoção dos íons estudados tanto não fornecem informações sobre as condições operacionais da coluna quanto em sua maioria são utilizados adsorventes preparados a partir de biomassa com suporte, o que inviabiliza a comparação.

4.3.4 Estudo do sistema bicomponente

Tendo em vista que os metais em geral não se encontram de forma isolada em efluentes, podendo apresentar possível competição na ocupação dos sítios ativos do

adsorvente, foi realizado o estudo em sistema bicomponente para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} na condição definida previamente, sendo ao final realizada a comparação de q_t em ambos os sistemas para os íons metálicos. Desta forma, as curvas de ruptura encontradas para o sistema binário, sob concentração equimolar (1:1), estão dispostos na Figura 11.

Figura 11 – Curvas de ruptura referente aos íons Cu^{2+} (A) e Ni^{2+} (B), em sistema bicomponente, em coluna de leito fixo. Condições: $C_i = 1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q = 8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $H_t = 30 \text{ cm}$; $m_s = 2,7 \text{ g}$; $t = 480 \text{ min}$; $V_e = 3840 \text{ mL}$



Fonte: A autora (2024)

De acordo com as Figuras 11A e 11B, é possível notar para ambos os íons metálicos menores t_r e t_s , para o sistema bicomponente em comparação com o mono, indicando uma menor área sobre a curva, o que tende a um menor valor de q_t . Além disso, é verificada uma

menor inclinação da curva de ruptura referente ao Cu^{2+} em relação ao Ni^{2+} em sistema bicomponente, indicando uma maior resistência a transferência de massa.

Com relação à Figura 11B, é visto a diferença entre as curvas de ruptura nos sistemas mono e bicomponente para o íon Ni^{2+} onde, ao decorrer do processo, é observada uma liberação de íons Ni^{2+} , em sistema binário, superiores a concentração inicial da solução, sendo este comportamento comum em competição pela ocupação dos sítios ativos. Comportamento semelhante foi observado por Kleinubing *et al.* (2012) na remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , em sistema mono e bicomponente, utilizando *S.filipendula* como adsorvente. Como o objetivo de obter mais informações acerca das curvas de ruptura, os valores de t_r , t_s e q_t foram calculados e estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Valores de t_r , t_s e q_t para os estudos em sistema mono e bicomponente

Sistema	Íon metálico	t_r (min)	t_s (min)	q_t (mmol·g ⁻¹)
Monocomponente	Cu^{2+}	30	420	0,393
	Ni^{2+}	30	240	0,279
Bicomponente	Cu^{2+}	15	390	0,379
	Ni^{2+}	10	60	0,090

Fonte: A autora (2024)

Analisando a Tabela 14 é visto que a capacidade adsortiva do Cu^{2+} é superior à do Ni^{2+} , indicando uma maior afinidade com o adsorvente. Além disso, houve uma redução dos t_r , t_s e q_t para ambos os íons metálicos, indicando uma relação de antagonismo entre os íons na ocupação dos sítios ativos, corroborando com o comportamento observado em trabalhos prévios em ensaios de banho finito.

Ainda com base na Tabela 14, vê-se uma redução de 3,56% e 67,74% na capacidade adsortiva para íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, dos sistemas monocomponente para bicomponente. Este comportamento pode ser devido ao íon Ni^{2+} apresentar menor eletronegatividade ($1,91 < 2,00$), maior raio iônico ($0,72 \text{ \AA} > 0,69 \text{ \AA}$) e menor raio iônico hidratado ($4,04 \text{ \AA} < 4,19 \text{ \AA}$), em comparação aos íons Cu^{2+} , favorecendo a adsorção dos íons cobre. Comportamento semelhante foi observado por Mokokwe e Letshwenyo (2022), na remoção de íons Cu^{2+} , Fe^{2+} e Ni^{2+} de soluções aquosas em banho finito e coluna de leito fixo, utilizando resíduos de tijolos de barro como adsorvente.

4.4 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Para o estudo de regeneração do adsorvente, foram realizados ensaios em banho finito para definição do eluente para ser utilizado nos ensaios em leito fixo, com base no valor da eficiência de dessorção. A partir disto, ciclos de adsorção/dessorção foram feitos em coluna de leito fixo, em sistemas mono e bicomponente, no intuito de comparar os valores de capacidade adsortiva entre os ciclos, de forma a avaliar a capacidade regenerativa do CASM.

4.4.1 Dessorção em banho finito

Com o objetivo de avaliar a possibilidade de regeneração do CASM, para utilização do adsorvente em novos ciclos de adsorção, foi realizado o processo de dessorção. Para isto, foram realizados ensaios em banho finito em sistema monocomponente para o Cu^{2+} e Ni^{2+} , de forma a determinar qual o melhor eluente a ser utilizado nos estudos em leito fixo, a partir do valor da eficiência de dessorção (%E) (Equação 10, Item 3.5). Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 15.

Tabela 15 – Comparativo da eficiência de dessorção (%E) dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , em sistema monocomponente, para eluentes em diferentes concentrações

Cu^{2+}				
Eluentes	Remoção (%)	%E*	Remoção (%)	%E*
C_{eluente}	$0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		$0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	
NH ₄ OH	66,05%	0,00%	66,05%	0,00%
NaCl	66,05%	1,37%	66,05%	2,40%
HCl (1°Ciclo)	63,56%	52,62%	63,56%	60,96%
HCl (2°Ciclo)	47,35%	79,45%	49,73%	90,89%
Ni^{2+}				
Eluentes	Remoção (%)	%E*	Remoção (%)	%E*
NH ₄ OH	45,37%	0,00%	45,37%	0,00%
NaCl	44,80%	13,09%	44,80%	18,28%
HCl (1°Ciclo)	44,24%	69,79%	44,24%	72,55%
HCl (2°Ciclo)	37,47%	86,36%	33,34%	90,41%

*Volume de dessorção 5 vezes menor que o volume utilizado na adsorção

Fonte: A autora (2024)

Analisando a Tabela 15, é possível observar que o HCl apresentou melhor resultado entre os eluentes avaliados, visto que apresentou maior valor para a eficiência de dessorção para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , sendo então o eluente selecionado para ser utilizado no sistema em leito fixo. Para os estudos seguintes, foi utilizado o HCl $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, uma vez que, para as concentrações estudadas, o percentual de remoção no 2º ciclo de adsorção apresentou uma diferença inferior a 5% para ambos os íons metálicos, além gerar uma solução com menor quantidade de ácido residual e menor quantidade de íons H^+ para competir pelos sítios ativos do adsorvente.

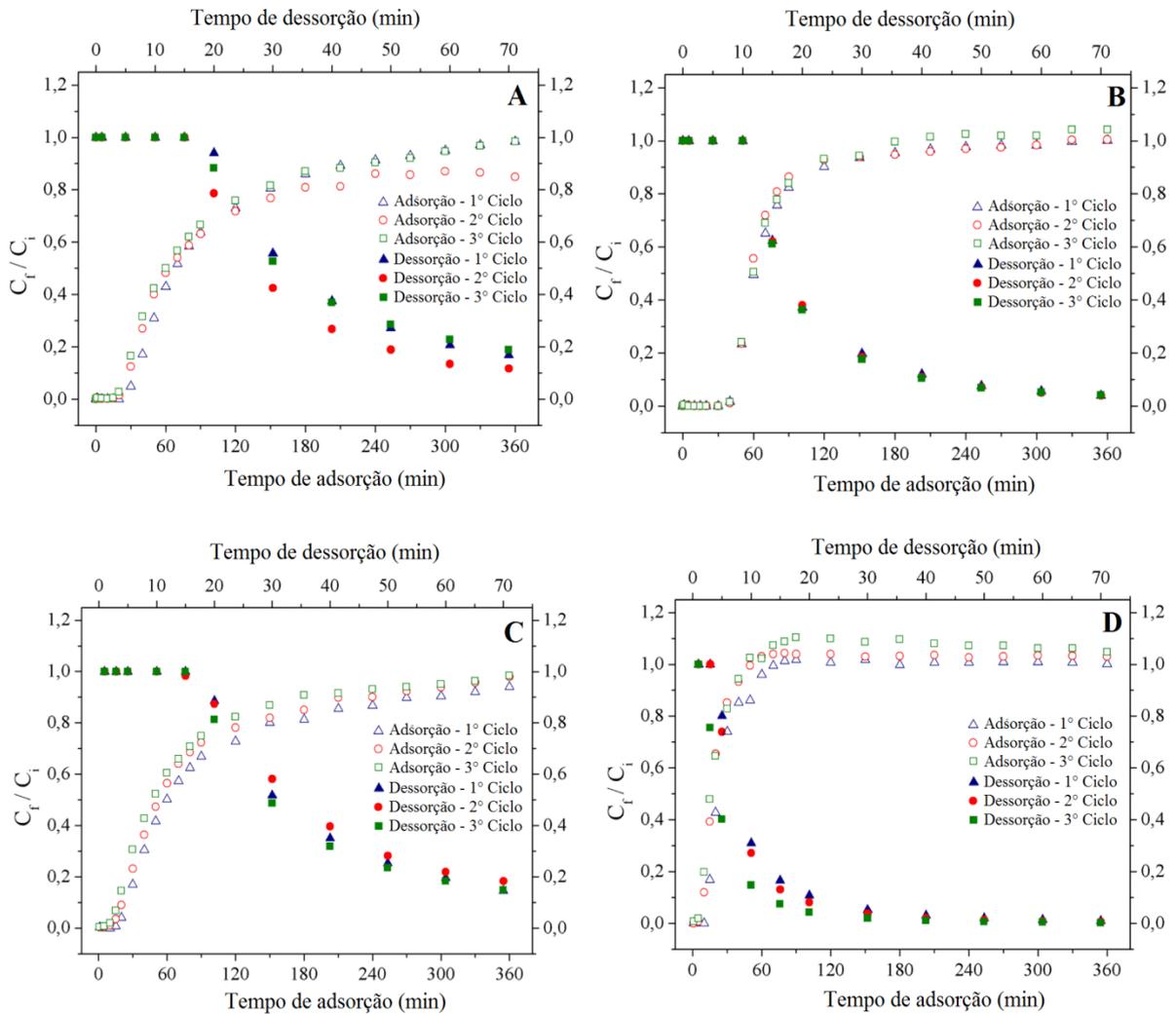
Ainda na Tabela 15, pode ser constatado que há uma diminuição na remoção dos íons metálicos em novos ciclos, pois ocorre a ocupação dos sítios ativos pelos íons H^+ que, por apresentar raio iônico inferior aos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , tem maior afinidade na ocupação dos sítios do adsorvente, dificultando a adsorção dos íons metálicos em novos ciclos (Miranda *et al.*, 2022). Apesar da diminuição do percentual de remoção, observa-se aumento da eficiência de dessorção de um ciclo para o outro. Isto ocorre devido à remoção de íons Cu^{2+} e Ni^{2+} do adsorvente, presentes no ciclo anterior.

Vale ressaltar que Alsawy *et al.* (2022) apontaram sobre a possível modificação da estrutura do adsorvente com o uso de ácidos como eluente, fator este que pode ocasionar a diminuição do percentual de remoção em novos ciclos de adsorção. Ainda segundo os autores, o uso de sais como eluentes tende a evitar este efeito na estrutura do adsorvente. Contudo, são observados menores percentuais de remoção, fato que foi constatado neste trabalho.

4.4.2 Dessorção em leito fixo

Foram realizados três ciclos de adsorção/dessorção para os sistemas mono e bicomponente, sendo os ciclos de adsorção realizados até 360 min (definido como tempo de equilíbrio do processo adsorptivo). Para a dessorção, o HCl $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ficou em contato com o sistema continuamente durante um período de 70 minutos, de forma a manter a relação massa de adsorvente/volume de solução utilizado no banho finito (volume 5 vezes menor que na adsorção). As curvas obtidas para os três ciclos encontram-se dispostas na Figura 12.

Figura 12 – Ciclos de adsorção/dessorção para os íons Cu^{2+} (A e C) e Ni^{2+} (B e D) em sistemas mono e bicomponente, respectivamente. Condições: $C_i = 1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q = 8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $m_s = 2,7\text{g}$, $H_t = 30 \text{ cm}$, $V_{ads} = 2880 \text{ mL}$, $V_{des} = 560 \text{ mL}$



Fonte: A autora (2024)

Com base na Figura 12A e 12C, verifica-se que durante a dessorção não houve a completa remoção dos íons Cu^{2+} dos sítios do adsorvente, fazendo com que parte dos sítios ativos estivessem ainda preenchidos nos ciclos seguintes, impactando diretamente na capacidade adsorptiva. Nas Figuras 12B e 12D, verifica-se a remoção quase que completa dos íons Ni^{2+} , ocorrendo a troca iônica com os íons H^+ de maneira mais efetiva em sistema bicomponente. Para observar o potencial de regeneração do adsorvente, foi realizado o cálculo de q_t para os casos estudados, estando os resultados dispostos na Tabela 16.

Tabela 16 – Capacidade adsortiva para cada ciclo de adsorção/dessorção para os íons Cu^{2+} Ni^{2+} em sistemas mono e bicomponente

q_t ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Monocomponente		Bicomponente	
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
1° Ciclo	0,388	0,257	0,359	0,093
2° Ciclo	0,431	0,255	0,320	0,067
3° Ciclo	0,358	0,232	0,263	0,059

Fonte: A autora (2024)

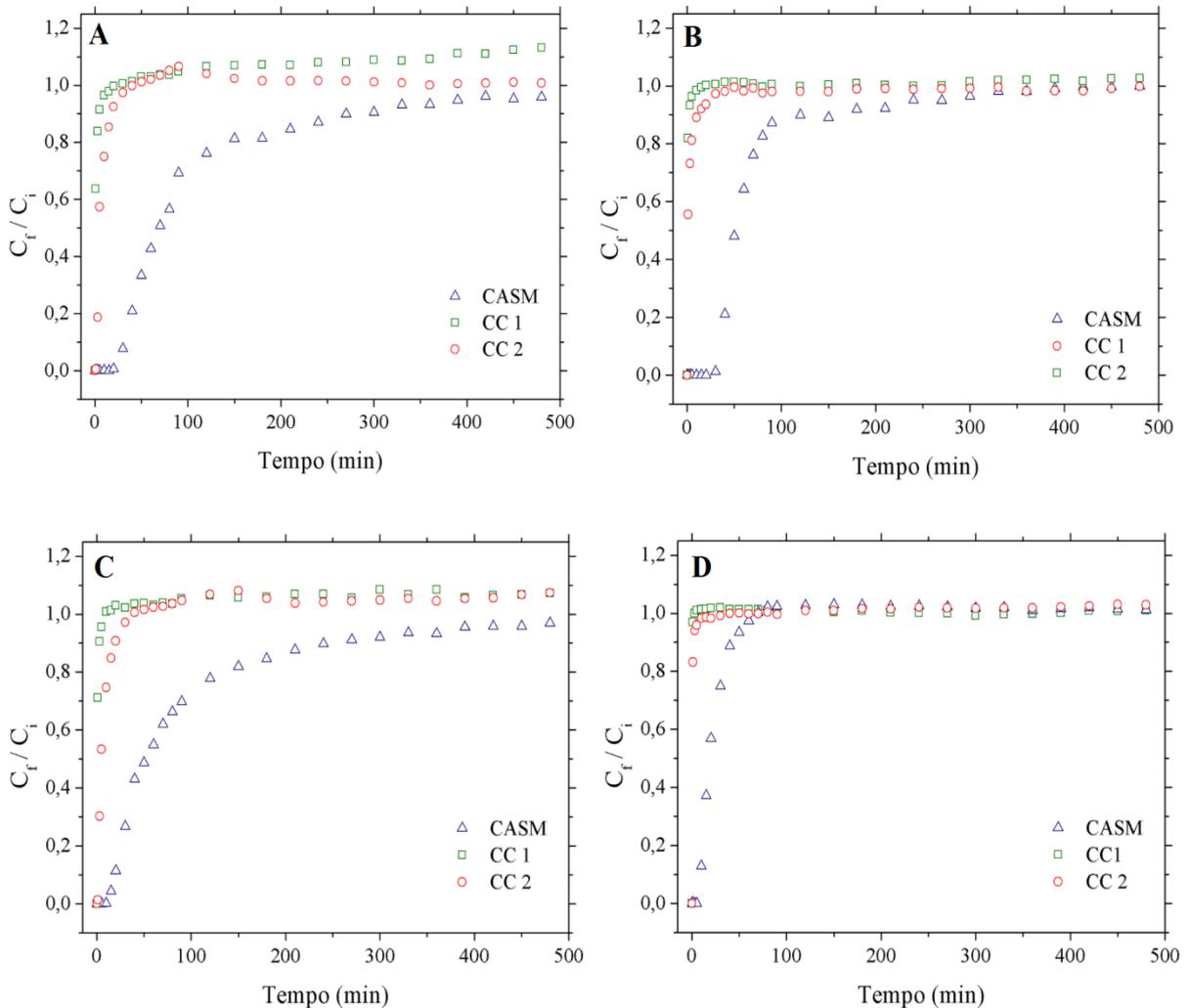
Os resultados apresentados na Tabela 16 indicam que, para o sistema monocomponente, ocorre uma diminuição de 7,73% e 9,73% da capacidade adsortiva para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, do primeiro para o terceiro ciclo. Para o sistema bicomponente, há a diminuição de 26,74% e 36,56% para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Com base nestes valores, é possível notar um maior efeito do uso do ácido como eluente para o sistema bicomponente.

Contudo, os resultados ainda assim indicam o potencial regenerativo do CASM como adsorvente em novos ciclos de adsorção, sendo válido ressaltar que foi utilizado um volume de eluente 5 vezes menor que o volume usado na adsorção, o que por sua vez possibilita estudos para reuso dos íons metálicos, gerando também um menor volume de efluente.

4.5 COMPARATIVO COM CARVÃO COMERCIAL

De forma a avaliar o potencial do CASM para uso na remoção de íons metálicos, foram realizados estudos para os sistemas mono e bicomponente em leito fixo para dois carvões comerciais, indicados para remoção de íons metálicos de meios aquosos, nas mesmas condições adotadas previamente, de forma a realizar um comparativo com produtos já consolidados no mercado, atestando a qualidade do CASM. As curvas obtidas estão dispostas na Figura 13.

Figura 13 – Curvas de ruptura dos carvões CASM, CC1 e CC2 na remoção dos íons Cu^{2+} (A e C) e Ni^{2+} (B e D) de soluções aquosas em sistemas mono e bicomponente, respectivamente. Condições: $C_i = 1,25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $Q = 8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $H_t = 30 \text{ cm}$; $m_s = 2,7\text{g}$; $t = 480 \text{ min}$; $V_e = 3840 \text{ mL}$



Fonte: A autora (2024)

Pode ser constatado pela Figura 13 que o CASM apresenta tanto t_r quanto t_s maiores em comparação aos carvões comerciais CC1 e CC2 em todos os casos estudados, indicando um maior área e consecutivamente, maior q_t . Nas Figuras 13A e 13C, é possível observar que ambos os carvões comerciais apresentaram valores de C_f/C_i superiores ao valor inicial, indicando a ocorrência de saída dos íons Cu^{2+} antes aderidos a superfície do adsorvente, mostrando que em maiores tempos pode ocorrer dessorção deste íon.

De forma a determinar o adsorvente que melhor atuou na remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , foram calculadas as capacidades adsorptivas nos sistemas mono e bicomponente para o CASM, CC1 e CC2. Sendo assim, os valores de q_t obtidos estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Capacidade adsortiva do CASM, CC1 e CC2 na remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} de soluções aquosas em sistemas mono e bicomponente

q_t ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Monocomponente		Bicomponente	
	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
CASM	0,393	0,279	0,379	0,090
CC1	0,007	0,004	0,005	0,002
CC2	0,029	0,036	0,029	0,005

Fonte: A autora (2024)

Os valores de q_t dispostos na Tabela 17 indicam que o CASM teve melhor desempenho na remoção dos íons metálicos, com q_t ao menos 10 vezes maior para o Cu^{2+} e 7 vezes maior para o Ni^{2+} . É importante salientar que, como não há informações detalhadas acerca dos métodos utilizados para a ativação para os carvões comerciais, assim como o material precursor no preparo do CC1, não é possível avaliar a influência destes fatores no processo adsortivo.

4.6 ANÁLISE DE CUSTO DE PRODUÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE

Visando a futura aplicação industrial do material em estudo, foi realizada a análise de custo de produção do CASM, uma vez que, segundo Slack, Brandon-Jones e Johnston (2018), a qualidade e custo são importantes para a produção.

Tendo em vista que foi realizada uma produção em escala laboratorial, a análise de custo de produção neste trabalho não levou em consideração o gasto de mão-de-obra, estando diretamente relacionado aos gastos com os insumos (consumíveis e eletricidade) na produção do carvão ativado. Portanto, foi feita uma análise de custo de preparo de 1 kg do material, estando a quantidade utilizada e o valor unitário de cada insumo, juntos ao valor total, dispostos na Tabela 18.

Tabela 18 – Custo para produção de 1 kg do CASM, com base no valor dos insumos

Insumos/ Consumíveis	Quantidade	Custo (R\$)	Quantidade utilizada	Custo total (R\$)
H ₃ PO ₄ 85%	1 L	72,00	1,26 L	90,72*
NaHCO ₃	1 kg	20,00	0,14 kg	2,80*
Eletricidade	Potência (W)	Tempo de uso (h)	kWh	Custo total (R\$)
Destilador	3500	10	35,00	26,76**
Estufa	550	112	61,60	47,09**
Moinho	700	1	0,70	0,54**
Mufla	1720	12	20,64	15,78**
CUSTO TOTAL DE PRODUÇÃO DO CARVÃO ATIVADO (R\$)				183,69**

*Com base em preço obtido em pesquisa de mercado para o mês de janeiro de 2024

**Preço do kWh utilizado com base na tarifa de energia elétrica da NEOENERGIA em vigor para categoria B3 (ANEXO D)

Fonte: A autora (2024)

O valor obtido para a produção do CASM, apresentado na Tabela 18, se deve tanto ao preço do ácido utilizado para a ativação química, adquirido em volume de 1 L, quanto pela capacidade máxima de cada equipamento ser baixa para uma produção de 1 kg de material em laboratório. Sendo necessária desta forma, a preparação do material em diversas bateladas, resultando em um maior gasto de insumo.

Caso aplicado em escala industrial, estes efeitos tendem a serem menos significativos no custo final, uma vez que, os reagentes são adquiridos em grandes volumes, resultando em um menor custo. Além disso, o consumo de energia pode ser melhor otimizado, já que seriam utilizados equipamentos de grande porte.

Por fim, foi realizado o comparativo de preço em relação aos carvões comerciais utilizados nesse trabalho. Para isto, foi utilizado o preço de venda dos produtos, em loja especializada, em relação ao preço de produção em escala laboratorial do carvão ativado de sabugo de milho (CASM), como mostra a Tabela 19.

Tabela 19 – Comparativo do custo da produção de 1 kg do CASM com o preço de venda dos carvões comerciais

Adsorvente	Preço (R\$)
CC1	119,99
CC2	189,90
CASM	183,69

Fonte: A autora (2024)

Com base na Tabela 19, verifica-se que a produção do CASM em escala laboratorial, apresenta valor 30% superior ao preço de venda do CC1 e semelhante ao CC2. Contudo,

quanto à efetividade do material na remoção dos íons metálicos Cu^{2+} e Ni^{2+} , o CASM mostrou ter uma elevada capacidade adsorviva em comparação aos carvões comerciais. Além disso, apresenta um bom potencial de regeneração que permite o uso em novos ciclos de adsorção, agregando valor ao material adsorvente.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste capítulo estão apresentadas as conclusões gerais a respeito do trabalho em questão assim como as sugestões propostas para trabalhos futuros a fim de complementar o estudo acerca do carvão ativado preparado a partir de sabugo de milho para futura aplicação industrial.

5.1 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho, quanto aos ensaios de caracterização do material adsorvente, foi possível constatar que a ativação química foi eficiente, uma vez que foram verificados fatores que tendem a favorecer a adsorção de íons metálicos. Entre eles estão: o aumento de agrupamentos ácidos (carboxílicos, fenólicos e lactônicos), aumento da área superficial e volume dos poros.

As curvas de ruptura obtidas para os ensaios de adsorção em leito fixo permitiram observar informações acerca do comportamento do CASM na adsorção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} em sistemas monocomponente, indicando que o aumento da concentração e da vazão junto à diminuição da altura do leito, resultou na baixa dos tempos de ruptura e saturação. Além disto, foi constatado que mesmo com o aumento da massa utilizada, não houve uma diminuição significativa da capacidade adsortiva, sendo este um resultado muito positivo no uso do material.

Para os ensaios em sistema bicomponente, foi verificada a existência de competição entre os íons na ocupação dos sítios ativos, com redução de 3,56% e 67,74% da capacidade adsortiva do Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, em comparação ao sistema monocomponente, devido às propriedades periódicas do íon Cu^{2+} , entre elas raio iônico e eletronegatividade.

No estudo de regeneração do adsorvente, o HCl foi selecionado como eluente uma vez que apresentou maiores valores de eficiência de dessorção nos estudos em banho finito em comparação com os outros eluentes estudados. Após sua aplicação na coluna de leito fixo nos ensaios de dessorção, com volume 5 vezes menor do que na adsorção, foi verificado que houve uma diminuição de 7,73% e 9,73% para os íons Cu^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente, em sistema monocomponente e 26,74% e 36,56% em sistema bicomponente do primeiro ao terceiro ciclo. Deste modo, foi visto que o CASM apresenta um bom potencial de regeneração.

Além disso, foi possível constatar que a produção em escala laboratorial do CASM apresenta resultados significativos na remoção dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} de solução aquosa, quando comparado a carvões ativados comerciais, indicando o potencial do seu uso para este propósito e futura aplicação industrial, permitindo reuso do adsorvente em mais ciclos de adsorção. Por fim, o uso de um resíduo agroindustrial contribui com a diminuição de impactos ambientais na geração de resíduo, retornando o material ao ciclo produtivo, além de promover o reuso, estando desta forma aliado ao Objetivo de Desenvolvimento Sustentável 12 da ONU, assim como à Política Nacional de Resíduos Sólidos.

5.2 PERSPECTIVAS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, verifica-se a necessidade de estudos complementares acerca do processo adsorptivo dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo CASM, de forma a melhor avaliar o desempenho do adsorvente na remoção destes íons metálicos de meios aquosos. Entre eles estão:

- Propor mecanismo do processo adsorptivo dos íons Cu^{2+} e Ni^{2+} pelo CASM;
- Desenvolver modelo fenomenológico para descrever o comportamento do sistema;
- Estudar a capacidade regenerativa do CASM por mais ciclos de adsorção/dessorção, até a exaustão do material;
- Avaliar a possibilidade de reuso das soluções contendo íons metálicos após o processo dessorptivo;
- Aplicar a melhor condição avaliada em amostras de efluente;
- Avaliar o efeito da presença de outros íons;
- Aumentar a escala para futura aplicação industrial.

REFERÊNCIAS

AGHEL, B.; BEHAEIN, S.; ALOBAID, F. CO₂ capture from biogas by biomass-based adsorbents: a review. **Fuel**, v. 328, 125276, 2022.

AHMAD, N.A.; TAM, L.J.; GOH, P.S.; AZMAN, N.; ISMAIL, A.F.; JAMALUDDIN, K.; ARTHANAREESWARAN, G. Treatment of radionuclide-containing wastewater using thin film composite reverse osmosis membrane with spray coating-assembled titania nanosheets. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.11, 110540, 2023.

AL-MAHBASHI N.; KUTTY, S.R.M.; JAGABA, A.H.; AL-NINI, A.; ALI, M.; SAEED, A.A.H.; GHALEB, A.A.S.; RATHNAYAKE, U. Column study for adsorption of copper and cadmium using activated carbon derived from sewage sludge. **Advances in Civil Engineering**, v.2022, 3590462, 2022.

ALI, A. H. Removal of Cd²⁺, Cu²⁺, and Ni²⁺ metals from simulated wastewater in single and competitive systems using local iraqi phosphate rocks. **Chemical Engineering Communications**, v. 201, p. 1620-1644, 2014.

ALI, M.M.; HOSSAIN, D.; AL-IMRAN; KHAN, M.S.; BEGUM, M.; OSMAN, M.H. Environmental pollution with heavy metals: a public health concern. In book: **Heavy Metals-Their Environmental Impacts and Mitigation**, p. 143-152, 2021.

ALSAWY, T.; RASHAD, E.; EL-QELISH, M.; MOHAMMED, R.H. A comprehensive review on the chemical regeneration of biochar adsorbent for sustainable wastewater treatment. **npj Clean Water**, v.5, 29, 2022.

AMMAR, N.S.; FATHY, N.A.; IBRAHIM, H.S.; MOUSA, S.M. Micro-mesoporous modified activated carbon from corn husks for removal of hexavalent chromium ions. **Applied Water Science**, v.11 (154), 2021.

AMRUTHA; JEPPU, G.; GIRISH, C.R.; PRABHU, B.; MAYER, K. Multicomponent adsorption isotherms: review and modeling studies. **Environmental Processes**, v.10, 38, 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (ANA). Ministério do Desenvolvimento Regional. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2022**. Brasília, 2023.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS E SANEAMENTO BÁSICO (ANA). Ministério do Desenvolvimento Regional. **ODS 6 no Brasil: visão da ANA sobre os indicadores**, 2ª ed. Brasília, 2022.

AMAR, M.B.; MALLEK, M.; VALVERDE, A.; MONCLÚS, H.; MYERS, T.G.; SALVADÓ, V.; CABRERA-CODONY, A. Competitive heavy metal adsorption on pinecone shells: mathematical modelling fixed-bed column and surface interaction insights. **Science of the Total Environment**, v. 917, 170398, 2024.

ARABI, A.K.; AKRAM, B.; MIRBAGHERI, S.A. Industrial wastewater treatment by combining two systems of adsorption column and reverse osmosis. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.17, p. 131-138, 2022.

ASADULLAH; KAEWSICHAN, L.; TECHATO, K.; QAISRANI, Z.N.; CHOWDHURY, M.S.; YILMAZ, M. Elimination of selected heavy metals from aqueous solutions using biochar and bentonite composite monolith in a fixed-bed operation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, 106993, 2022.

ASAITHAMBI, P.; YESUF, M.B.; GOVINDARAJAN, R.; SELVAKUMAR, P.; NIJU, S.; PANDIYARAJAN, T.; KADIER, A.; NGUYEN, D.D.; ALEMAYEHU, E. Industrial wastewater treatment using batch recirculation electrocoagulation (BRE) process: studies on operating parameters. **Sustainable Chemistry for the Environment**, v.2 (24), 100014, 2023.

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de Química**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2014. p. 676-678.

ATIF, M.; HAIDER, H.Z.; BONGIOVANNI, R.; FAYYAZ, M.; RAZZAQ, T.; GUL, S. Physisorption and chemisorption trends in surface modification of carbon black. **Surface and Interfaces**, v.31, 102080, 2022.

AZEEZ, M.O.; GANIYU, S.A. Review of biomass derived-activated carbon for production of clean fuels by adsorptive desulfurization: Insights into processes, modifications, properties and performances. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, 105182, 2023.

BEGUM, W.; RAI, S.; BANERJEE, S.; BHATTACHARJEE, S.; MONDAL, M.H.; BHATTARAI, A.; SAHA, B. A comprehensive review on the sources essentiality and toxicological profile of nickel. **Royal Society of Chemistry**, v. 12, p. 9139-9153, 2022.

BENALIA, M.C.; YOUCEF, L.; BOUAZIZ, M.G.; ACHOUR, S.; MENASRA, H. Removal of heavy metals from industrial wastewater by chemical precipitation: mechanisms and sludge characterization. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v.47, p. 5587-5599, 2022.

BISWAL, B.K.; BALASUBRAMANIAN, R. Use of biochar as a low-cost adsorbent for removal of heavy metals from water and wastewater: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.11, 110986, 2023.

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

BOUZIDI, M.; SELLAOUI, L.; MOHAMED, M.; FRANCO, D.S.P.; ERTO, A.; BADAWI, M. A comprehensive study on paracetamol and ibuprofen adsorption onto biomass-derived activated carbon through experimental and theoretical assessments. **Journal of Molecular Liquids**, v.376, 121457, 2023.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L; MIERZWA, J.C.; DE BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável**. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. Resolução n°430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

CAMPOS, N.F.; GUEDES, G.A.J.C.; OLIVEIRA, L.P.S.; GAMA, B.M.V.; SALES, D.C.S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J.M.; BARBOSA, C.M.B.M.; DUARTE, M.M.M.B. Competitive adsorption between Cu^{2+} and Ni^{2+} on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.8, 104232, 2020.

CREMASCO, M.A. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 1ª ed. São Paulo: Blucher, 2012.

DANISH, M.; ANSARI, K.B.; AFTAB, R.A.; DANISH, M.; ZAIDI, S.; TRINH, Q.T. gPROMS-driven modelling and simulation of fixed bed adsorption of heavy metals on a biosorbent: benchmarking and case study. **Environmental Science and Pollution Research**, v.30, p.71511-71526, 2021.

DE FARIAS, M.B.; SPAOLONZI, M.P.; SILVA, M.G.C.; VIEIRA, M.G.A. Fixed-bed adsorption of bisphenol A onto organoclay: characterization, mathematical modelling and theoretical calculation of DFT-based chemical descriptors. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, 106103, 2021.

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.

DUARTE, M.; NASCIMENTO, G.; SANTOS, M.; SILVA, T.; CAMPOS, N.; SANTOS, J.; BARBOSA, C. Adsorption of phenol on adsorbents produced from coconut tree waste: kinetic and equilibrium studies. **Environmental Engineering and Management Journal**, v.18, p.693-705, 2019.

DUFFUS, J.H. "Heavy metals" a meaningless term?. **Pure and Applied Chemistry**, v.74, 5th ed., 2002. p. 793-807

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: uma abordagem sustentável**. 1ª ed. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2020.

EL-SAYED, G.O.; YEHIA, M.M.; ASAAD, A.A. Assessment of activated carbon prepared from corncob by activation with phosphoric acid. **Water Resources and Industry**, v.7-8, p.66-75, 2014.

FEI, Y.; HU, Y.H. Recent progress in removal of heavy metals from wastewater: a comprehensive review. **Chemosphere**, v.335, 139077, 2023.

FORGIONNY, A.; ACELAS, N.Y.; OCAMPO-PÉREZ, R.; PADILLA-ORTEGA, E.; PÉREZ, S.; FLÓREZ, E. Mechanism adsorption analysis during the removal of Cd^{2+} and Cu^{2+} onto cedar sawdust via experiment coupled with theoretical calculation: mono and

multicomponent systems. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v.18, 100715, 2022.

GAMA, Brígida Maria Villar da. **Adsorção dos íons cádmio e cobre em adsorventes preparados a partir de casca de amendoim**. 2021 Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2021.

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 Reduction**, v. 201, p. 219-228, 2018.

GEANKOPLIS, C. **Transport processes and separation process principles**, 4^a ed, Prentice Hall Press, 2003.

GONG, C.; REN, X.; HAN, J.; WU, Y.; GOU, Y.; ZHANG, Z.; HE, P. Toxicity reduction of reverse osmosis concentrates from petrochemical wastewater by electrocoagulation and fered-fenton treatments. **Chemosphere**, v. 286 part 1, 131582, 2022.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of synthesis methods, characterization techniques and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1393-1414, 2018.

GUNJAL, A. Kinetics study for the removal of heavy metals by the agroindustry by-products. **Proceedings of the Indian National Science Academy**, v. 87, p. 57-62, 2021.

GUPTA, S.; JAIN, A.K. Biosorption of Ni (II) from aqueous solutions and real industry wastewater using modified *A. barbadensis* Miller leaves residue powder in a lab scale continuous fixed bed column. **Cleaner Engineering and Technology**, v.5, 100349, 2021.

HAYNES, W.M; LIDE, D.R.; BRUNO, T.J. **Handbook of Chemistry and Physics**: a ready-reference book of chemical and Physical Data. 95th ed. New York: Taylor and Francis Group, 2014. p. 734, 747, 748.

IHEANACHO, O.C.; NWABANNE, J.T.; OBI, C.C.; ONU, C.E. Packed bed column adsorption of phenol onto corn cob activated carbon: linear and nonlinear kinetics modeling. **South African Journal of Chemical Engineering**, v.36, p. 80-93, 2021.

IHEANACHO, O.C.; NWABANNE, J.T; OBI, C.C.; IGWEGBE, C.A.; ONU, C.E.; DAHLAN, I. Adsorptive dephenolization of aqueous solutions using thermally modified corn cob: mechanisms, point of zero charge and isosteric heat studies. **Adsorption Science & Technology**, v.2023, 2813663, 2023.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO). **Orientação sobre validação de métodos analíticos**: documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008 Revisão 09 – Junho 2020. p. 7-19, 2020.

ISLAM, M.S.; RAHAMAN, M.S.; BARBEAU, B. Removal of Pb(II), Zn(II), Cu(II), and As(II) ions from water using kraft pulp-based carboxymethylated cellulose in a fixed-bed

column adsorption process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.11(6), 111181, 2023.

JAWAD, A.H.; BARDHAN, M.; ISLAM, M.A.; ISLAM, M.A.; SYED-HASSAN, S.S.A.; SURIP, S.N.; ALOTHMAN, Z.A.; KHAN, M.R. Insights into the modeling, characterization and adsorption performance of mesoporous activated carbon from corn cob residue via microwave assisted H_3PO_4 activation. **Surfaces and Interfaces**, v.21, 100688, 2020.

KLEINUBING, S.J.; GUIBAL, E.; DA SILVA, E.A.; DA SILVA, M.G.C. Copper and nickel competitive biosorption simulation from single and binary systems by *Sargassum filipendula*. **Chemical Engineering Journal**, v.184, p.16-22, 2012.

KULKARNI, R.M.; DHANYASHREE, J.K.; VARMA, E.; SIRIVIBHA, S.P. Batch and continuous packed bed column studies on biosorption of nickel (II) by sugarcane bagasse. **Results in chemistry**, v.4, 100328, 2022.

LEBRON, Y.A.R.; MOREIRA, V.R.; SANTOS, L.V.S.; AMARAL, M.C.S. Membrane distillation and ion Exchange combined process for mining wastewater treatment, water reuse and byproducts recovery. **Chemical Engineering Journal**, v.466, 143181, 2023.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3^a ed. São Paulo: Blucher, 2010.

LI, H.; DONG, X.; SILVA, E.B.; OLIVEIRA, L.M.; CHEN, Y.; MA, L.Q. Mechanisms of metal sorption by biochars: biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v.178, p.466-478, 2017.

LI, Q.; WANG, Y.; CHANG, Z.; KOLALY, W.E.; FAN, F.; LI, M. Progress in the treatment of copper (II)-containing wastewater and wastewater treatment systems bases on combined technologies: a review. **Journal of Water Process Engineering**, v.58, 104746, 2024.

LIU, H.; CHENG, C.; WU, H. Sustainable utilization of wetland biomass for activated carbon production: a review on recent advances in modification and activation methods. **Science of the Total Environment**, v.790, 148214, 2021.

LOUIS, A.C.F.; VENKATACHALAM, S. Energy efficient process for valorization of corn cob as a source for nanocrystalline cellulose and hemicellulose production. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.163, p.260-269, 2020.

MAHAMUD, M.M.; GARCÍA, V. Textural characterization of chars using fractal analysis of N_2 and CO_2 adsorption. **Fuel Processing Technology**, v.169, p.269-279, 2018.

MALLIK, A.K.; KABIR, S.M.F.; RAHMAN, F.B.A.; SAKIB, M.N.; EFTY, S.S.; RAHMAN, M.M. Cu(II) removal from wastewater using chitosan-based adsorbents: a review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.10, 108048, 2022.

MBARKI, F.; SELMI, T.; KESRAOUI, A.; SEFFEN, M. Low-cost activated carbon preparation from Corn Stigmata fibers chemically activated using H_3PO_4 , $ZnCl_2$ and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. **Industrial Crops & Products**, v.178, 11456, 2022.

MELESE, T.; CHALA, K.; AYELE, Y.; ABDISA, M. Preparation, characterization of raw corncob adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution using batch method. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v.14(4), p.81-90, 2021.

MELO, J.M.; LUTKE, S.F.; IGANSI, A.V.; FRANCO, D.S.P.; VICENTI, J.R.M.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A.; CADAVAL JUNIOR, T.R.S.; FELIPE, C.A.S. Mass transfer and equilibrium modelings of phenol adsorption on activated carbon from olive stone. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.680, 132628, 2024.

MIRANDA, L.S.; AYOKO, G.A.; EGODAWATTA, P.; GOONETILLEKE, A. Adsorption-desorption behavior of heavy metals in aquatic environments: Influence of sediment, water and metal ionic properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 421, 126743, 2022.

MOKOKWE, G.; LETSHWENYO, M.W. Investigation of clay brick waste for the removal of copper, nickel and iron from aqueous solution: batch and fixed-bed column studies. **Heliyon**, v.8(7), e09963, 2022.

NASCIMENTO, R.F.; DE LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. **Adsorção – aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p.92-102.

OMITOLA, O.B.; ABONYI, M.N.; AKPOMIE, K.G.; DAWODU, F.A. Adams-Bohart, Yoon-Nelson, and Thomas modeling of the fix-bed continuous column adsorption of amoxicillin onto silver nanoparticle-maize leaf composite. **Applied Water Science**, v. 12, 94, 2022.

OH, M.; LEE, K.; JEON, M.K.; FOSTER, R.I.; LEE, C. Chemical precipitation-based treatment of acidic wastewater generated by chemical decontamination of radioactive concrete. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.11, 110306, 2023.

OLIVEIRA, Leticia de Paula Silva. **Adsorção de cádmio(II) e cobalto(II) em sistemas de banho finito e de leito fixo para soluções monocomponente e binária**. 2019 Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2019.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, v.9, 45, 2019.

PATEL, H. Batch and continuous fixed bed adsorption of heavy metals removal using activated charcoal from neem (*Azadirachta indica*) leaf powder. **Scientific Reports**, v.10, 16895, 2020.

PATEL, H. Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v.19, p. 10409-10426, 2021a.

PATEL, H. Review on solvent desorption study from exhausted adsorbent. **Journal of Saudi Chemical Society**, v.25, 101302, 2021b.

PAYEL, S.; HASHEM, M.A.; HASAN, M.A. Recycling biochar derived from tannery liming sludge for chromium adsorption in static and dynamic conditions. **Environmental Technology & Innovation**, v.24, 102010, 2021.

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.

RANINGA, M.; MUDGAL, A.; PATEL, V.K.; PATEL, J.; SINHA, M.K. Modification of activated carbon-based adsorbent for removal of industrial dyes and heavy metals: A review. **Materials Today: Proceedings**, v.77, p.286-294, 2023.

RATAN, J.K.; KAUR, M.; ADIRAJU, B. Synthesis of activated carbon from agricultural waste using a simple method: characterization, parametric and isotherms study. **Materials Today: Proceedings**, v.5, p.3334-3445, 2018.

REN, H.; CUNHA, E.; SUN, Q.; LI,Z.; KINLOCK, I.A.; YOUNG, R.J.; FAN, Z. Surface functionality analysis by Boehm titration of grapheme nanoplatelets functionalized via a solvent-free cycloaddition reaction. **Nanoscale Advances**, v.1(4), p.1432-1441, 2019.

RESKE, G.D.; DA ROSA, B.C.; VISIOLI, L.J.; DOTTO, G.L.; DE CASTILHOS, F. Intensification of Ni(II) adsorption in a fixed bed column through subcritical conditions. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 149, 107863, 2020.

RESHMY, R.; PHILIP, E.; MADHAVAN, A.; PUGAZHENDI, A.; SINDHU, R.; SIROHI, R.; AWASTHI, M.K.; PANDEY, A.; BINOD, P. Nanocellulose as green material for remediation of hazardous heavy metal contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424-B, 127516, 2022.

SANTOS, V.H.; NASCIMENTO, G.E.; SALES, D.C.; SANTOS, J.H.L.; RODRÍGUEZ-DIAZ, J.M.;DUARTE, M.M.M.B. Preparation of adsorbents from agroindustrial wastes and their application in the removal of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions from a binary mixture: Evaluation of ionic competition. **Chemical Engineering Research and Design**, v.284, p.152-164, 2022.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES JUNIOR, A.C.; MANFRIN, J.; CAMPAGNOLO, M.A.; ZIMMERMANN, J.; CONRADI JUNIOR, E.; BERTOLDO, D.C. Distribution of heavy metals in sediments and their bioaccumulation on benthic macroinvertebrates in a tropical Brazilian watershed. **Ecological Engineering**, v.163, 106194, 2021.

SLACK, N.; BRANDON-JONES, A.; JOHNSTON, R. **Administração da Produção**, 8ª ed. São Paulo: Atlas, 2018.

SMEDT, J.; HEYNDERICKX, P.M.; ARAUZO, P.J.; RONSSE, F. Adsorption mechanism of different dyes on chemical activated carbon as quantitative assessment for wastewater treatment: Comparative study between ZnCl₂ and its eutectic. **Separation and Purification Technology**, v.334, 126002, 2024.

TEJADA-TOVAR, C.; VILLABONA-ORTÍZ, A.; ORTEGA-TORO, R. Batch and packed bed column study for the removal of Cr(VI) and Ni(II) using agro-industrial wastes. **Applied Sciences**, v.11, 9355, 2021.

TEJEDOR, J.; ÁLVAREZ-BRICEÑO, R.; GUERRERO, V.H.; VILLAMAR-AYALA, C.A. Removal of caffeine using agro-industrial residues in fixed-bed columns: Improving the adsorption capacity and efficiency by selecting adequate physical and operational parameters. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, 103778, 2023.

THOTAGAMUGE, R.; KOOH, M.R.R.; MAHADI, A.H.; LIM, C.M.; ABU, M.; JAN, A.; HANIPAH, A.H.A.; KHIONG, Y.Y.; SHOFRY, A. Copper modified activated bamboo charcoal to enhance adsorption of heavy metals from industrial wastewater. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 16, 100562, 2021.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption**. 1ed. Elsevier Inc., 2019. p.7-21.

TONG, S.; ZHANG, S.; ZHAO, Y.; FENG, C.; HU, W.; CHEN, N. Hybrid zeolite-based ion-exchange and sulfur oxidizing denitrification for advanced slaughterhouse wastewater treatment. **Journal of Environmental Sciences**, v. 113, p 219-230, 2022.

UNITED NATIONS (UN). Climate Action, c2024. **Water - at the center of the climate crisis**. Disponível em: <<https://www.un.org/en/climatechange/science/climate-issues/water>> Acesso em: 14 de janeiro de 2024.

WORLD WILDLIFE FUND (WWF). **World Wildlife**, c2022. Water Scarcity. Disponível em: <<https://www.worldwildlife.org/threats/water-scarcity>>. Acesso em: 30.09.2022

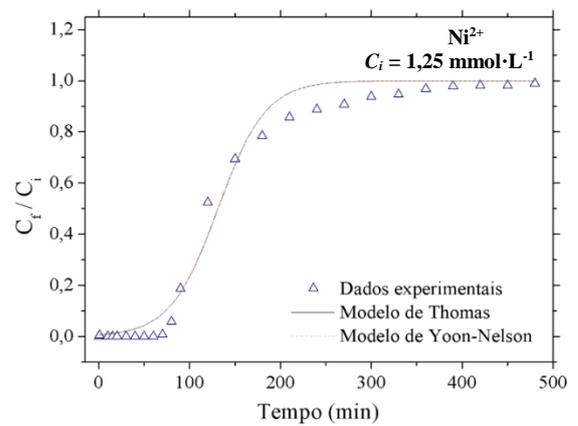
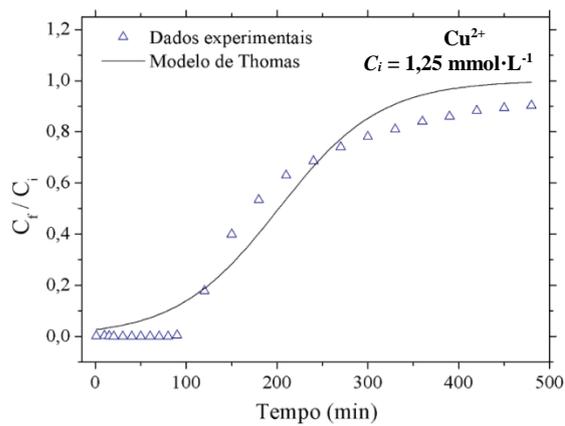
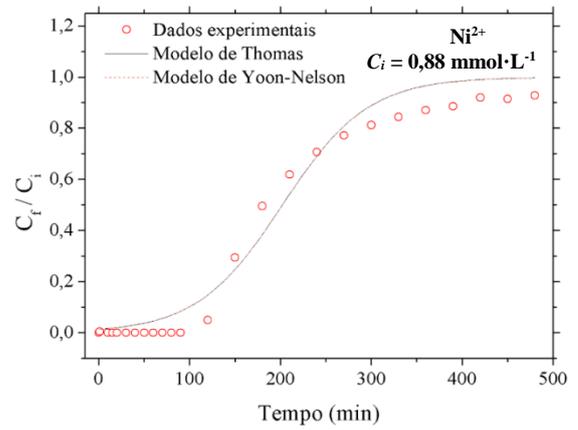
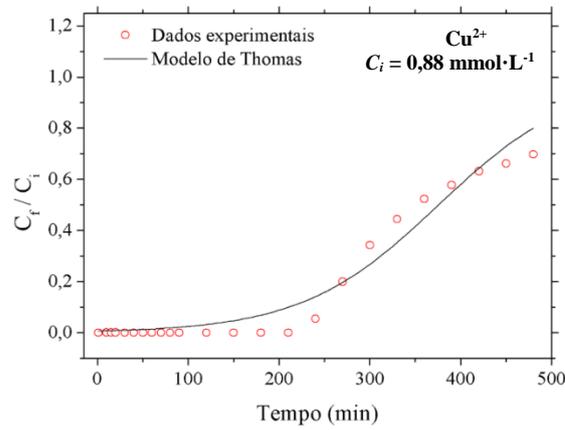
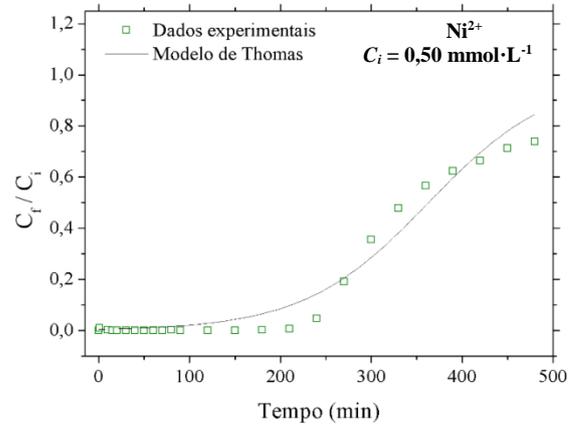
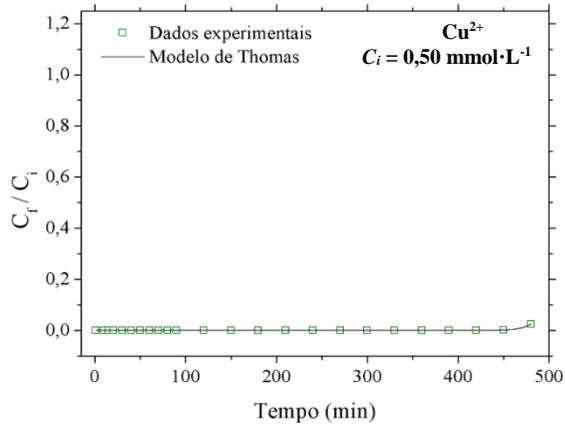
UNESCO WORLD WATER ASSESSMENT PROGRAMME (WWAP). The United Nations World Water Development Report 2023: **Partnerships and cooperation for water**. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 2023.

XING, B.; PIGNATELLO, J.J. Sorption Organic Chemicals. **Encyclopedia of Soils in the Environment**, p.537-548, 2005.

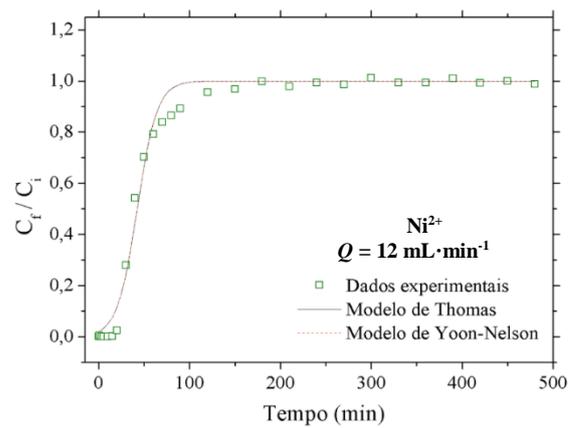
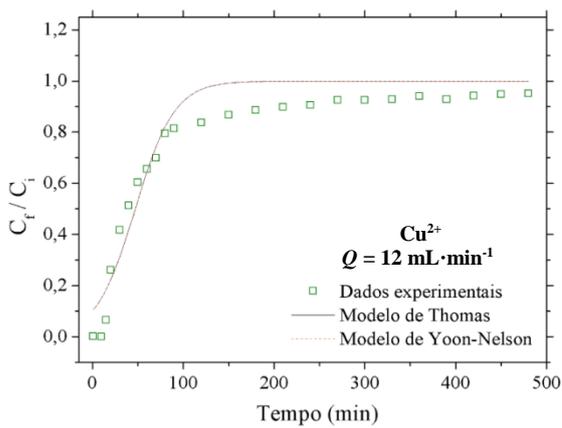
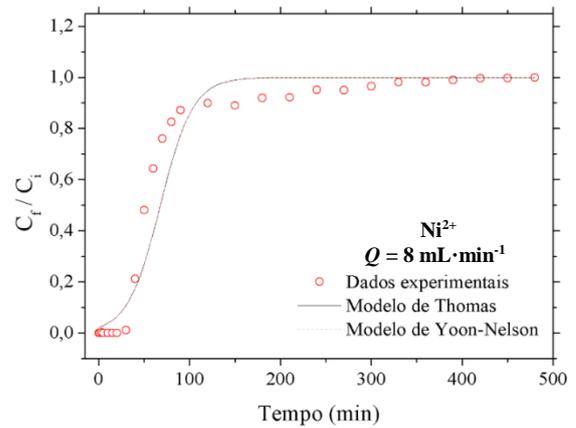
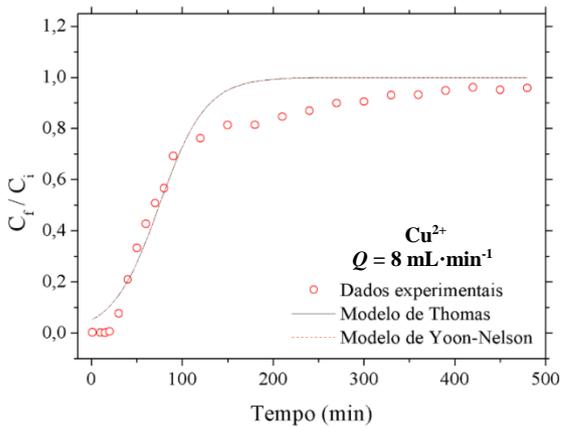
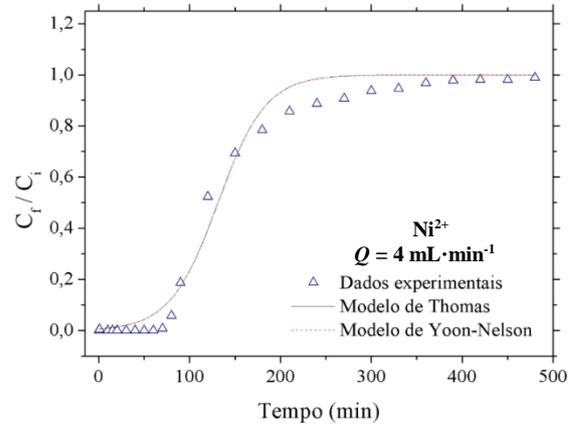
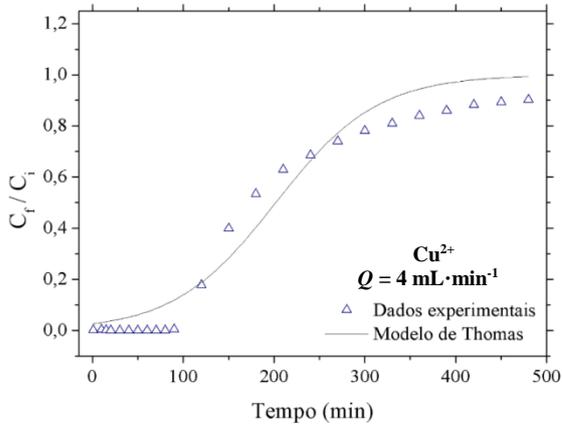
YADAV, M.; GUPTA, R.; SHARMA, R.K. Chapter 14 – Green and sustainable pathways for wastewater purification. **Advances in Water Purification Techniques**, p. 355-383, 2019.

ZHAO, D.; CHEAH, W.Y.; LAI, S.H.; NG, E.; KHOO, K.S.; SHOW, P.L.; LING, T.C. Symbiosis of microalgae and bacteria consortium for heavy metal remediation in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.11, 109943, 2023.

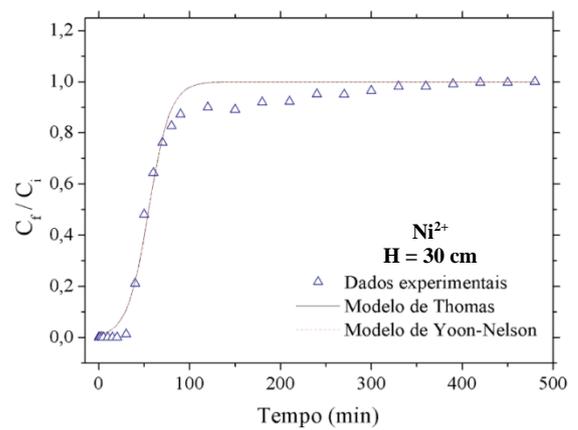
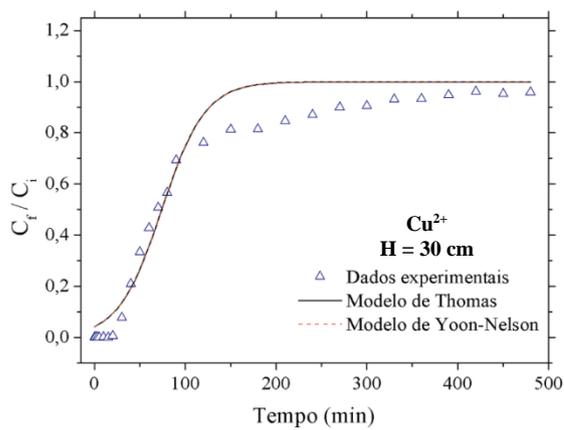
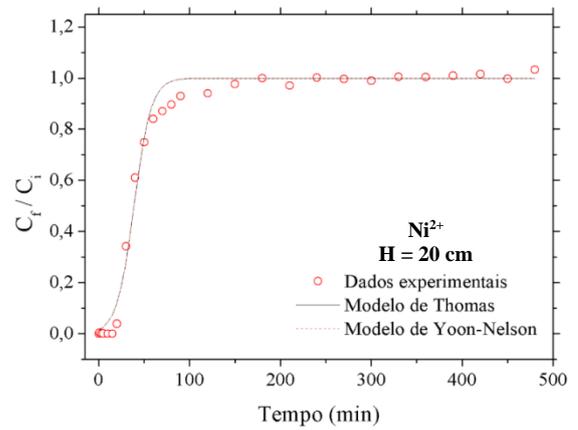
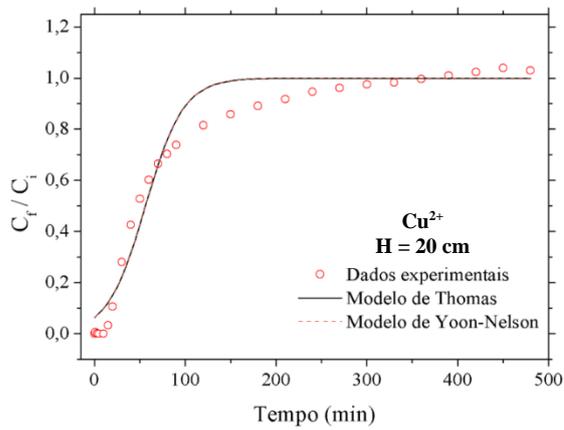
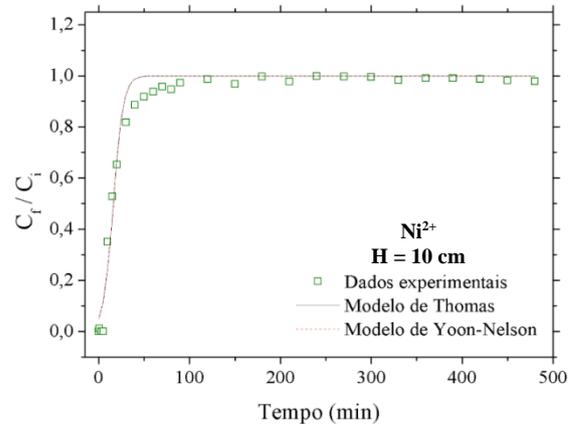
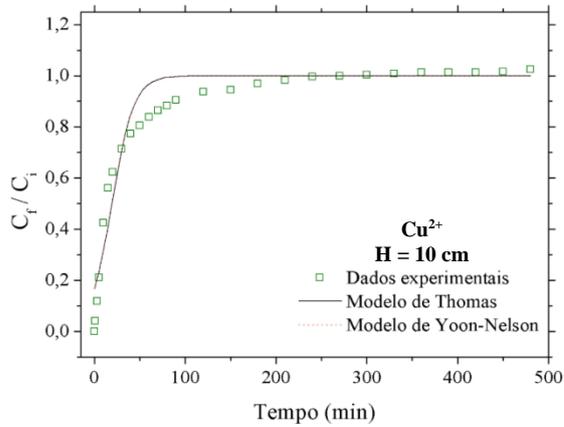
APÊNDICE A – Ajuste dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson aos dados experimentais obtidos para a avaliação do efeito da concentração inicial.



APÊNDICE B – Ajuste dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson aos dados experimentais obtidos para a avaliação do efeito da vazão



APÊNDICE C – Ajuste dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson aos dados experimentais obtidos para a avaliação do efeito da altura do leito



ANEXO A – Artigo publicado por Campos *et al.* (2020)

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece

Competitive adsorption between Cu^{2+} and Ni^{2+} on corn cob activated carbon and the difference of thermal effects on mono and bicomponent systems



Natália F. Campos^{a,*}, Giovanna A. J.C. Guedes^a, Leticia P.S. Oliveira^a, Brígida M.V. Gama^a, Deivson C.S. Sales^b, Joan M. Rodríguez-Díaz^{c,d,e}, Celmy M.B.M. Barbosa^a, Marta M.M.B. Duarte^{a,*}

^a Chemical Engineering Department, Federal University of Pernambuco. Avenida Artur De Sá, s/n, 50740-521 Recife, Brazil

^b Polytechnic School of Pernambuco, University of Pernambuco, Rua Benfca, N° 455, Madalena, 50720-001, Recife, Brazil

^c Laboratorio De Análisis Químicos y Biotecnológicos. Instituto De Investigación, Universidad Técnica De Manabí, Av. Urbina y Che Guevara, Portoviejo, Manabí, Ecuador

^d Departamento De Procesos Químicos. Facultad De Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas, Universidad Técnica De Manabí, Ecuador

^e Programa De Pós-graduação Em Engenharia Química, Universidade Federal Da Paraíba, 58051-900, João Pessoa, Brazil

ARTICLE INFO

Editor: Teik Thye Lim

Keywords:

Adsorption
Agro-Industrial waste
Corn cob
Heavy metals
Temperature

ABSTRACT

Generally, a single heavy metal is not discarded into natural waters and wastewaters, but a mixture of at least two components. When adsorption is the treatment used, the competition for active sites on surface of adsorbents determines the removal efficiency. In this work, the adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} considering mono and bicomponent systems was evaluated using corn cob activated carbon as an adsorbent. Effects of pH, initial concentration and temperature were investigated. Kinetics and equilibrium of adsorption studies were performed. The equilibrium was established after 240 min and 100 min for Cu^{2+} and Ni^{2+} , respectively. The adsorption capacities were 0.39 mmol g^{-1} and 0.28 mmol g^{-1} for Cu^{2+} and Ni^{2+} , respectively. High values of pH and initial concentration favors the adsorption, although Cu^{2+} adsorption was not affected by Ni^{2+} presence. Thermal effects on the amount adsorbed were not statistically significant on monocomponent system. For bicomponent system, the temperature was statistically significant only on Cu^{2+} adsorption. The work clearly shows that under the investigated conditions, for monocomponent systems, only aspects related to concentration in solution and characteristics of the adsorbent influence the mass transfer and removal of metal. In this case, the adsorption process must be designed as isothermal. On the other hand, for multicomponent systems, the temperature also affects the process, being one more parameter that need be optimized. This behavior has not been previously reported in the literature about the adsorption of heavy metals.

1. Introduction

Several industries such as mining, foundry, surface finishing, electrolysis, electrical devices, circuits and boards, agricultural, paper and cellulose are sources of pollution due to disposal of heavy metals in the environment [1,2]. The industry of paper and cellulose deserves to be highlighted, since approximately $150\text{--}200 \text{ m}^3$ of sludge with high content iron (Fe), zinc (Zn), lead (Pb), chromium (Cr), cadmium (Cd), manganese (Mn), copper (Cu) and nickel (Ni) per ton of paper are produced [3].

The simultaneous presence of copper and nickel ions can also be observed in the effluents of industries of electroplating, mining, agricultural, livestock (manure and sewage sludge), specialized steel alloys and landfill leachate [4]. The environmental impact caused by the

presence of these metals is serious since they are not biodegradable accumulating in organisms and being harmful to health [5,6].

Some techniques are being used for treatment of effluent containing heavy metals such as: ion exchange [7], chemical precipitation [8]; membrane separation [9] and adsorption [10]. In this context, adsorption is interesting due to simplicity, efficiency, easy operation, possibility of regeneration of adsorbent, minimization of secondary waste and great availability of adsorbents (the choice of the most suitable adsorbent is necessary) [2,11].

Several adsorbents such as *Saccharomyces cerevisiae*/alginate composites beads [12], rice straw biochar [13], and bentonite-alginate composite [14] have been studied, however, the activated carbon is the adsorbent commonly used for heavy metals adsorption. Different precursors for activated carbon can be used, however, agro-industrial

* Corresponding authors.

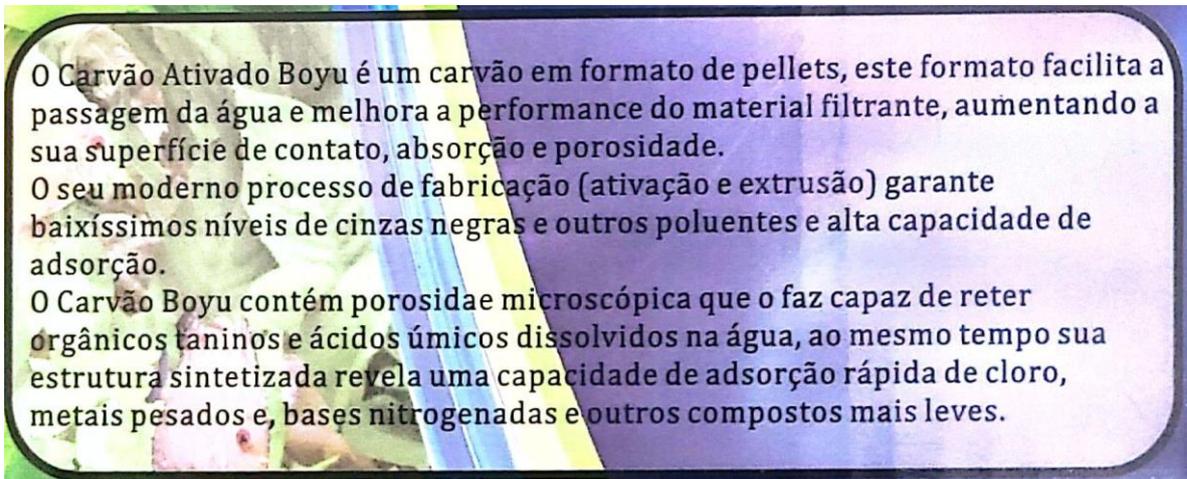
E-mail addresses: nataliaferreiracamp@hotmail.com (N.F. Campos), mmmbduarte@gmail.com (M.M.M.B. Duarte).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104232>

Received 8 April 2020; Received in revised form 31 May 2020; Accepted 27 June 2020

Available online 29 June 2020

2213-3437/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

ANEXO B – Especificação técnica do fabricante do Carvão Comercial CC1

ANEXO C – Especificação técnica do fabricante do Carvão Comercial CC2

Carbon Clear® é um carvão ativado, fabricado a partir da casca de côco, indicado para a filtragem da água em aquários de água doce e marinhos. Pelas suas elevadas características de adsorção, é ideal para remoção de substâncias tóxicas, otimizando a qualidade da água, tornando-a cristalina e livre de odores. Seu uso regular mantém o ecossistema livre de impurezas indesejáveis. Ideal para aquários de corais e invertebrados por possuir baixo índice de fosfatos.

ANEXO D – Tarifa de energia elétrica da NEOENERGIA

TABELA DE TARIFAS DE ENERGIA ELÉTRICA GRUPO B



VIGÊNCIA: 14/05/2023 a 28/04/2024

RESOLUÇÃO HOMOLOGATÓRIA Nº 3.195 de 09 de Maio de 2023

DESCRIÇÃO	TUSD (R\$/kWh)	TE (R\$/kWh)	TARIFA
B3 - Comercial, Serviços e Outras atividades			
Consumo Ativo	0,42538000	0,33909000	0,76447000
Consumo Reativo Excedente		0,33909000	0,33909000
Consumo Ativo Ponta - Tarifa Branca	0,99417000	0,53255000	1,52672000
Consumo Ativo Intermediário - Tarifa Branca	0,65567000	0,32150000	0,97717000
Consumo Ativo Fora Ponta - Tarifa Branca	0,31717000	0,32150000	0,63867000