



UDESC

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE EDUCAÇÃO SUPERIOR DO OESTE – CEO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ADSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTE
DE ÍONS METÁLICOS PRESENTES EM ÁGUA
DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO COCO DE
JERIVÁ (*Syagrus romanzoffiana*) COMO
ADSORVENTE**

JOCEANE PIGATTO

PINHALZINHO, 2018

JOCEANE PIGATTO

**ADSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTE DE ÍONS METÁLICOS PRESENTES
EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO COCO DE JERIVÁ (*Syagrus
romanzoffiana*) COMO ADSORVENTE**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia em Alimentos, Linha de Pesquisa Desenvolvimento e otimização de produtos e processos, da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Cleuzir da Luz

Co-orientador: Prof^a. Dr^a. Adriana Dervanoski

**Pinhalzinho, SC
2018**

Ficha catalográfica elaborada pelo(a) autor(a), com
auxílio do programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CEO/UDESC

Pigatto, Joceane
ADSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTE DE ÍONS
METÁLICOS PRESENTES EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO
UTILIZANDO COCO DE JERIVÁ (*Syagrus romanzoffiana*)
COMO ADSORVENTE / Joceane Pigatto. - Chapecó , 2018.
80 p.

Orientador: Cleuzir da Luz
Co-orientadora: Adriana Dervanoski
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado
de Santa Catarina, Centro de Educação Superior do
Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Alimentos, Chapecó, 2018.

1. Adsorção. 2. Coco de Jerivá. 3. Novo
adsorvente. 4. Metais tóxicos. 5. Água. I. da Luz,
Cleuzir. II. Dervanoski, Adriana. , .III.
Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de
Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Tecnologia de Alimentos. IV. Título.

Universidade do Estado de Santa Catarina
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ADSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTE DE ÍONS METÁLICOS
PRESENTES EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO UTILIZANDO COCO DE
JERIVÁ (*Syagrusromanzoffiana*) COMO ADSORVENTE**

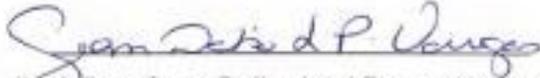
Elaborada por
Joceane Pigatto

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Cleuzir da Luz - Orientador
Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC


Prof. Dr. Alexandre Tadeu Paulino
Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC


Prof. Dra. Gean Delise Leal Pasquali Vargas
Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS Erechim


Prof. Dra. Adriana Dervanoski
Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS Erechim

Pinhalzinho, 03 de agosto de 2018.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar por me guiar e proteger.

Gratidão eterna aos meus pais Leonilda e Moacir Pigatto por me apoiarem, ensinarem os valores, e ser persistente nos meus sonhos. Agradeço ao meu companheiro Welington João Camerini que sempre me incentivou, teve paciência e me forneceu todo o suporte necessário durante todo o mestrado. Agradeço a minha irmã Katiane Pigatto que não mediu esforços para me apoiar, da mesma forma que o Diego Pulga. A todos os familiares que me apoiam e acreditaram em mim.

Agradecimento em especial aos meus professores orientadores, Cleuzir da Luz e Adriana Dervanoski, pelos ensinamentos, ajuda, paciência e depositarem sua confiança em mim durante o mestrado.

Agradeço aos colegas Danieli Brandeler e Gabriel Tochetto parceiros de estudos, e por sempre estarem dispostos a ajudar sempre que precisei. Agradeço a minha colega de mestrado Deisy Memlak pelas análises e estudos compartilhados. Agradeço ainda ao professor Rafael Burin que me auxiliou nas análises dos metais.

Gostaria de agradecer a todos que de alguma forma me confortaram com palavras e ajuda nos estudos durante o mestrado. A todos vocês meu muito obrigado!

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um novo adsorvente a partir do coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), palmeira nativa da Mata Atlântica brasileira, o qual foi aplicado na remoção de íons metálicos tóxicos presentes em águas sintéticas, tais como: Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . A caracterização e dados experimentais mostraram que este material obtido a partir de matéria prima de fonte natural pode ser um potencial adsorvente na remoção destes contaminantes. Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema batelada monocomponente e multicomponente nas temperaturas de 23°, 33° e 43°C. Os resultados dos ensaios de adsorção mostraram que o adsorvente desenvolvido tem afinidade pelos íons metálicos e são descritos pelo modelo de Langmuir. A adsorção se mostrou influenciada pela temperatura, sendo que a maior capacidade de adsorção encontrada foi para Ni^{2+} seguido por Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} . Os parâmetros termodinâmicos como, ΔH° , ΔS° , ΔG° indicaram adsorção endotérmica, espontânea e favorável para os íons Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} e não espontânea para o íon Cu^{2+} . Para o sistema multicomponentes o adsorvente de coco de Jerivá se apresentou como efeito antagônico no processo de adsorção tendo maior preferência o Cu^{2+} , seguido do Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , a ordem de preferência para captação é justificada com base no valor de eletronegatividade, valor de dureza/maciez, raios iônicos, energia de hidratação e afinidade eletrônica dos íons metálicos. Os resultados indicaram que o adsorvente tem potencial para o processo de tratamento de águas de abastecimento contaminadas com metais tóxicos.

Palavras-chave: Adsorção. Coco de Jerivá. Novo adsorvente. Caracterização. Metais tóxicos. Água.

ABSTRACT

The objective of this work was to develop a new adsorbent based on Jerivá coconut (*Syagrus romanzoffiana*), palm native from Brazilian Atlantic Forest, for application in the removal of toxic metallic ions present in synthetic water, such as Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} . The characterization and experimental data showed that this material obtained from raw material from natural source is a potential adsorbent in the removal of these contaminants. The adsorption tests were carried out in a single component multi-component batch system at temperatures of 23°, 33° and 43°C. The results of adsorption tests showed that the developed adsorbent has affinity for the metallic ions and followed the Langmuir model. The adsorption was influenced by temperature. Greater adsorption capacity occurred for Ni^{2+} , followed by Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} . The thermodynamic parameters, such as ΔH° , ΔS° , ΔG° indicated endothermic, spontaneous and favorable adsorption for ions Ni^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} , and non-spontaneous to Cu^{2+} . For the multicomponent system, the adsorbent of Jerivá coconut had an antagonistic effect in the adsorption process with Cu^{2+} , followed by Zn^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} , the order of preference for uptake is justified based on the electronegativity value, hardness/softness, ionic radius, hydration energy and electronic affinity of metal ions. The results demonstrated that the adsorbent has potential for use in the treatment process of supply water contaminated with toxic metals.

Keywords: Adsorption. Jerivá coconut. New adsorbent. Characterization. Heavy metal. Water.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Coco de Jerivá (<i>Syagrus ramanzoffiana</i>).....	20
Figura 2 - Classificação de isothermas segundo Branauer	24
Figura 3 - Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FITR) do coco de Jerivá.....	37
Figura 4 - Isotherma de adsorção e dessorção de N ₂ para o carvão ativado de coco de Jerivá.....	40
Figura 5 - Microscopia Eletrônica de Varredura MEV nas ampliações de 250, 507, 1070 e 2000 vezes	42
Figura 6 - Isotherma de adsorção do adsorvente desenvolvido, ajustadas pelo modelo de Langmuir; Temperaturas 23, 33 e 43° (± 1°C); m = 0,2 g; pH = 5,5; 120 rpm, (a) Cu ²⁺ , (b) Ni ²⁺ , (c) Cd ²⁺ , (d) Zn ²⁺	43
Figura 7 - Gráfico de Vant Hoff para adsorção dos íons metálicos.	48
Figura 8 - Isotherma de Langmuir multicomponente dos íons metálicos. Temperatura 23°C ± 1; m = 0.2 g; pH = 5,5; 120 rpm.....	50
Figura 9 - Cinética de adsorção dos íons metálicos Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ (m=0,2 g; Cin=25 mg L ⁻¹ ; 120 rpm, pH 5,5, 23°C).....	52
Figura 10 - Cinética de Pseudo-Primeira Ordem dos íons metálicos Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ (m=0,2 g; Cin=25 mg L ⁻¹ ; 120 rpm, pH 5,5, 23°C).....	54
Figura 11 - Cinética de Pseudo-Segunda Ordem dos íons metálicos Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ (m=0,2 g; Cin=25 mg L ⁻¹ ; 120 rpm, pH 5,5, 23°C).....	55
Figura 12 - Cinética Intrapartícula Zn ²⁺	57
Figura 13 - Cinética Multicomponente Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ (m=0,2 g; Cin=25 mg L ⁻¹ ; 120 rpm, pH 5,5, 23°C).....	58
Figura 14 - Comparação entre as cinéticas monocomponentes e multicomponentes dos metais, (m=0,2 g; Cin=25 mg L ⁻¹ ; 120 rpm e 23°C ±1).....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos cinéticos para processos de adsorção.....	21
Tabela 2 - Modelos de isothermas de adsorção dos íons metálicos no adsorvente desenvolvido	25
Tabela 3 - Resultados obtidos de densidade real, área BET e BJH para o adsorvente produzido a partir de coco de Jerivá	39
Tabela 4 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para os íons metálicos estudados.....	46
Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos íons metálicos adsorvidos no coco de Jerivá.	49
Tabela 6 - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-primeira, Pseudo-segunda Ordem e Difusão intrapartícula obtidas para os íons metálicos.	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	JUSTIFICATIVA	12
1.2	OBJETIVOS	12
1.2.1	Objetivo geral	12
1.2.2	Objetivos específicos	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1	CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR METAIS	15
2.1.1	Metais Tóxicos	16
2.1.2	Métodos utilizados na remoção de metais tóxicos em água	17
2.2	PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DA ADSORÇÃO	17
2.2.1	Adsorventes	18
2.2.2	Cinéticas de Adsorção	20
2.2.3	Isotermas de Adsorção	23
2.3	MÉTODO DE ANÁLISES DE DETERMINAÇÃO DE METAIS	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	DESENVOLVIMENTO DO ADSORVENTE	27
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	27
3.2.1	Tamanho da partícula	28
3.2.2	Teor de Umidade, Material Volátil, Cinzas e Carbono Fixo	28
3.2.3	Determinação de Grupos Funcionais de Superfície	28
3.2.4	Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	29
3.2.5	Ponto de Carga Zero - (PCZ)	30
3.2.6	Picnometria a gás hélio	30
3.2.7	Adsorção B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller)	30
3.2.8	BJH (Barret, Joyner e Halenda)	31

3.2.9	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
3.3	EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO – AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO ADSORVENTE	32
3.3.1	Efeito da temperatura	33
3.3.2	Isotermas de adsorção multicomponentes	33
3.4	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTES	33
4	RESULTADOS	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	35
4.1.1	Caracterização física	35
4.1.2	Determinação de grupos funcionais	36
4.1.3	Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.1.4	Densidade real, Ponto de Carga Zero (pHPCZ) e Análise BET e BJH	38
4.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
4.2	EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO	42
4.2.1	Isoterma de adsorção monocomponente	42
4.2.2	Efeito da temperatura	47
4.2.3	Isotermas de adsorção multicomponente	50
4.3	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	52
4.3.1	Resultados cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Difusão Intrapartícula	53
4.3.2	Cinéticas Multicomponentes	57
5	CONCLUSÕES	63
	REFERÊNCIAS	65
	APÊNDICES	73
	APENDICE A - VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DE DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÁGUA	73

1 INTRODUÇÃO

São muitos avanços tecnológicos e científicos relacionadas com o tratamento de água nas últimas décadas, com o objetivo de produção de água potável, segura em todo o mundo (LEE; PARK; YANG, 2011). A crescente relevância dada a questão ambiental e métodos viáveis de remoção de contaminantes, aumentou as pesquisas e interesse de distintos segmentos produtivos.

O acúmulo de íons metálicos em corpos humanos ocorre através da ingestão de cadeias alimentares (SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011) , ou ingestão diretamente por águas contaminadas. As águas utilizadas na indústria de alimentos devem ser inócuas, isentas de risco aos processos e ao produto. Devido ao seu grande uso é crescente as pesquisas acerca da qualidade da água (SILVA et al., 2015), onde buscam cumprir os critérios de qualidade dispostos na legislação vigente.

No Brasil a portaria de consolidação nº 5 (BRASIL, 2017) dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Algumas substâncias podem ser encontradas em quantidade traço que não são efetivamente removidas por métodos de tratamento físico-químicos convencionais. Dentre as tecnologias economicamente viáveis e efetivas para remoção em quantidades traços dos íons metálicos, a adsorção é um processo em evidência. A adsorção foi ganhando importância como um processo de separação e purificação nas últimas décadas (NASCIMENTO et al., 2014). Segundo Tounsadi et al. (2016) a adsorção utilizando carvão ativado é um dos métodos mais simples e efetivo, o qual pode ser produzido a partir de várias fontes, no entanto o esgotamento desses recursos incentiva pesquisadores a usar materiais renováveis e de fonte natural.

A indústria do carvão ativado vem usando nas últimas décadas materiais advindos de fontes naturais e alguns resíduos agrícolas, tais como, cascas, serragens, farelo de trigo (VIEIRA et al., 2010) e industriais (BJÖRKLUND; LI, 2017) com o objetivo de valorização de tais resíduos ou subprodutos (NABAIS et al., 2011).

Em virtude dos efeitos potencialmente adversos para a saúde a detecção e remoção de metais tóxicos em águas de abastecimento e industriais tornam-se primordiais.

1.1 JUSTIFICATIVA

A portaria de consolidação nº 5 do Ministério da Saúde de 2017 dispõe sobre os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. O valor máximo admissível para os metais estudados na água usada na indústria e para consumo humano são: Cádmio ($0,005 \text{ mg L}^{-1}$), Cobre: (2 mg L^{-1}) Níquel ($0,07 \text{ mg L}^{-1}$) e Zinco (5 mg L^{-1}).

Nota-se que, as concentrações máximas permitidas de cada metal são baixas, difíceis de serem alcançadas com um tratamento de remoção convencionais, como por exemplo filtração por membrana, precipitação química, redução eletrolítica, extração com solvente, neste sentido mostra-se necessário a busca de um processo de remoção de íons metálicos eficiente e economicamente viável. O método de adsorção com adsorventes de baixo custo é promissor devido a sua alta eficiência e custo-benefício.

Este estudo de desenvolvimento de adsorvente utilizando o coco de Jerivá é inédito e há a necessidade de pesquisa para compreender os mecanismos de produção deste adsorvente. Suas características com relação aos grupos funcionais de superfície, área superficial, densidade do sólido e micrografias da estrutura física e finalmente o estudo de sua capacidade adsortiva.

1.2 OBJETIVOS

A seguir são apresentados os objetivos que norteiam a pesquisa.

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar um novo adsorvente produzido a partir do coco de Jerivá tratado termicamente, com potencial de aplicação a remoção de metais tóxicos.

1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um adsorvente a partir do coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*);
- Caracterizar o adsorvente a fim de conhecer as características físicas, químicas e estruturais;
- Determinar as cinéticas de adsorção mono e multicomponentes dos íons metálicos em reator batelada;
- Obter as isotermas de adsorção mono e multicomponentes dos íons metálicos em reator batelada;
- Obter os parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmicos dos íons metálicos sob o adsorvente desenvolvido;
- Estudar se há ou não competição entre os íons metálicos na mistura por sítio ativo do adsorvente.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo tratará do estado de arte da contaminação das águas e será apresentado o levantamento bibliográfico abordando os aspectos envolvidos no processo de adsorção.

1.3 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR METAIS

Todas as formas de vida são afetadas pela presença dos metais. Dependendo da dose e da forma química que se encontram estes podem ser benéficos ou danosos aos sistemas biológicos (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008). Os metais pesados podem ser encontrados no ambiente, pois são componentes naturais de rochas e sedimentos. Entretanto, emissões industriais, efluentes, dejetos de animais, fertilizantes e pesticidas podem contribuir para aumentar a concentração de metais no solo e conseqüentemente poluição das águas (GIROTTTO et al., 2010).

Conforme Richter e Neto (2003) a água é um excelente solvente. Pelo seu consumo natural é considerada fonte de contaminação, isto também ocorre pelo seu uso na fabricação de bebidas e na fabricação de alimentos (OGA; CAMARGO; BATISTUZZO, 2008). As características físico-químicas e microbiológicas da água utilizada como matéria prima na indústria de alimentos e bebidas, afeta diretamente a qualidade do produto final. Devido a isso, a indústria deve seguir os planos de amostragem definidos na portaria de consolidação nº 5 (BRASIL, 2017), garantindo o padrão de potabilidade nela especificados. O anexo XX desta portaria, a qual dispõe sobre os procedimentos de controle da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece que, entende-se por água potável aquela que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido neste anexo e não ofereça riscos à saúde. Define ainda, que água para consumo humano é toda água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos.

A poluição da água ocorre principalmente devido ao descarte de metais pesados de resíduos industriais, uma vez que estes, normalmente são devolvidos aos receptores

de águas ou diretamente na terra sem tratamento, geralmente estes efluentes incluem, Cd, Pb, Cu, Ni, Zn e Cr (SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011).

1.3.1 Metais Tóxicos

No Brasil a grande parte da contaminação dos recursos hídricos ocorre através do descarte de resíduos industriais com metais tóxicos. Na região Sul pode-se citar a metalização, fundição, fabricação de bateria, cerâmica, vidro, curtumes, refino de petróleo, pesticidas, fabricação de tintas, pigmentos, indústrias fotográficas, etc., que produzem efluentes contaminados com: cádmio, zinco, cobre, níquel, chumbo, mercúrio e cromo (MAHMOUD et al., 2010; NADEEM et al., 2015; PAWAR et al., 2016; SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011; TAHA et al., 2016). Dentre os diversos elementos, pode-se citar os mais potencialmente tóxicos As, Hg, Cd, Pb, Se, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn e Ni (GIROTTI et al., 2010).

Uma das formas de poluições ambientais por cádmio, pode ocorrer em áreas adjacentes a fundições de chumbo, zinco e cobre. A combustão do carvão introduz cádmio ao meio ambiente, como é o caso de outros metais tóxicos. A liberação de cádmio por incineração de materiais residuais como plástico ou outro material que utilize o metal como pigmento ou estabilizante é a principal forma de contaminação, a dose letal para o cádmio é de aproximadamente 1 grama (BAIRD, 2002).

A mineração, circuitos impressos, metalurgia, fertilizantes são fontes de contaminação ambiental do cobre, também levam a poluição as águas. O cobre foi relatado como causador de neurotoxicidade, insuficiência renal. Vários metais podem ser usados nos processos de galvanoplastia, níquel, cobre, zinco e cromo são os mais usados. Durante a lavagem da galvanoplastia tanques em grandes quantidades se tornam efluentes. Altas concentrações de níquel causam câncer no pulmão, nariz e ossos. Quanto ao zinco a sua toxidade é incomum, mas em excesso causa dificuldade gastrointestinal e diarreia (MEENA et al., 2005).

1.3.2 Métodos utilizados na remoção de metais tóxicos em água

Existem vários métodos para a remoção de metais em água, são estes, troca iônica, precipitação (PALMA; FREER; BAEZA, 2003), filtração em membrana (osmose reversa, nanofiltração, etc.), redução eletrolítica, extração com solvente (WANG; LIN; JUANG, 2003), a biossorção usando biomassa também vindo sendo amplamente estudada (WAN NGAH et al., 2012). A remoção de metais pesados por osmose reversa é possível, porém deve ser considerado as limitações tais como a incrustação de membranas e a alta pressão de operação.

De acordo com Park *et al.*, (2016) entre as várias tecnologias de tratamento de remoção de poluentes, a adsorção é um método universal para tratamento de metais pesados devido a sua eficiência e baixo custo.

1.4 PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DA ADSORÇÃO

Adsorção é um fenômeno de superfície no qual a espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorbato, e a superfície sólida no qual o adsorbato se acumula é chamado de adsorvente (RUTHVEN, 1984). Efetivamente, a adsorção é uma operação em modo contínuo ou descontínuo utilizando adsorventes porosos. Sob tais circunstâncias, os efeitos de transferência de massa são inevitáveis (TAN; HAMEED, 2017).

Devido a adsorção ser resultado de uma combinação entre os tipos de forças químicas e físicas, são vários os fatores que podem influenciar neste processo, como área superficial, temperatura do sistema, pH do meio, natureza do solvente, propriedades do adsorvente e adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014).

De acordo com Noor (2017) o parâmetro de pH da solução pode afetar a solubilidade do íon metálico, grau de ionização e as características de superfície dos adsorventes. Assim, grande parte dos estudos de adsorção de metais investigaram o efeito deste parâmetro. Segundo o autor observou-se que a faixa de pH ótima para a remoção da maioria dos íons metálicos esta entre pH 5,0 e 6,0.

1.4.1 Adsorventes

Para ser considerado um adsorvente eficiente, este deve ser um material insolúvel de matriz porosa e deve possuir alguns grupos orgânicos ativos que podem interagir com os íons metálicos. O desenvolvimento de materiais adsorventes tem sido um desafio para os pesquisadores (COPELLO; DIAZ; DALL' ORTO, 2012). Os carvões ativados são materiais artificiais caracterizados pela alta área superficial e um vasto volume de poros, além de apresentar uma extensiva química de superfície, as quais são responsáveis pelas significativas propriedades adsorptivas dos materiais (MENYA et al., 2018; NABAIS et al., 2011; ZHOU et al., 2018).

Conhecendo-se o contaminante que se quer remover, é possível desenvolver carvões ativados para diferentes aplicações. Desde os primeiros estudos realizados para remoção de íons metálicos, o carvão ativado foi sem dúvida o mais popular e amplamente utilizado como adsorvente para aplicações em tratamento de água em todo o mundo (CANSADO; BELO; MOURÃO, 2018; WIŚNIEWSKA et al., 2017; ZHOU et al., 2018).

Apesar do seu vasto uso, o carvão ativado continua sendo um material caro, pois quanto melhor for sua qualidade, maior seu custo. Assim, há um interesse crescente em encontrar adsorventes alternativos, buscando redução no custo da operação, sem que haja diminuição da eficiência do processo de adsorção (HOKKANEN; BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2016).

Na literatura são encontrados estudos de adsorventes de baixo custo aplicados a remoção de metais tóxicos, como por exemplo o trabalho de Souza e Moreira (2007) que avaliaram o uso de casca de coco verde, um resíduo agroindustrial biodegradável, para a remoção de íons de Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} e demonstrou ser uma alternativa viável para tratamento de águas potáveis. Além do custo na produção do adsorvente é importante considerar a facilidade de sua disponibilidade. A utilização de adsorventes de materiais naturais, disponíveis em grandes quantidades no meio ambiente, resíduos industriais, agrícolas e florestais tem sido estudada, em vez de adsorventes mais caros, estes possuem alta capacidade de remoção de íons metálicos (PALMA; FREER; BAEZA, 2003). De acordo com Nabais et al. (2011), o uso de tais materiais corresponde à produção de mais de 300 mil toneladas por ano de carvão ativado sendo a madeira e a casca de coco os materiais mais relevantes.

O estudo de Vidal et al. (2015) de adsorção em íons metálicos Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} com adsorvente a partir de fibra Tururi, corrobora com a utilização de fibras naturais como adsorventes, pois as vantagens são a disponibilidade pronta de fontes renováveis na natureza, baixos custos, a biodegradabilidade, bem como excelentes propriedades mecânicas.

1.4.1.1 *Coco de Jerivá (Syagrus romanzoffiana)*

O jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) é uma palmeira da família *Arecaceae*, nativa da Mata Atlântica, encontrada no Brasil (MOREIRA et al., 2013), podendo ser encontrada também em seus ecossistemas associados, como restingas, florestas ombrófilas densas, florestas estacionais semidecíduais, florestas estacionais decíduais, ou outras formações florestais como matas ciliares, matas paludosas e cerrado, cresce em locais de clima tropical, podendo tolerar baixas temperaturas (MOREIRA et al., 2013). É uma palmeira de estipe (tronco solitário), atingindo até 20 m de altura (FALASCA; MIRANDA DEL FRESNO; ULBERICH, 2012). A inflorescência é interfoliar e que nasce dentro de uma espádice lenhoso e fissurado, longo e de até 26 cm de comprimento, que é segurado pelo pedúnculo. Quando a espádice se abre surgem milhares de flores sendo o fruto chamado também de coquinho ou coco de jerivá. A parte externa do fruto é carnosa, ovalada e de coloração amarelada ou alaranjada (MOREIRA et al., 2013). Internamente, possui uma pequena castanha bem parecida com a do coco-da-baía (COIMBRA; JORGE, 2011) possui abundante produção de frutos em amplo período do ano. A Figura 1 apresenta a palmeira e o fruto Coco de Jerivá.

Figura 1 - Coco de Jerivá (*Syagrus ramanzoffiana*)



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

1.4.2 Cinéticas de Adsorção

As cinéticas de adsorção são necessárias para verificar o tempo necessário até o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. De acordo com Ruthven (1984) a cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do adsorbato, sendo dependente de suas características físicas e químicas, assim como das características do adsorvente e sistema experimental.

O mecanismo de adsorção de metais em sólidos porosos pode envolver as seguintes etapas (NASCIMENTO et al., 2014):

- Difusão dos íons da fase líquida para a superfície externa do adsorvente.
- Migração dos íons no poro.
- Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis.

1.4.2.1 Modelos cinéticos

Dentre os vários modelos cinéticos que podem ser encontrados na literatura, destacam-se: Cinética de Pseudo 1º Ordem; Cinética de Pseudo 2º Ordem e Difusão Intrapartícula. Os modelos cinéticos citados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Modelos cinéticos para processos de adsorção

Modelos Cinéticos	Equação	Parâmetro
Cinética Pseudo 1º ordem (HO; MCKAY, 1999; LUZ et al., 2013)	$\log(q_e - q_t) = \log q_1 - \frac{k_1}{2,303} t$ <p style="text-align: center;">Eq. (1)</p>	Em que k_1 (h^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção; t (h) é o tempo de adsorção; q_e e q_t (mg g^{-1}) são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo t .
Cinética Pseudo 2º ordem (HO; MCKAY, 1999; LUZ et al., 2013)	$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{t}{q_2}$ <p style="text-align: center;">Eq. (2)</p>	Em que k_2 e q_2 podem ser obtidos de t/q_t versus t . A variável k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}$) é a constante da velocidade de adsorção pseudo 2º ordem; q_2 (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no equilíbrio.
Difusão Intrapartícula (CHEN et al., 2003; LUZ et al., 2013)	$q_t = k_{in} (t^{1/2})$ <p style="text-align: center;">Eq. (3)</p>	q_t é a quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg g^{-1}); K_{in} representa o coeficiente de difusão intrapartícula $\text{mg g}^{-1} (\text{h}^{-0,5})^{-1}$

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

1.4.2.2 Modelo de difusão homogênea

O modelo de difusão homogênea é utilizado para determinar a difusividade dos íons metálicos no adsorvente estudado.

A situação mais simples é aquela em que a velocidade de adsorção é controlada pela difusão dentro das partículas. Nestas circunstâncias, para sistemas isotérmicos e partículas esféricas, considera-se que o único acúmulo acontece na fase sólida no interior dos poros, ou seja, o adsorbato no interior do poro adsorve instantaneamente, desta forma, o controle ocorre somente por difusão interna (RUTHVEN, 1984).

A Equação (4) é utilizada para o cálculo do coeficiente de difusão homogêneo:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{ef} \frac{\partial q}{\partial r} \right). \quad \text{Eq. (4)}$$

Com as seguintes condições de contorno Equação (5):

$$q(r,0) = q_0; \quad q(r,t) = q_0; \quad \left. \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right) \right|_{r=0} = 0. \quad \text{Eq. (5)}$$

A solução analítica geral da Equação (5) é dada pela Equação (6):

$$\frac{q}{q_e} = \frac{(C_0 - C)}{(C - C_e)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_{ef} t}{r^2} \right) \quad \text{Eq. (6)}$$

onde $\frac{q}{q_e}$ é a fração adsorvida na fase sólida, $\frac{(C_0 - C)}{(C - C_e)}$ é a fração restante na fase fluida,

r é a posição no raio em relação ao centro da partícula considerada esférica em (cm), t é o tempo (s), D_s é o coeficiente de difusão homogênea em (cm² s⁻¹) e n é o número de termos do somatório.

Esta expressão converge rapidamente na região de longos tempos, desde que os grandes termos da soma tornem-se pequenos, tais como na Equação (7):

$$1 - \frac{(C_0 - C)}{(C - C_e)} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 D_{ef} t}{r^2}\right). \quad \text{Eq. (7)}$$

A Equação (8) mostra que, para região de longos tempos de contato, obtém-se os valores de D_{ef} a partir dos dados cinéticos para os primeiros instantes da adsorção (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{q}{q_e} = \frac{(C_0 - C)}{(C - C_e)} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_{ef} \cdot t}{r^2}\right)^{1/2} \quad \text{Eq. (8)}$$

1.4.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção fornecem a quantidade de massa do contaminante adsorvido por unidade de massa de sólido (RUTHVEN, 1984). É a forma mais acertada para se especificar o equilíbrio de adsorção.

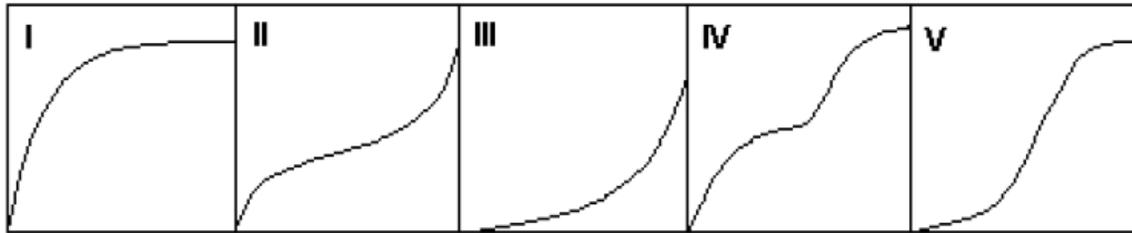
Segundo Ruthven (1984) o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo, isto ocorre quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica. Assim, Isoterma de Equilíbrio de Adsorção é a relação entre a quantidade adsorvida q_e (mg g^{-1}) e a concentração da fase fluida C_e (mg L^{-1}) a uma dada temperatura.

As Isotermas de Equilíbrio de Adsorção são capazes de determinar:

- Como o adsorvente de fato adsorverá o soluto e se a remoção pretendida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de contaminante estudado que o adsorvente adsorverá;
- Determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a remoção do contaminante.

Existem vários tipos de isotermas, Branauer em 1945, classificou em cinco formas principais, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Classificação de isotermas segundo Branauer



Fonte: (RUTHVEN, 1984)

A isoterma tipo I é classificada como tipo Langmuir este tipo é encontrado em sistemas em que o adsorbato é quimiossorvido, e tem sido observada em adsorventes microporosos. A isoterma tipo II é caracterizada pela formação de múltiplas camadas de moléculas do adsorbato na superfície do sólido. Tanto a isoterma tipo II e III são observadas para sólidos não porosos, a isoterma tipo III é uma forma relativamente rara, ambas indicam a formação de múltiplas camadas. As isotermas do tipo IV e V são encontradas em sistemas com sólidos porosos (RUTHVEN, 1984).

1.4.3.1 Modelos Teóricos de Isotermas de Adsorção

Segundo Nascimento et al. (2014) a isoterma de Langmuir é uma das equações mais utilizadas para a representação do processo de adsorção. Foi proposta por Langmuir em 1918, apresenta as seguintes hipóteses:

- Existe um número de sítios.
- Não existe interação entre as moléculas adsorvidas.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. A Equação (9) representa a isoterma de Langmuir.

A Tabela 2 apresenta os diferentes tipos de isotermas, Modelo de Langmuir e Freundlich.

Tabela 2 - Modelos de isotermas de adsorção dos íons metálicos no adsorvente desenvolvido

Isotermas	
Langmuir (RUTHVEN, 1984), (LUZ et al., 2013), (SHAHBAZI; YOUNESI; BADIEI, 2011))	<p>Monocomponente</p> $q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad \text{Eq. (9)}$ $R_L = \frac{1}{1 + b_L C_e} \quad \text{Eq. (10)}$
(ARMBRUSTER; AUSTIN, 1944)	<p>Multicomponente</p> $q_{ei} = \frac{q_{max,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^k b_{L,j} C_{e,j}} \quad \text{Eq. (11)}$
Freundlich (RUTHVEN, 1984), (ULSON DE SOUZA et al., 2012), (SHAHBAZI; YOUNESI; BADIEI, 2011))	<p>Monocomponente</p> $q_e = k_F C_e^{n_F} \quad \text{Eq. (12)}$

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Em que o parâmetro de Langmuir b_L ($L \text{ mg}^{-1}$) é uma constante relacionada com a energia ou entalpia líquida de adsorção, q_{max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção na monocamada; C_e (mg g^{-1}) é a concentração na fase sólida no equilíbrio; q_e (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida na fase sólida.

Com a intenção de prever a favorabilidade da isoterma, os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional, definido pela Equação (10). Considera-se a isoterma favorável quando o fator de separação de Langmuir estiver entre 0 e 1.

O modelo estendido de Langmuir Equação (11) pode ser usado para descrever os dados de adsorção multicomponentes, onde baseia-se na interação entre as espécies, conforme apresentado na Tabela 2.

Onde k é o número de componentes na mistura e as constantes $q_{máx}$ e b_{Li} são obtidas dos dados monocomponentes da espécie “ i ”, C_e é a concentração de equilíbrio da espécie “ i ” no sistema multicomponente (ARMBRUSTER; AUSTIN, 1944).

O modelo proposto por Freundlich considera a adsorção em multicamadas, sendo que o calor de adsorção depende da concentração na fase sólida. A constante de Freundlich k_F indica a força da ligação de adsorção, já o valor de n_F é o fator de heterogeneidade que representa a distribuição de ligação e intensidade de adsorção (KEBEDE et al., 2018). O expoente n_F dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Para uma isoterma ser considerada favorável o valor de n_F de Freundlich precisa variar entre 1 e 10.

1.5 MÉTODO DE ANÁLISES DE DETERMINAÇÃO DE METAIS

Para a determinação da concentração de metais em água, as técnicas mais utilizadas são: EAA (Espectrometria de absorção atômica), ICP OES (espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente) e ICP-MS (espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente).

Para detectar e quantificar os íons metálicos em águas, a técnica analítica de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) tem sido comumente utilizada por apresentar alta sensibilidade a determinação quantitativa de mais de sessenta elementos metálicos. Fundamentalmente a técnica utiliza o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral, a quantificação obedece aos princípios da Lei de Beer (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2007).

O método de análise de metais em água da referência internacional Standard Methods For The Examination of Water & Wastewater 2017 abrange todos os aspectos das técnicas de análise de água e águas residuais. O Standard Methods é uma publicação conjunta da American Public Health Association (APHA), da American Water Works Association (AWWA) e da Water Environment Federation (WEF) (2017), sendo esta metodologia aceita pelos órgãos regulamentadores de análises de água no Brasil.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e equipamentos utilizados e as metodologias empregadas nas análises e experimentos realizados.

1.6 DESENVOLVIMENTO DO ADSORVENTE

O adsorvente utilizado foi obtido através da fruta, na fase verde, da planta *Syagrus romanzoffiana*. O fruto foi coletado na região Norte do Rio Grande do Sul – Brasil. Após a colheita, o fruto coco de Jerivá ainda verde foi levado para a secagem em estufa. Após secagem, o material foi moído, gaseificado e pirolisado a 500°C em forno mufla (Lavoisier, Modelo 400 D) durante 2h e 30 min, tempo obtido através de testes preliminares. Após gaseificação e pirólise o adsorvente foi peneirado em peneira 60 mesh, acondicionado em frascos de polietileno e armazenado em dessecador.

1.7 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A caracterização do adsorvente foi realizada a partir dos seguintes ensaios: tamanho de partícula, testes de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo. Foram realizados experimentos para determinação dos grupos funcionais de superfície utilizando o Método Titulométrico de Boehm, além da análise por FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) e ponto de carga zero (PCZ) do carvão ativado. A fim de conhecer a densidade real do sólido e porosidade foi realizado o ensaio de picnometria a gás hélio. Os testes BET e BJH foram feitos com o objetivo de conhecer a área superficial do material estudado, volume de poros, distribuição do tamanho de poros e irregularidade da partícula. A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de se obter as micrografias da estrutura física da amostra.

1.7.1 Tamanho da partícula

A determinação do tamanho da partícula foi feita pela análise granulométrica, colocando-se 200 g de carvão ativado em peneiras com abertura padrão Mesh Tyler, as quais são mecanicamente agitadas por no mínimo 15 min (agitador de peneiras da marca MinorEndecotts). Então o carvão ativado de cada peneira é separado e armazenado.

1.7.2 Teor de Umidade, Material Volátil, Cinzas e Carbono Fixo

A umidade do carvão foi determinada pelo aquecimento de massa conhecida à temperatura de 105 °C em estufa (Biopar, Modelo B22ST), até estabilização de peso. Por diferença do peso da amostra inicial pela final, obteve-se a umidade. Após esta etapa, a amostra restante foi levada ao forno mufla (Lavoisier, Modelo 400 D) a 950 °C por cerca de 5 a 7 min, resfriada em dessecador e pesada, encontrando desta forma o conteúdo de matéria volátil. Para determinar o conteúdo de cinzas, o material residual da análise anterior foi levado ao forno mufla, inicialmente à temperatura ambiente e elevada até à temperatura de 800 °C, permanecendo até que todo o material fosse queimado. Em seguida o resíduo foi removido do forno, resfriado em dessecador e pesado. Por diferença se obteve o conteúdo de cinzas e carbono fixo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DENORMAS TÉCNICAS, 1989).

1.7.3 Determinação de Grupos Funcionais de Superfície

A determinação dos grupos funcionais da superfície seguiu o método titulométrico de Boehm (BOEHM, 1994; PINTO; SILVA; SARAIVA, 2013), em que 2 g de amostra de carvão foram colocados em contato com 50 mL de 0,1 N das seguintes soluções: NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ e HCl. Os frascos foram selados e agitados em Shaker (EQUILAM, modelo IB 9082A) por 24 h. Após este período, as amostras foram filtradas e obtidas alíquotas de 10 mL. Para a alíquota de NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃ foram adicionadas respectivamente 15 mL, 15 mL e 20 mL da solução de padrão de HCl (0,1N), juntamente com o indicador

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

Para os cálculos dos grupos ácidos foi utilizada a Equação (13):

$$mEq_{g(GA)} = \frac{V_t \times N_a \times (V_{am} - V_b)}{V_{al}} \quad \text{Eq. (13)}$$

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

Para os cálculos dos grupos básicos foi utilizada a Equação (14):

$$mEq_{g(GB)} = \frac{V_t \times N_b \times (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad \text{Eq. (14)}$$

Em que N_b é a concentração da solução de NaOH.

1.7.4 Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A determinação dos grupos funcionais de superfície nas amostras foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada Total de Fourier Atenuada, FTIR – ATR, sendo o ATR (Attenuated Total Reflection) utilizado por se tratar de um sólido com capacidade adsorvente. As amostras foram analisadas à temperatura ambiente, com a faixa

de varredura de 200-4000 1/cm. Para realização do ensaio, as amostras do material adsorvente desenvolvido foram lavadas em excesso de água para garantir a remoção de possíveis contaminantes. Após a lavagem as mesmas foram secas a 358 K, por cerca de 12 horas, a fim de minimizar o efeito da umidade no espectro. A secagem térmica do carvão, foi de baixa graduação para que não houvessem mudanças na estrutura do material. Posteriormente, amostras foram submetidas as medições utilizando-se um Espectrofotômetro de Infravermelho (SHIMADZU - Modelo IR Prestige 21).

1.7.5 Ponto de Carga Zero - (PCZ)

O ponto de carga zero indica o valor do pH no qual um sólido apresenta carga eletricamente nula em sua superfície, denotado por pHPCZ. A superfície do adsorvente será neutra quando o valor de pH for igual ao valor do pHPCZ. Para valores de pH maior do que a superfície (pHPCZ) do adsorvente este se torna carregado negativo, para valores de pH inferiores ao (pHPCZ) haverá uma carga positiva na superfície do adsorvente (ABBAS et al., 2017; ŠOŠTARIĆ et al., 2018). O pHPCZ foi obtido através de 12 soluções de 50 mL de água deionizada adicionadas de quantidades adequadas de HCl e NaOH nos valores de pH de 1 a 12. Após foi adicionado 0,1g de adsorvente sob agitação em Shaker a 140 rpm, por 24 horas à temperatura ambiente (ABBAS et al., 2017; ŠOŠTARIĆ et al., 2018). Após este período mediu-se o pH com medidor de pH da marca TecnoPON.

1.7.6 Picnometria a gás hélio

Com o propósito de conhecer a densidade real do adsorvente estudado, foi realizado o ensaio de picnometria a gás hélio. Este ensaio foi realizado em um Picnômetro Ultracyc 1200e (Quantachrome Instruments) a partir de amostra seca em estufa por 12 h a 100°C.

1.7.7 Adsorção B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller)

Para calcular a área superficial dos adsorventes microporosos, utilizou-se a isoterma de adsorção B.E.T. Criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, o método é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo de uma equação por eles deduzida, permitindo determinar o volume de nitrogênio necessário, para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Para tal, obtém-se o volume da monocamada, através do volume de gás adsorvido, a uma determinada pressão. Para realização do ensaio de adsorção, foram pesados aproximadamente 100 mg da amostra e colocadas em uma célula de cristal de quartzo, onde as amostras foram preparadas de forma a retirar a umidade residual e demais voláteis presentes. Para isso, as amostras passaram por um processo de degaseificação em uma estação de gás do equipamento, em que permaneceram por 20 horas, à 200°C e sob vácuo de 0.1 mmHg. Após este tratamento, a amostra foi acondicionada em uma estação de análise. Na estação de análise, a amostra permaneceu mergulhada em nitrogênio líquido durante todo o ensaio para manutenção da estabilidade térmica.

1.7.8 BJH (Barret, Joyner e Halenda)

Barret, Joyner e Halenda (1951) apresentaram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição de tamanho de poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido, com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto na adsorção, quanto na dessorção, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0.95, ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

1.7.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope - SEM), permite a obtenção de informações estruturais de amostras diversas.

Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE imagem de elétrons retro-espalhados) ou nesta interação a amostra emite o elétron produzindo a chama imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície. As imagens microscópicas foram obtidas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura ZEISS, modelo EVO MA10.

1.8 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO – AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE APLICAÇÃO DO ADSORVENTE

As soluções de íons metálicos foram preparadas com água deionizada a partir de seus respectivos sais: $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (marca Vetec), e água destilada nas seguintes concentrações: 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30 e 20 mg L^{-1} , pH ajustado em 5.5. O estudo de equilíbrio termodinâmico em reator batelada entre o adsorvente desenvolvido e os íons metálicos presentes em solução aquosa (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}), foram realizados nas temperaturas de 23, 33 e $43 \pm 1^\circ\text{C}$ e 120 rpm. Foram adicionados 0,2 g de adsorvente em 9 Erlenmeyers de 100 mL. O tempo de equilíbrio foi obtido dos testes preliminares (30 min). Todos os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata. Para leitura da concentração dos metais remanescente na solução, após a adsorção, foi utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Atômica - EAA de fonte contínua de alta resolução, combinado com amostrador automático (AnalytikJena - ContrAA 700), com metodologia validada, as análises das amostras realizadas em triplicata

A quantidade dos íons metálicos adsorvidos no equilíbrio, mg g^{-1} , em cada Erlenmeyer, foi calculada pela Equação (15) obtida através de um balanço de massa. A concentração de soluto na fase líquida e na fase sólida na interface sólido e líquido pode ser relacionada através de uma isoterma de equilíbrio.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{w} \quad \text{Eq. (15)}$$

Onde, o q_e é a concentração da fase adsorvente após o equilíbrio (mg de íons metálicos/ g adsorvente), C_o e C_e são as concentrações inicial e final (equilíbrio) de íons metálicos em

solução (mg/L), V é a volume de solução (L) e m é a massa de adsorvente (g). Todos os experimentos de equilíbrio foram feitos em duplicata utilizando-se um limite de confiança de 95%.

1.8.1 Efeito da temperatura

Os parâmetros termodinâmicos tais como variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) de adsorção, foram calculados da inclinação e intercepto das curvas $\ln K_c$ versus $1/T$ para a adsorção dos íons metálicos no adsorvente coco de Jerivá, respectivamente, usando a seguinte relação:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{Eq. (16)}$$

ΔG° (variação da energia livre) foi calculada da seguinte relação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq. (17)}$$

Onde R ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) é a constante dos gases, T (K), temperatura absoluta e K_c (L mg^{-1}), é a constante de equilíbrio termodinâmica padrão definido por $q_e C_e^{-1}$.

1.8.2 Isotermas de adsorção multicomponentes

Para os ensaios de equilíbrio multicomponente, as soluções foram preparadas com os sais dos metais e água destilada em proporções iguais para todos os metais (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) sendo os ensaios realizados nas seguintes concentrações: 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20; 22,5; 25 mg/L.

O modelo estendido de Langmuir pode ser usado para descrever os dados de adsorção multicomponentes, onde baseia-se na interação entre as espécies, de acordo com a Equação (11) da Tabela 2.

1.9 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTES

As cinéticas de adsorção foram determinadas para os metais puros e na mistura. Foi estudado o processo de competição de cada composto individualmente e na presença dos demais compostos. O objetivo da realização das cinéticas é a determinação do tempo de equilíbrio para cada adsorbato de interesse.

Os ensaios de cinética monocomponente foram preparadas com 25 mg L⁻¹ de cada íon metálico isolado, 0,2 g de adsorvente em 100 mL de água destilada, colocados em incubadora termostato com agitação orbital sob temperatura de 23°C ± 1 e agitação de 120 rpm. O pH inicial da solução foi ajustado para 5,5. As curvas cinéticas foram obtidas retirando-se amostras em intervalos de tempo pré-determinados (0, 1, 3, 5, 8, 11, 14, 17, 20, 25 minutos).

Os ensaios de cinética multicomponente seguiram a mesma preparação com uma mistura de 25 mg L⁻¹ de cada metal, concentração esta escolhida para garantir a solubilidade dos metais. As curvas cinéticas foram obtidas retirando-se amostras nos mesmos intervalos de tempo da cinética monocomponente.

Todos os experimentos cinéticos foram feitos em duplicata utilizando-se um limite de confiança de 95%.

4 RESULTADOS

Neste item são apresentados e discutidos os resultados experimentais deste estudo.

1.10 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A seguir os resultados da caracterização do novo adsorvente desenvolvido a partir do coo de Jerivá.

1.10.1 Caracterização física

O adsorvente utilizado neste trabalho foi desenvolvido a partir do coco de Jerivá, tratado termicamente. O uso de um tratamento térmico se justifica a fim de minimizar alguns problemas relativos a aplicação de materiais lignocelulósicos *in natura*. De acordo com Stojanović et al. (2018) a aplicação destes materiais *in natura* para o processo de adsorção tem desvantagens adicionais, como baixa capacidade de adsorção e liberação de componentes para a solução. Portanto, tais materiais precisam estar sujeitos a modificações e ou ativações. Dessa forma, os compostos orgânicos solúveis são extraídos e os desempenhos de adsorção são melhorados.

Após a gaseificação e pirólise do adsorvente, o mesmo foi selecionado numa faixa de granulometria média de 60 mesh, granulometria que apresentou melhor resultado de adsorção observado nos testes preliminares. A influência do tamanho da partícula do adsorvente para adsorção de íons metálicos também foi estudada por Souza e Moreira (2007) onde observou aumento na capacidade de adsorção conforme diminuía-se a granulometria do adsorvente. Resultados semelhantes também foram encontrados neste trabalho.

Após classificação granulométrica foram realizados os ensaios de caracterização física, onde foram encontrados 26,47% de material volátil (em base seca), baixa umidade (1,17% em base seca), baixo conteúdo de cinzas (13,53% em base seca) e elevado conteúdo de carbono fixo (58,83% em base seca).

De acordo com Grimwood and Ashman (1975) os constituintes da casca de coco incluem aproximadamente 29% de lignina, 23% de celulose e 26% de pectinas e

hemiceluloses e em torno de 5% de matéria inorgânica além de até 26% de material volátil como compostos de água. De acordo com Luz et al. (2013) os resultados de baixa umidade, baixo teor de cinzas e elevada quantidade de carbono fixo, demonstram que este adsorvente pode ser qualificado como um bom material para o processo de adsorção.

Segundo Stojanović et al. (2018) a vantagem da utilização de materiais lignocelulósicos no tratamento de águas é que a celulose (que geralmente domina a composição desses materiais) tem boa estabilidade química e resistência mecânica devido à sua estrutura cristalina. No entanto, a celulose tem um número limitado de grupos hidroxilas livres que estão disponíveis para ligação de íons metálicos. Isto acontece porque na maioria desses grupos estão envolvidos na formação de um grande número de ligações inter e intramoleculares de hidrogênio.

1.10.2 Determinação de grupos funcionais

Para a determinação dos grupos funcionais de superfície, seguiu-se o Método Titulométrico de Boehm. Através dos resultados obtidos do carvão ativado, observou-se grupos funcionais básicos ($9,58 \times 10^{-4}$ mEq g^{-1}) e grupos superficiais ácidos ($2,82 \times 10^{-4}$ mEq g^{-1}). Dentre os grupos superficiais ácidos encontrados observou-se maior quantidade de lactonas ($2,16 \times 10^{-4}$ mEq g^{-1}), grupos carboxílicos e fenólicos ($2,5 \times 10^{-5}$ mEq g^{-1} e $4,16 \times 10^{-5}$ mEq g^{-1} , respectivamente). Resultados semelhantes foram encontrados por Zhu e Kolar (2016) que estudaram a remoção de p-cresol em carvão ativado de casca de coco.

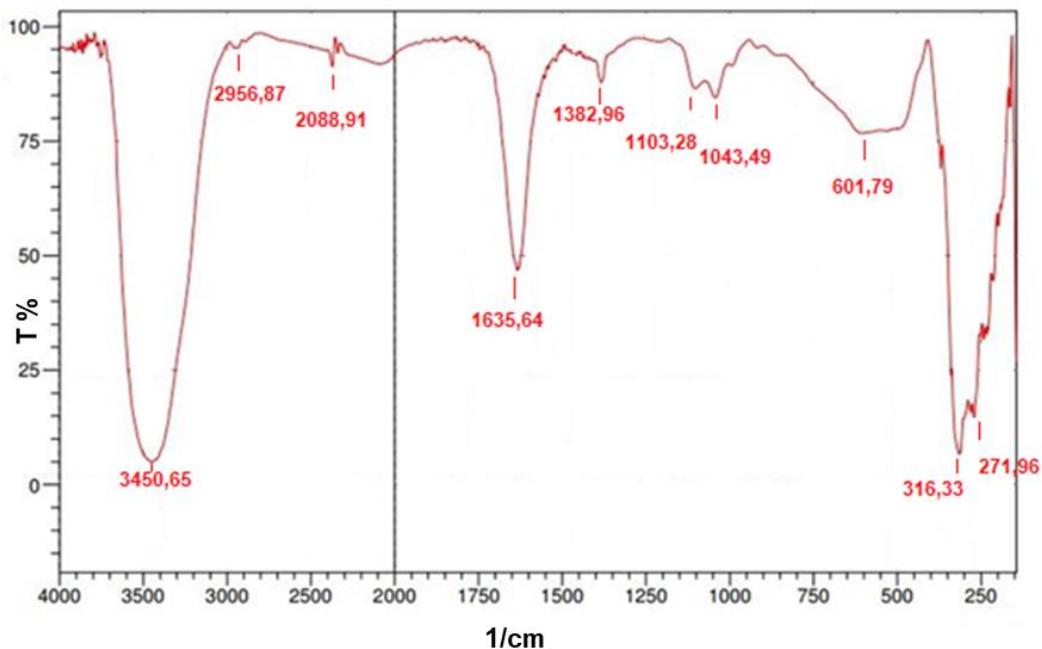
1.10.3 Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 3 é representado o espectrômetro de infravermelho referente a amostra de material carbonáceo produzido a partir do processo de gaseificação e pirólise dos frutos da espécie *Syagrus romanzoffiana*.

A espectroscopia de infravermelho permite identificar compostos da amostra devido a vibração das moléculas em determinados números de ondas (VIDAL et al., 2015). A presença de grupos funcionais como C – O, C = O, C – H e O – H é uma das principais características atribuída à presença de celulose, hemiceluloses e lignina, o que é característico das fibras naturais (SREEKALA; KUMARAN; THOMAS, 1998).

A característica mais marcante deste espectro é a presença de uma banda ampla em $3450,6 \text{ cm}^{-1}$, esta região geralmente pertencente ao alongamento dos grupos hidroxil (XUEQIU et al., 2017) -OH carboxil e ou fenol (SUN et al., 2017). Sabe-se que na faixa de $3800\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ encontram-se a região de frequência para ligações contendo hidroxil (SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Figura 3 - Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FITR) do coco de Jerivá



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O pico em $1635,64 \text{ cm}^{-1}$ condiz com a presença de grupos oxigenados (-C=O) e ou aromáticos (-C=C-) (lignina) (VIDAL et al., 2015). De acordo como Baysal et al. (2016) e Song et al. (2017), geralmente são encontrados na frequência entre $1600 \text{ e } 1850 \text{ cm}^{-1}$. A presença dos grupos aromáticos (-C=C-) também pode ser reforçada, pela presença

do grupo alifático C-H encontrado no pico de $2956,87\text{ cm}^{-1}$ (3000 até 2800 cm^{-1}) (SONG et al., 2017). Xueqiu et al. (2017) avaliaram as alterações nas propriedades físicas de carvões, onde observaram que picos na frequência de $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ são indicativos a presença de estruturas contendo oxigênio. Já estruturas alifáticas são comumente encontradas na faixa de ($2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$) (BAYSAL et al., 2016) e estruturas hidroxílicas entre ($3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$) (SONG et al., 2017). Os picos em $1103,28$ e $1043,49\text{ cm}^{-1}$ sugerem a presença dos grupos éter, fenólicos e álcoois, esses grupos segundo a literatura estão presentes em picos entre (1300 e 1000 cm^{-1}) (SONG et al., 2017; WANG et al., 2017).

Assim acredita-se que a análise realizada nos espectrometro de infravermelho obtido do carvão de Jerivá reflete a presença dos grupos acima apresentados, o que pode ser reafirmado e observado nos dados encontrados em Silverstein, Webster e Kiemle (2006).

Os resultados obtidos a partir da análise de FTIR reforçam os obtidos na determinação dos grupos funcionais superficiais, que mostraram a presença grupos superficiais básicos e ácidos. Os grupos superficiais básicos favorecem a adsorção dos metais enquanto os grupos superficiais ácidos, tais como os carbonílicos, carboxílicos e fenólicos, podem desenvolver uma dupla camada na superfície do adsorvente potencializando também a adsorção dos metais estudados.

1.10.4 Densidade real, Ponto de Carga Zero (pHPCZ) e Análise BET e BJH

A densidade real do material produzido a partir do coco de Jerivá foi obtida por análise de picnométrica com gás hélio sendo apresentada na Tabela 3, juntamente com os resultados de área BET e BJH e Ponto de Carga Zero.

Tabela 3 - Resultados obtidos de densidade real, área BET e BJH para o adsorvente produzido a partir de coco de Jerivá

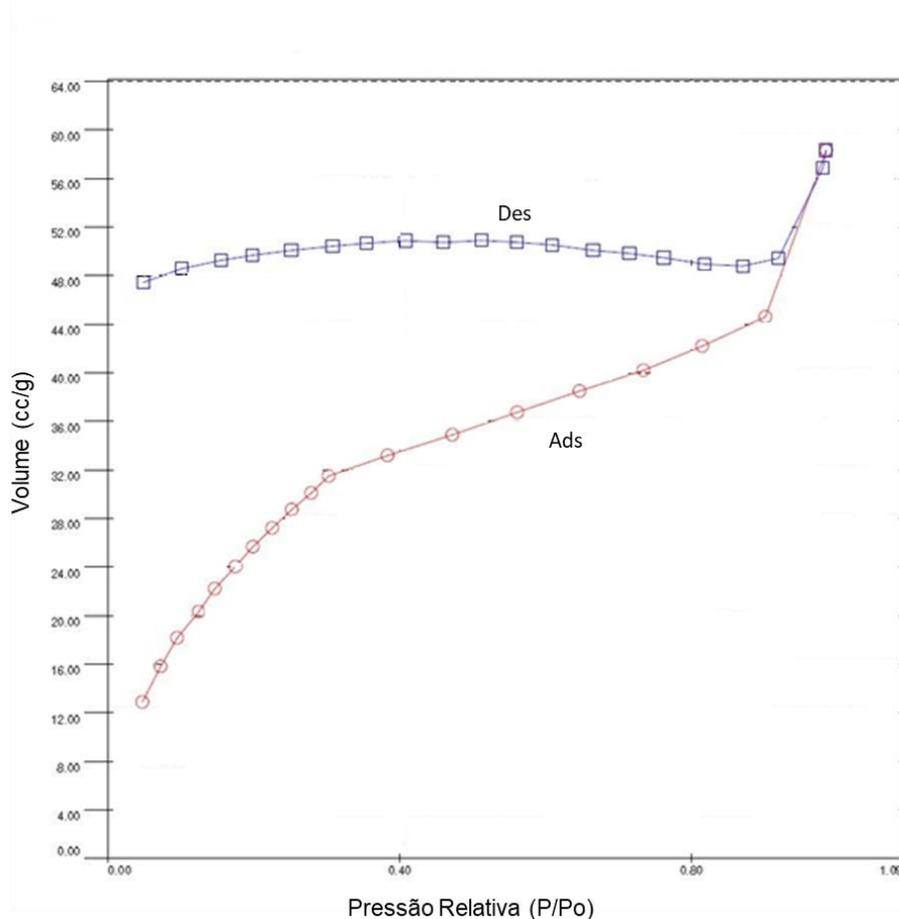
Parâmetros	Valores
Densidade real	1529,8 kg m ⁻³
pH _{PCZ}	8,6
Área superficial	107,57 m ² g ⁻¹
Volume de poro	0,048 cm ⁻³ g
Diâmetro médio dos poros	34,5 Å
Área interna dos poros	18,31 m ² g ⁻¹
Distribuição dos poros	18 - 400 Å

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Pelos resultados obtidos na análise de densidade do material adsorvente foi possível verificar que a mesma se encontra muito próxima das densidades obtidas em estudos utilizando outros materiais. O carvão ativado produzido a partir do caroço de buriti por exemplo apresentou uma densidade real de 1.759 kg m⁻³ (PINTO; SILVA; SARAIVA, 2013). Mohan and Gandhimathi (2009) encontraram uma densidade aparente de 2.510 kg m⁻³ utilizando cinzas volantes de carvão como adsorvente. Já Kumar et al. (2005) encontraram uma densidade aparente de 740 kg m⁻³ para o adsorvente de aerogel.

Na análise de ponto de carga zero do adsorvente (pH_{PCZ}) obteve-se um valor de 8,6, cabe destacar que este parâmetro é de extrema importância, uma vez que o pH afeta a adsorção de íons metálicos. Segundo Appel et al. (2003) a intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme as cargas da superfície do adsorvente, que dependem da sua composição e características.

A análise da propriedade estrutural do adsorvente inclui a determinação da área superficial, extensão da microporosidade e a distribuição do tamanho dos poros. A Figura 4 representa a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio da amostra do adsorvente desenvolvido.

Figura 4 - Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ para o carvão ativado de coco de Jerivá

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Através da classificação de isotermas propostas por BET, a isoterma que representa a curva encontrada na Figura 4 através da adsorção de N₂ é a do tipo II (Figura 2). A isoterma do tipo II é caracterizada pela formação de múltiplas camadas de moléculas do adsorbato na superfície do sólido. Este tipo, que é conhecido como BET (Brunauer, Emmett e Teller), tem sido encontrado em sistema com sólidos não porosos (RUTHVEN, 1984). Esse resultado é justificado devido a baixa granulometria apresentada pelo adsorvente desenvolvido neste trabalho para a adsorção de metais pesados.

As medidas da pressão relativa e do volume adsorvido do gás N₂ são comumente usadas em vários modelos matemáticos para calcular a cobertura da monocamada de N₂ adsorvido na superfície do adsorvente. O modelo BET foi aplicado aos dados de adsorção de N₂ à pressão relativa de 0,05-1,00, quando a cobertura da monocamada de moléculas

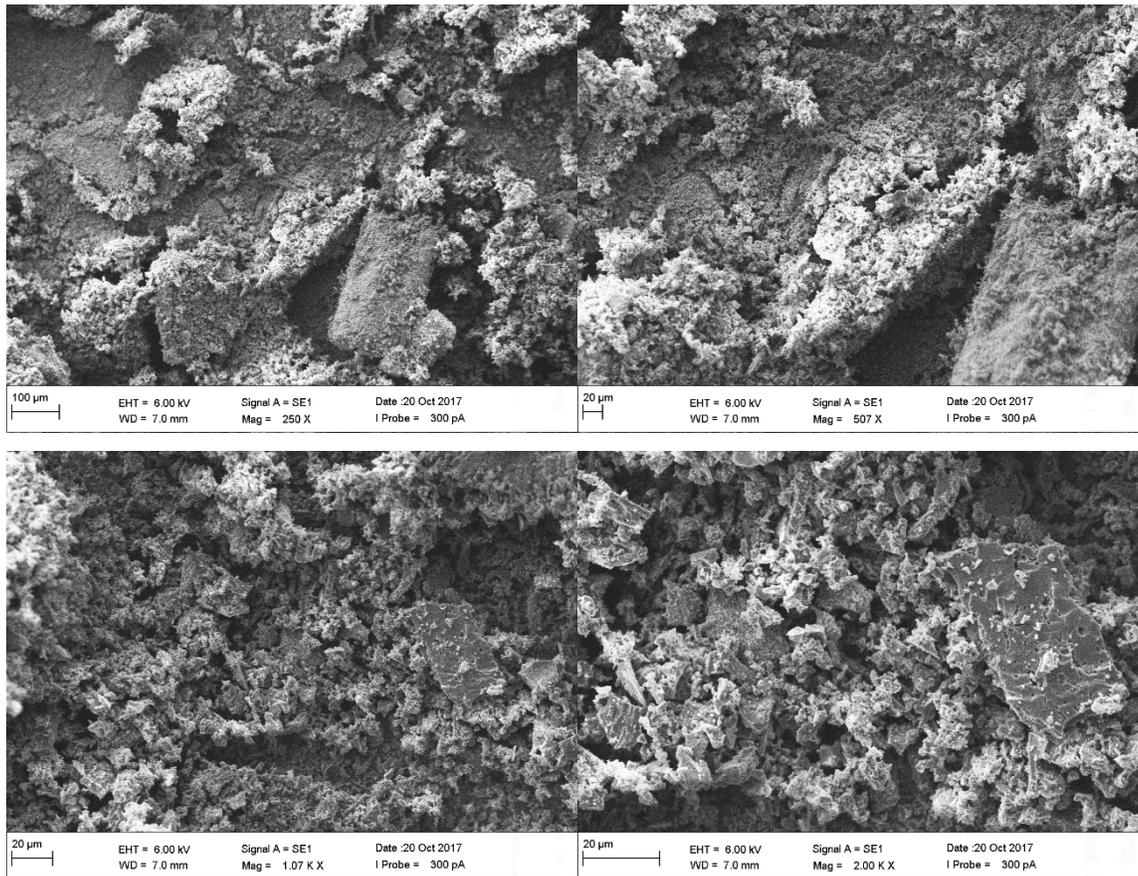
de N_2 é assumida para ser completa, obtendo-se deste modo a área superficial do carvão ativado (RUTHVEN, 1984).

Os resultados da caracterização textural do adsorvente mostrou uma boa área superficial ($107,57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Com uma distribuição de poros entre o valor mínimo de 18 \AA e o valor máximo de 400 \AA , com a maioria dos poros entre 20 e 50 \AA . Singh and Balomajumder (2016) encontraram uma área superficial de $81,82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ em carvão ativado de casca de coco, onde afirmaram que para este valor de área superficial o material já pode ser utilizado como adsorvente. Šoštarić et al. (2018) encontraram uma área superficial de $15,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para native apricot shell e $20,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para apricot shell tratada com álcali. Através dos resultados obtidos para a BET, BJH e da densidade real é possível verificar o potencial de aplicação do material desenvolvido em processos de adsorção em águas contaminadas.

1.10.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da superfície do carvão ativado foram obtidas pela Microscopia Eletrônica de Varredura, nas ampliações de 250, 507, 1070 e 2000 vezes e são apresentadas na Figura 5. É possível visualizar na figura o grande número de poros existentes confirmando os resultados da caracterização estrutural, no qual se obteve que a distribuição do tamanho de poros varia entre 20 a 50 nanômetros, sendo que predominam os mesoporos (diâmetro médio em torno de $34,5$ nanômetros).

Figura 5 - Microscopia Eletrônica de Varredura MEV nas ampliações de 250, 507, 1070 e 2000 vezes



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

1.11 EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção mono e multicomponente são apresentadas a seguir.

1.11.1 Isoterma de adsorção monocomponente

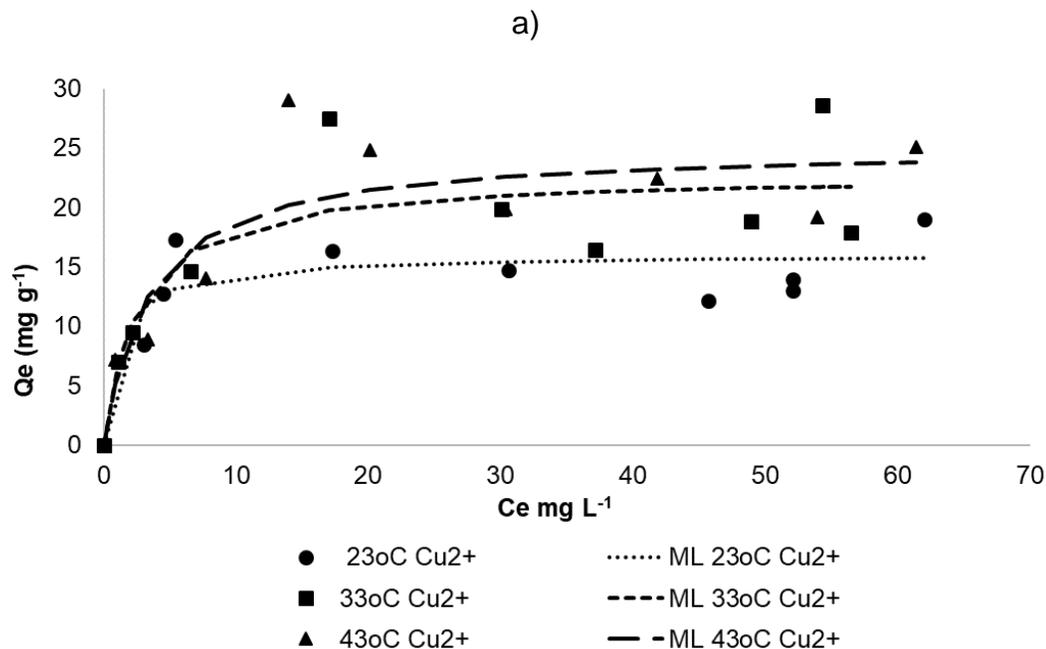
O equilíbrio de adsorção fornece informações fundamentais para elucidar a aplicabilidade do processo de adsorção (KEBEDE et al., 2018b). O estudo de adsorção foi realizado com o objetivo de determinar a capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos no adsorvente desenvolvido e avaliar a sua eficiência. O tempo para atingir o equilíbrio, entre os compostos na solução e o adsorvente, foi obtido em testes cinéticos preliminares (30 min), sendo o mesmo encontrado por Malik, Dahiya and Lata (2017) que

estudaram a adsorção de cobre, níquel, chumbo e zinco em solução aquosa utilizando adsorvente de casca de coco.

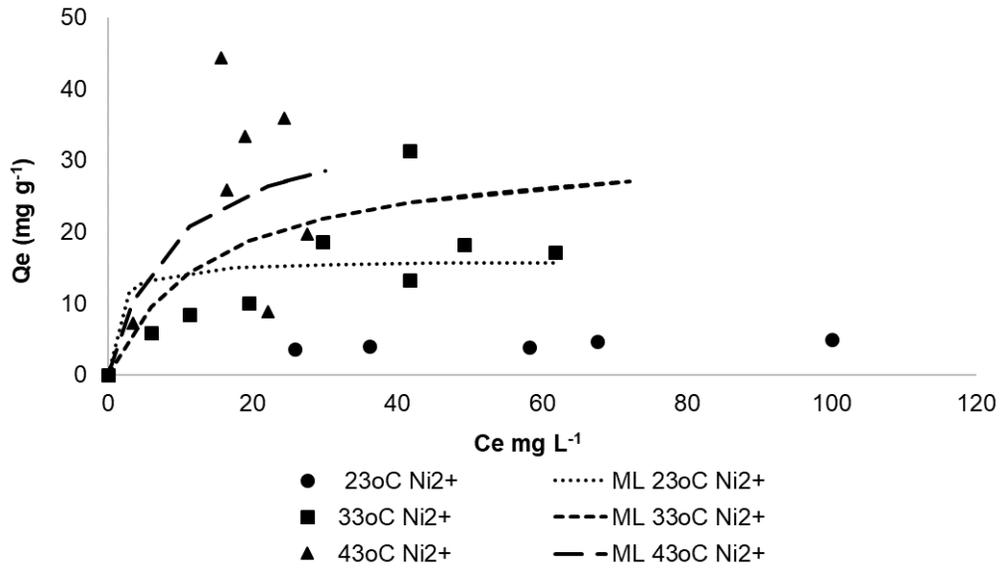
Assim a quantidade de contaminante removido por unidade de massa do sólido adsorvente foi determinada através do uso da Equação (15). Todos os resultados obtidos experimentalmente para o equilíbrio de adsorção dos íons metálicos foram ajustados usando o método dos mínimos quadrados com o software STATISTICA 10, seguindo os modelos Langmuir e Freundlich (Tabela 2).

A Figura 6 (a-d) apresenta os resultados das isotermas de adsorção experimentais para os metais estudados, apresentando o melhor resultado dos ajustes, que foi pelo modelo de Langmuir.

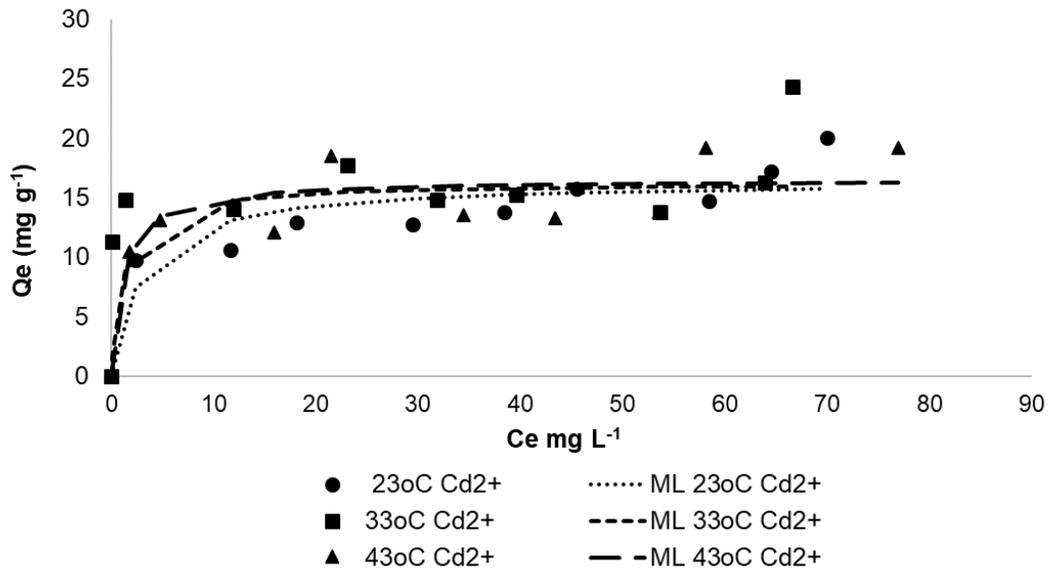
Figura 6 - Isotherma de adsorção do adsorvente desenvolvido, ajustadas pelo modelo de Langmuir; Temperaturas 23, 33 e 43° ($\pm 1^\circ\text{C}$); $m = 0,2\text{ g}$; $\text{pH} = 5,5$; 120 rpm, (a) Cu^{2+} , (b) Ni^{2+} , (c) Cd^{2+} , (d) Zn^{2+} .

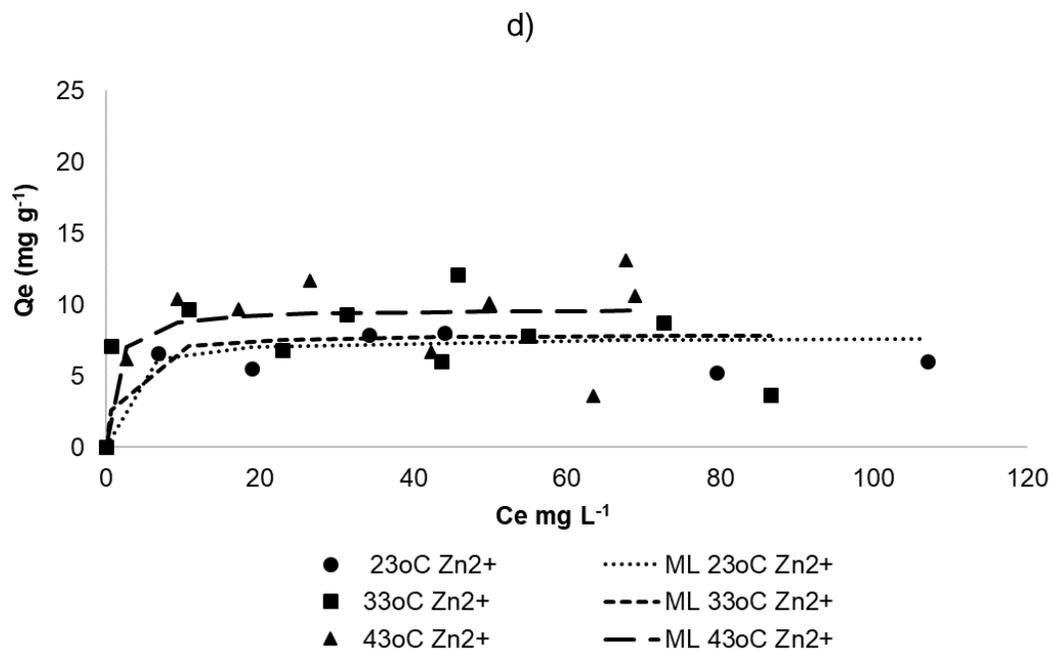


b)



c)





Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para os íons metálicos estudados.

	T (°C)	Langmuir			Freundlich			
		q_{\max} (mg g ⁻¹)	b_L (L g ⁻¹)	R ²	RL	n_F	k_F	R ²
Cu ²⁺	23	16,01	0,85	0,89	0,01-0,06	12,12	11,32	0,87
	33	22,76	0,38	0,87	0,03-0,12	4,66	9,55	0,84
	43	25,08	0,30	0,90	0,03-0,14	0,22	10,27	0,85
Ni ²⁺	23	5,55	0,05	0,99	0,13-0,43	4,15	1,63	0,99
	33	29,07	0,07	0,87	0,18-0,54	2,12	3,15	0,61
	43	36,99	0,11	0,81	0,08-0,31	2,39	7,18	0,75
Cd ²⁺	23	16,38	0,34	0,98	0,02-0,13	4,52	6,69	0,96
	33	16,23	0,87	0,87	0,01-0,05	7,92	9,91	0,88
	43	16,50	0,90	0,90	0,00-0,003	14,65	13,12	0,91
Zn ²⁺	23	7,71	0,57	0,97	0,02-0,08	7,33	4,60	0,87
	33	8,01	0,74	0,74	0,00-0,003	11,40	7,90	0,74
	43	9,71	0,98	0,90	0,01-0,05	18,38	7,60	0,72

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A adsorção de íons Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ sobre o adsorvente desenvolvido, mostrou que o modelo de isoterma de Langmuir obteve melhor ajuste com os dados experimentais (R² variando entre 0,89 e 0,99). Segundo Ruthven (1984), Brunauer em 1945 classificou esta forma de isoterma como isoterma do Tipo I - Langmuir, que é caracterizada por uma aproximação monotônica para um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de uma camada completa.

Os dados do fator de separação adimensional ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio de Langmuir, R_L , variaram de 0 a 1, mostrando-se adsorção favorável para todos os íons metálicos estudados. Já o parâmetro, n_F de Freundlich não revelou adsorção favorável para todos os íons metálicos estudados ($1 < n_F < 10$).

A capacidade máxima de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho do adsorvente. A adsorção dos íons metálicos estudados sob o

adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá se mostrou endotérmica. Os parâmetros obtidos na Tabela 4 mostram uma melhor capacidade de adsorção para o Ni^{2+} (36,99 mg g^{-1}) seguido do Cu^{2+} (25,08 mg g^{-1}), Cd^{2+} (16,50 mg g^{-1}), e Zn^{2+} (9,71 mg g^{-1}) para a maior temperatura estudada (43°C). Šoštarić et al. (2018) encontraram uma capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos de 22,19 mg g^{-1} para o Pb^{2+} , 5,06 mg g^{-1} para o Zn^{2+} e 4,24 mg g^{-1} para o Cu^{2+} , para damasco tratado com álcali em uma temperatura de 50°C.

Os estudos de Malik, Dahiya e Lata (2017) demonstraram uma capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos de 443 mg g^{-1} para o Cu^{2+} , 404,5 mg g^{-1} para o Ni^{2+} e 338 mg g^{-1} para o Zn^{2+} , para o adsorvente casca de coco. Ainda segundo os autores, que utilizaram concentrações iniciais dos compostos metálicos de 100 a 500 mg L^{-1} , a capacidade máxima de adsorção aumenta conforme se aumenta a concentração do adsorbato e a massa de adsorvente, aumentando a força motriz para o transporte. Os estudos de Meena et al. (2008) demonstraram a capacidade máxima de adsorção para íon de Cd^{2+} em casca de mostarda de (42,85 mg g^{-1}). Guiza (2017) obteve em seu estudo uma capacidade máxima de adsorção do Cu^{2+} em casca de laranja de 63,30 mg g^{-1} .

1.11.2 Efeito da temperatura

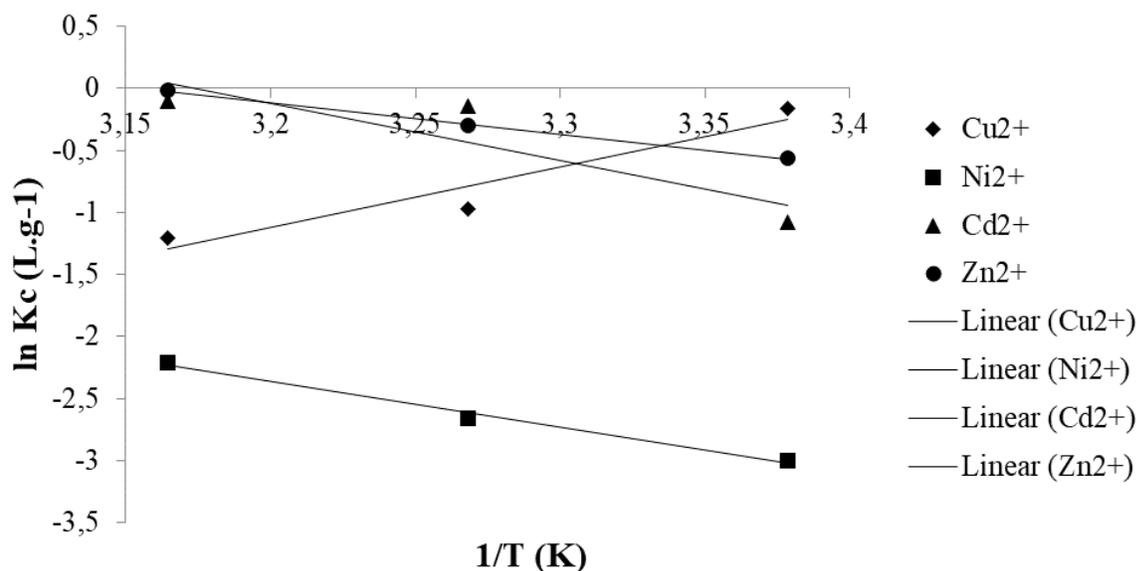
A Figura 7 mostra o plote de $\ln K_c$ versus $1/T$ para os metais estudados sob o carvão obtido do coco de Jerivá. Neste estudo observa-se que a adsorção dos íons metálicos aumenta conforme aumenta-se a temperatura (23 para 43°C). O aumento da capacidade de adsorção com a temperatura indica um processo endotérmico. Este pode ser atribuído a um aumento no número sítios ativos disponíveis para adsorção no adsorvente ou na dessolvatação das espécies adsorventes e na diminuição da espessura da camada limite ao redor do adsorvente com a temperatura, de modo que a resistência de transferência de massa do adsorbato na camada limite diminui.

Em temperaturas mais altas, a possibilidade de difusão do soluto dentro dos poros do adsorvente não pode ser descartada. Como a difusão é um processo endotérmico, maior adsorção será observada em altas temperaturas (MEENA et al., 2008). Assim, a taxa de difusão de íons no processo de transporte de massa externa aumenta com a

temperatura. Os resultados obtidos foram substanciados pelos vários parâmetros termodinâmicos avaliados de adsorção (Tabela 5).

Os parâmetros termodinâmicos, tais como ΔH° (variação de entalpia) e ΔS° (variação de entropia) de adsorção foram determinadas da inclinação e intercepção do gráfico de Vant Hoff de $\ln K_c$ versus $1/T^{-1}$ (Figura 7).

Figura 7 - Gráfico de Vant Hoff para adsorção dos íons metálicos.



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros termodinâmicos ΔH° , ΔS° e ΔG° para adsorção dos íons metálicos sob o adsorvente desenvolvido, onde é possível verificar que o Ni^{2+} , Cd^{2+} e o Zn^{2+} apresentaram valores de ΔH° positivos indicando que o processo de adsorção é endotérmico, enquanto o Cu^{2+} obteve valor negativo apontando que o processo para este íon metálico é exotérmico. O processo endotérmico também pode ser confirmado observando-se os resultados da capacidade máxima de adsorção (q_{max}), na Tabela 4, no qual aumenta conforme aumenta-se a temperatura da solução.

Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção dos íons metálicos adsorvidos no coco de Jerivá.

	T (°C)	Parâmetros Termodinâmicos		
		ΔG° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
Cu ²⁺	23	41,29		
	33	42,73	-0,04	-0,14
	43	44,08		
Ni ²⁺	23	-23,13		
	33	-23,92	0,03	0,08
	43	-24,70		
Cd ²⁺	23	-35,87		
	33	-37,09	0,04	0,12
	43	-38,30		
Zn ²⁺	23	-19,63		
	33	-20,30	0,02	0,07
	43	-20,96		

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os resultados de ΔS° foram positivos para o Ni²⁺, Cd²⁺ e o Zn²⁺ indicando afinidade do adsorvente, já o sinal negativo para o Cu²⁺ pode estar relacionado com a diminuição do grau de liberdade da interface sólido/líquido durante a adsorção. Os resultados de ΔG° encontrados foram negativos para Ni²⁺, Cd²⁺ e o Zn²⁺ o que indica um processo espontâneo da adsorção para os três íons metálicos avaliados em diferentes temperaturas, com exceção apenas para o Cu²⁺.

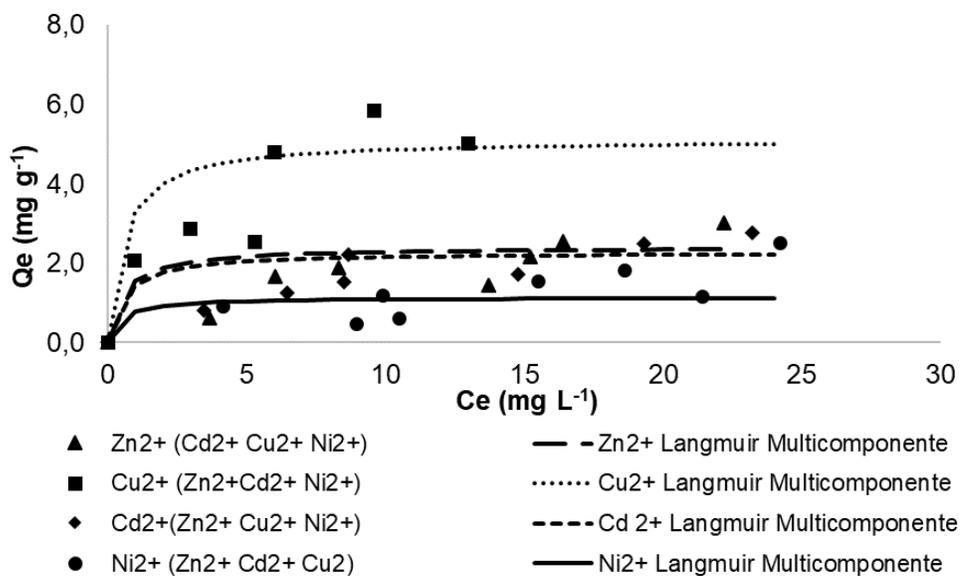
Portanto os resultados mostrados neste trabalho, de que o aumento da temperatura aumenta o processo de adsorção de íons metálicos usando adsorvente de coco de Jerivá, também é verificado na literatura para outros adsorventes. Assim como em Malik et al. (2017) a adsorção nos íons de Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺ nas temperaturas de (30,

60 e 80°C), e Meena et al. (2008) na remoção dos íons de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+} nas temperaturas de 20 e 30°C.

1.11.3 Isotermas de adsorção multicomponente

As isotermas de adsorção do sistema multicomponente foram obtidas na combinação de todos os íons metálicos (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) a $23^\circ\text{C} \pm 1$, 120 rpm utilizando 0,2 g de adsorvente. A Figura 8 apresenta as isotermas de adsorção obtidas.

Figura 8 - Isoterma de Langmuir multicomponente dos íons metálicos. Temperatura $23^\circ\text{C} \pm 1$; $m = 0.2$ g; $\text{pH} = 5,5$; 120 rpm



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

No sistema multicomponente, existem três tipos de efeitos exibidos (AGARWAL; THAKUR; BALOMAJUMDER, 2013):

- 1) Sinergismo - o efeito da mistura do componente na solução é maior que o seu efeito individual.
- 2) Antagonismo - o efeito da mistura do componente na solução é menor que o seu efeito individual.

3) Não interação - o efeito da mistura do componente na solução não é nem menor nem maior que o do seu efeito individual.

A adsorção máxima de íons metálicos monocomponente na temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$, $q_{\text{máx}}$, é $5,55 \text{ mg g}^{-1}$ para Ni^{2+} , $16,01 \text{ mg g}^{-1}$ para Cu^{2+} , $16,38 \text{ mg g}^{-1}$ para Cd^{2+} e $7,71 \text{ mg g}^{-1}$ para o Zn^{2+} , no sistema multicomponente a adsorção máxima, $q_{\text{máx}}$, é $5,00 \text{ mg g}^{-1}$ para o Cu^{2+} , $2,35 \text{ mg g}^{-1}$ para o Zn^{2+} , $2,22 \text{ mg g}^{-1}$ para o Cd^{2+} e $1,11 \text{ mg g}^{-1}$ para o Ni^{2+} , o que caracteriza uma adsorção antagônica. Guijarro-Aldaco et al. (2011) relatam em seu estudo que há uma adsorção antagônica desses metais pesados na remoção multicomponente.

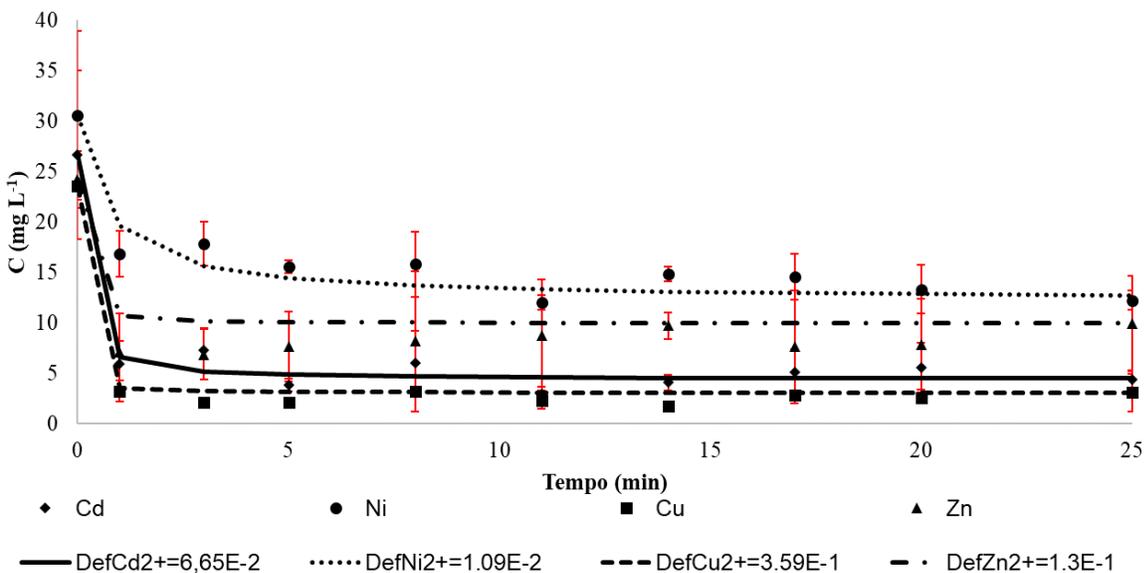
A presença simultânea de diversos metais causa interferência e competição entre estes, bem como o local de adsorção (FEBRIANTO et al., 2009). Além disso, diversos estudos relataram que a presença de co-íons na solução pode reduzir a remoção de metais pesados devido à adsorção de competição entre esses contaminantes (AGARWAL; THAKUR; BALOMAJUMDER, 2013; SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2008). Através dos ensaios realizados foi possível observar que, em particular, Cu^{2+} e Cd^{2+} parecem ser mais afetados pela presença de outras espécies metálicas na solução.

A ordem de preferência para captação é justificada através das propriedades físico-químicas dos íons metálicos, pois estas provam ser um fator importante na decisão da ligação de íons metálicos em adsorventes. Devido às interações químicas entre espécies de íons metálicos em misturas de múltiplos componentes, o componente que possui maior afinidade será prontamente adsorvido nos locais de adsorção disponíveis (BUENO et al., 2008). Por exemplo, o íon de cobre tem maior adsorção no sistema multicomponente devido ao seu elétron desemparelhado, que é mais facilmente atraído pelo campo elétrico proveniente do adsorvente do que os íons de cádmio, por exemplo, dos quais os elétrons estão emparelhados (SHEN; DUVNJAK, 2010). A maior eletronegatividade do cobre em comparação aos demais íons metálicos também influencia no processo de adsorção (SASTRI; PERUMAREDDI, 1997). Todas essas situações justificam a máxima adsorção de o Cu^{2+} , seguido do Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} na mistura.

1.12 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

As cinéticas de adsorção são realizadas com o objetivo de determinar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio da adsorção (KEBEDE et al., 2018). A cinética de adsorção descreve a taxa de adsorção do soluto na interface sólido líquido. Os resultados cinéticos monocomponentes para os íons metálicos estudados são apresentados na Figura 9.

Figura 9 - Cinética de adsorção dos íons metálicos Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ($m=0,2$ g; $C_{in}=25$ mg L^{-1} ; 120 rpm, pH 5,5, 23°C)



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

A concentração estudada foi de aproximadamente 25 mg L^{-1} , esta foi escolhida visando garantir a solubilidade dos íons metálicos em solução, com objetivo de realizar futuros testes de adsorção na mistura.

Para os quatro metais estudados, a velocidade de adsorção foi considerada rápida, em torno de 15 min. Um dos motivos pode estar relacionado a granulometria do adsorvente, 60 mesh, adsorção na superfície e no macroporo. Outro motivo da rápida adsorção pode estar relacionado à forte agitação (120 rpm), no qual diminui a espessura da camada limite, diminuindo as resistências e promovendo uma rápida transferência de massa da fase fluida para a superfície do adsorvente.

A cinética de adsorção é inicialmente mais rápida, devido a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente. A medida que a adsorção vai ficando mais lenta o processo de adsorção vai acontecendo na superfície interna do adsorvente, transporte este que é facilitado pela agitação da solução, sendo a difusão do adsorvato no adsorvente a etapa limitante da velocidade de sorção (COELHO et al., 2014).

Os valores de D_{ef} encontrados através da utilização do modelo de difusão homogênea são próximos quando comparados com a ordem de grandeza dos valores encontrados na literatura para outros sistemas soluto/adsorvente (CHATZOPOULOS; VARMA, 1995).

Neste trabalho, os coeficientes de difusão foram obtidos da Equação (8) e os resultados foram $D_{efCu^{2+}} = 0,3591 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,99$, $D_{efZn^{2+}} = 0,13 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,99$, $D_{efCd^{2+}} = 0,0664 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,99$ e $D_{efNi^{2+}} = 0,0109 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0,95$. O coeficiente de difusão efetivo, D_{ef} , depende da porosidade da partícula, do diâmetro do poro, da tortuosidade e da natureza das espécies que se difundem. De acordo com os valores D_{ef} obtidos a partir do modelo, é possível verificar que a difusividade seguiu ordem de $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, o íon de cobre apresenta maior difusão que os demais compostos estudados. Vidal et al. (2015) estudaram a adsorção dos íons metálicos de cobre, níquel, cádmio e chumbo, e da mesma forma o cobre foi o íon com maior coeficiente de difusão ($0,534 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$), segundo os autores, o maior coeficiente de difusão pode estar relacionado a grupos funcionais polares do adsorvente da fibra natural.

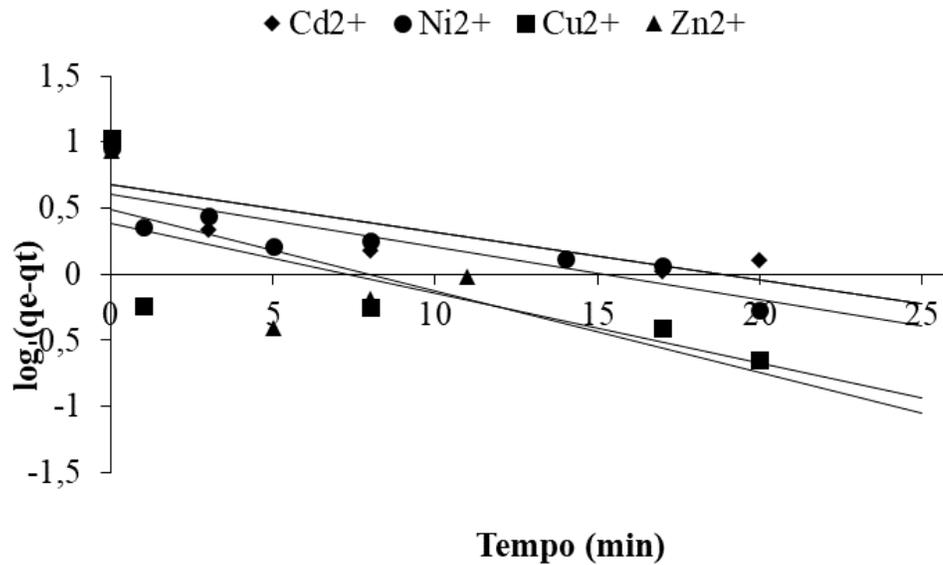
Após os instantes iniciais da adsorção, a velocidade diminui, devido à difusão do soluto na estrutura interna do adsorvente (nos mesoporos), deste modo, a distribuição do tamanho de poros influenciará na difusividade efetiva.

1.12.1 Resultados cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda ordem e Difusão Intrapartícula

Com o estudo cinético pode se identificar qual o modelo cinético que governa o processo de adsorção. Os modelos cinéticos mais empregados são os de pseudo-primeira ordem, pseudo-pegunda ordem e difusão intrapartícula.

A equação linear de pseudo-primeira ordem é uma das equações de velocidade de adsorção de soluto em solução líquida mais utilizada. A seguir são apresentados os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Figuras 10 e 11).

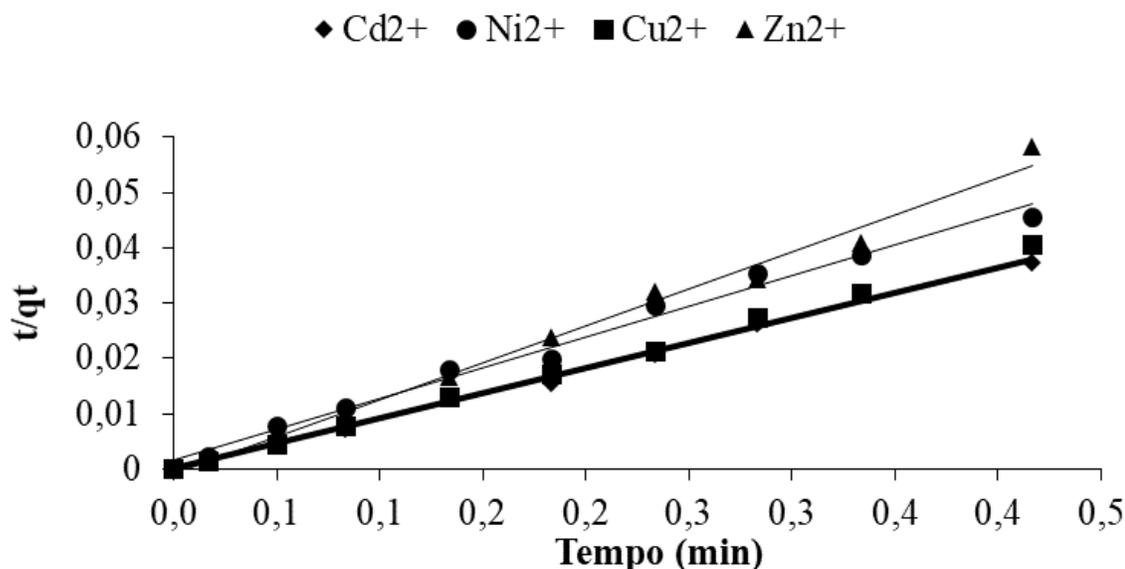
Figura 10 - Cinética de Pseudo-Primeira Ordem dos íons metálicos Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ($m=0,2$ g; $C_{in}=25$ mg L^{-1} ; 120 rpm, pH 5,5, 23°C)



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O valor de q_e e k_1 foram obtidos a partir da inclinação e interceptão do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ vs. t e estão apresentados na Tabela 6.

Figura 11 - Cinética de Pseudo-Segunda Ordem dos íons metálicos Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ($m=0,2$ g; $C_{in}=25$ mg L^{-1} ; 120 rpm, pH 5,5, 23°C)



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Tabela 6 - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-primeira, Pseudo-segunda Ordem e Difusão intrapartícula obtidas para os íons metálicos.

	Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem			Difusão Intrapartícula	
	q_e exp. (mg g^{-1})	k_1 (g mg h^{-1})	q_1 (g mg^{-1})	R^2	k_2 (g mg h^{-1})	q_2 (g mg^{-1})	R^2	k_{in} (mg (g.h ^(1/2)) ⁻¹)	R^2
Cd^{2+}	11,84	4,93	4,72	0,62	103,51	10,98	0,99	37,15	0,77
Ni^{2+}	9,15	5,51	4,04	0,73	8,29	8,97	0,98	8,47	0,96
Cu^{2+}	10,74	7,26	2,40	0,53	46,72	10,36	0,99	49,84	0,86
Zn^{2+}	8,67	8,50	3,07	0,49	22,32	7,48	0,98	3,38	0,87

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

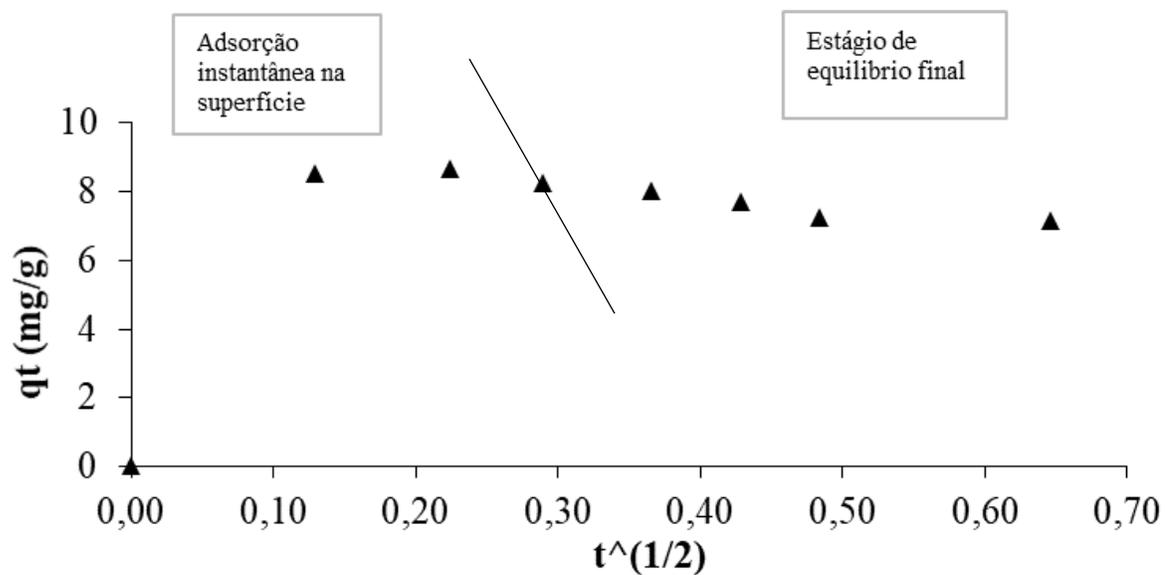
Como é mostrado nas Figuras 10, 11 e Tabela 6 os modelos de reação de pseudo-primeira ordem e reação de pseudo-segunda ordem foram usados para estudar a cinética de adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} no adsorvente de coco de Jerivá. A partir do

resultado obtido, o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um melhor ajuste do que o modelo de pseudo-primeira ordem, que foi descrita pelo respectivo valor de R^2 .

Além disso, os valores calculados de q_2 obtidos a partir do gráfico de pseudo-segunda ordem são próximos dos valores de q_e experimental. Portanto, a adsorção de todos os metais seguiram o modelo cinético de pseudo-segunda ordem que se baseia no pressuposto de que quimiosorções ou adsorção química pode ser o passo determinante da taxa de adsorção (KEBEDE et al., 2018).

Na cinética de difusão intrapartícula a primeira etapa é a adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução (CHEN et al., 2003; LUZ et al., 2013) e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (COELHO et al., 2014).

As curvas resultantes podem apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo adsorptivo. Conforme apresentado na Figura 12, a exemplo do Zn^{2+} , para todos os íons metálicos estudados observou-se que o processo limita-se há apenas duas etapas, ou seja, não ocorre difusão intrapartícula, a difusão ocorre somente na superfície do adsorvente e em seus mesoporos. O que pode ser confirmado através do teste de BET, que mostrou que o adsorvente de coco de Jerivá é mesoporoso.

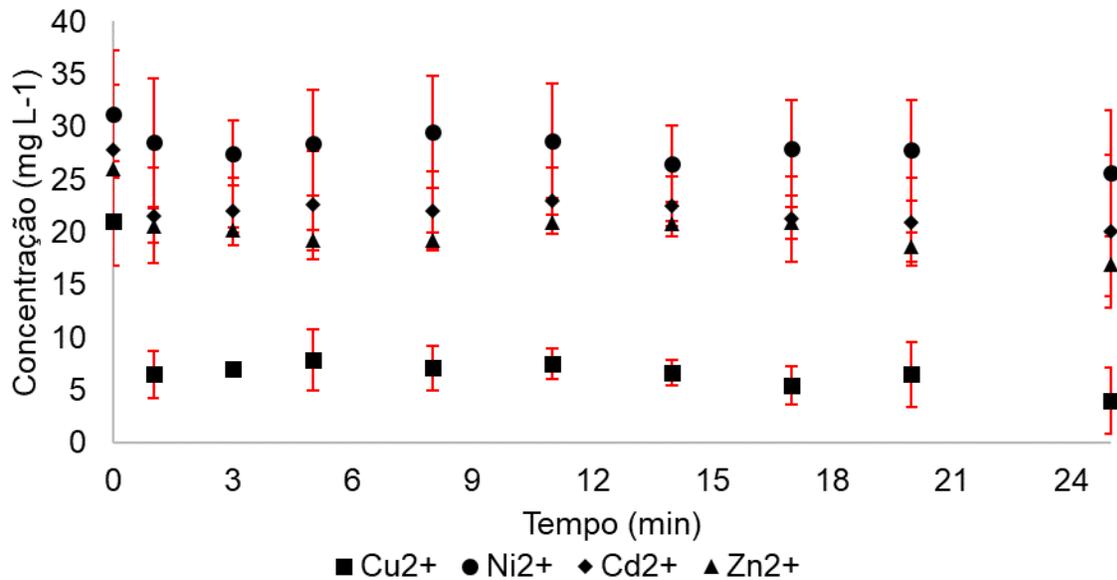
Figura 12 - Cinética Intrapartícula Zn^{2+} 

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

1.12.2 Cinéticas Multicomponentes

As cinéticas multicomponentes foram realizadas com objetivo de avaliar o tempo de equilíbrio da adsorção na mistura e para a possível análise de competitividade por sítio ativo de adsorção. As cinéticas obtidas da mistura são apresentadas na Figura 13.

Figura 13 - Cinética Multicomponente Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} ($m=0,2$ g; $C_{in}=25$ mg L $^{-1}$; 120 rpm, pH 5,5, 23°C)

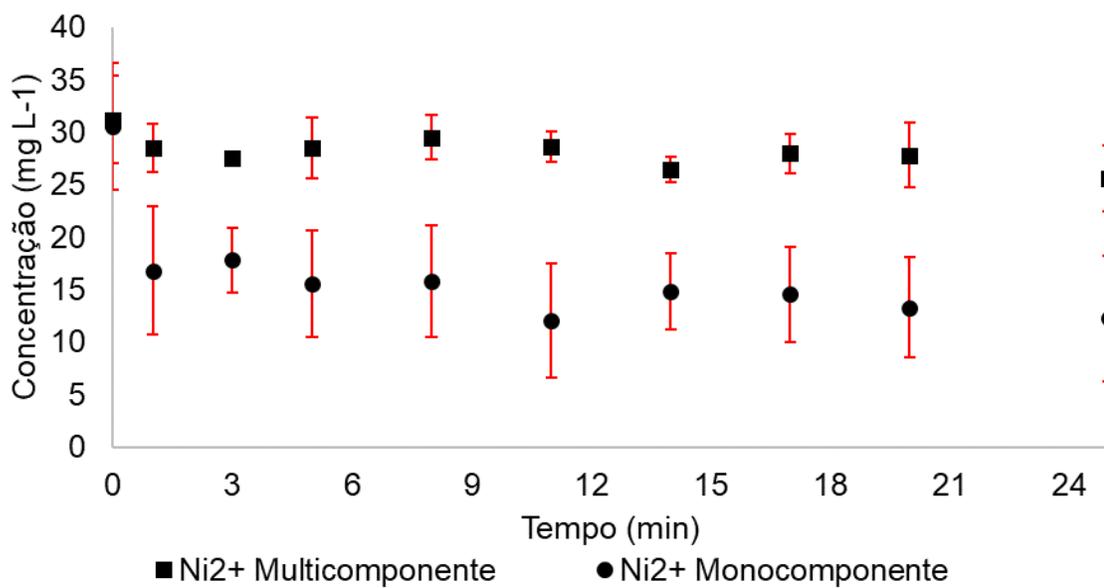
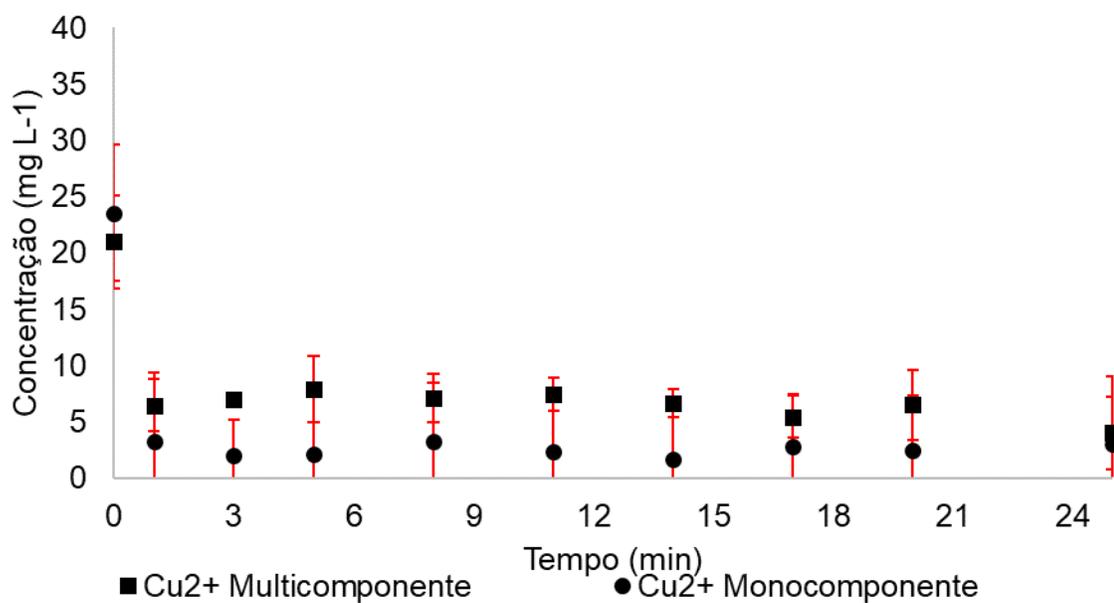


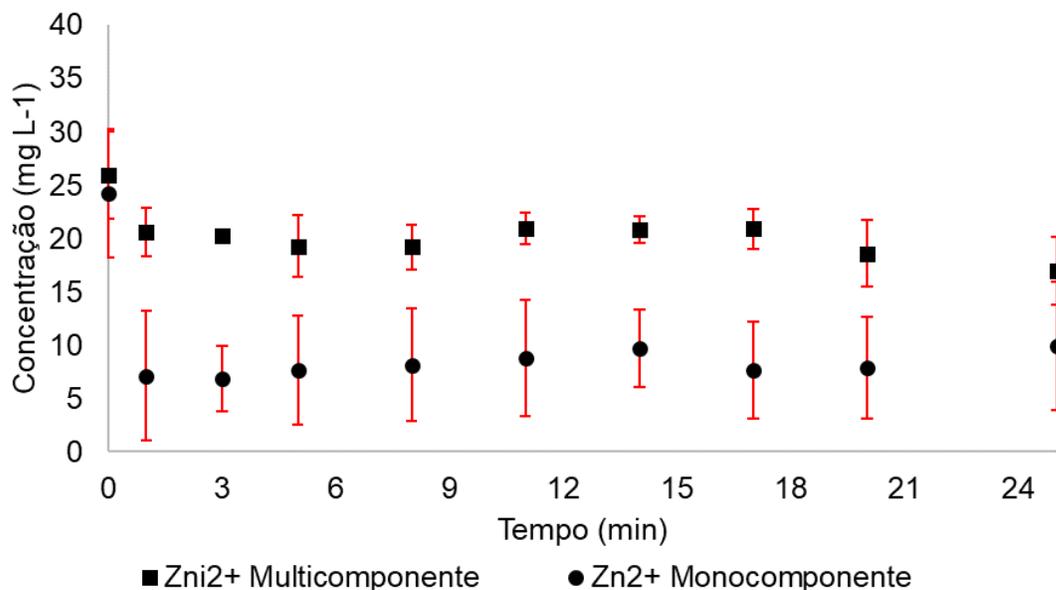
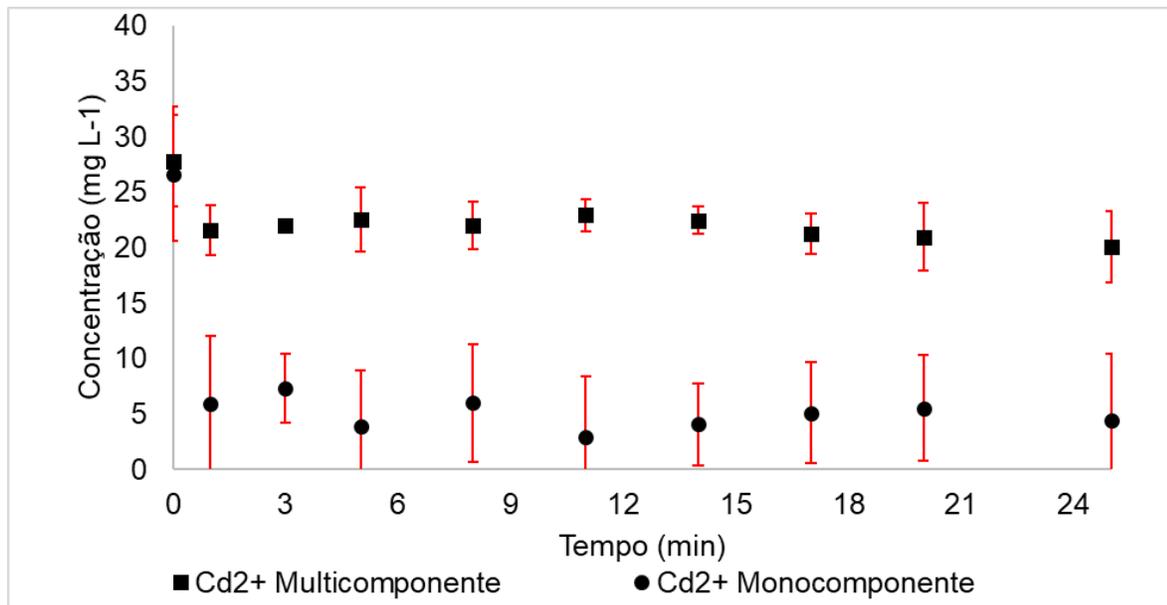
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Através da Figura 13, nota-se que não há uma diferença no tempo de equilíbrio de adsorção dos íons metálicos na mistura comparado a cinética dos íons monocomponentes.

A Figura 14 apresenta uma comparação das cinéticas de adsorção de cada composto individual e na mistura (concentração na fase líquida versus tempo), para temperatura de 23°C \pm 1, visando um maior entendimento do efeito das cinéticas de adsorção mono e multicomponentes.

Figura 14 - Comparação entre as cinéticas monocomponentes e multicomponentes dos metais, ($m=0,2$ g; $C_{in}=25$ mg L⁻¹; 120 rpm e 23°C ±1).





Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Observando a Figura 14 pode-se perceber que para todos os metais estudados há influência na capacidade de adsorção quando são submetidos ao sistema multicomponente. Um dos motivos é a competição dos sítios ativos do adsorvente pelos íons metálicos, este fenômeno é explicado também nas isotermas multicomponentes.

Corroborando os resultados obtidos nas isotermas de adsorção, para temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1$, verifica-se que o cobre foi o contaminante que apresentou comportamento de adsorção similar ao monocomponente. Isso pode ser explicado devido a sua maior

preferência pelo sítio ativo do adsorvente, esse comportamento segue para o zinco, cádmio e níquel respectivamente.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos propostos neste estudo, pode-se concluir que:

O novo adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá, apresenta boas características para adsorção de íons metálicos de águas sintéticas com viabilidade promissora de aplicação em águas de abastecimento e tratamento de efluentes. Através dos resultados das análises de caracterização do adsorvente desenvolvido pode-se verificar que os grupos superficiais básicos favorecem a adsorção dos metais e os grupos superficiais ácidos, potencializam a adsorção dos metais estudados. No estudo do pH_{PCZ} verificou-se caráter ácido, predominando cargas positivas na superfície do adsorvente. Através da área superficial ($107.57 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e a densidade real (1529.8 kg m^{-3}) é possível verificar o potencial de aplicação do adsorvente desenvolvido em processos de adsorção.

Os ensaios de adsorção para a remoção dos íons de níquel, cádmio, cobre e zinco, foram descritos pelo modelo de equilíbrio de Langmuir. A maior capacidade de adsorção é encontrada para o Ni^{2+} seguida pelo Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} para a maior temperatura estudada.

A adsorção se mostrou fortemente influenciada pela temperatura onde o aumento na adsorção com a temperatura pode ser atribuído a um aumento no número de locais de superfície ativa disponíveis para adsorção no adsorvente ou na dessolvatação das espécies químicas e na diminuição da espessura da camada limite ao redor do adsorvente com a temperatura, de modo que a resistência de transferência de massa do adsorbato na camada limite diminua. Os parâmetros termodinâmicos como, ΔH° , ΔS° e ΔG° confirmam a adsorção endotérmica, espontânea e favorável para os íons Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} e não espontânea para o íon Cu^{2+} .

Para a adsorção multicomponente o sistema se apresentou como efeito antagônico no processo de adsorção tendo maior preferência o Cu^{2+} , seguido do Zn^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} (resultados obtidos a $23^\circ\text{C} \pm 1$). A presença simultânea de diversos metais causa interferência e competição entre eles, foi observado que, em particular, Ni^{2+} e Cd^{2+} parecem ser mais afetados pela presença de outras espécies metálicas na solução.

Em comparação com outros adsorventes apresentados na literatura, o adsorvente de coco de Jerivá apresentou boa eficiência na remoção de metais tóxicos. Portanto tem

grande potencial de aplicações em tratamento de águas de abastecimento. Pode ser considerado economicamente viável pela sua abundância na natureza e o processo de ativação de baixo custo.

REFERÊNCIAS

ABBAS, A. et al. Design, characterization and evaluation of hydroxyethylcellulose based novel regenerable supersorbent for heavy metal ions uptake and competitive adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 102, p. 170–180, apr. 2017.

AGARWAL, B.; THAKUR, P. K.; BALOMAJUMDER, C. Use of Iron-Impregnated Granular Activated Carbon for Co-Adsorptive Removal of Phenol and Cyanide: Insight Into Equilibrium and Kinetics. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 9, p. 1278–1292, may. 2013.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; American Public Works Association; Federation, W. E. **Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater**. 23rd Edition. 2017.

ANVISA. RDC No 166, de 24 de julho de 2017. **Diário Oficial da União República Federativa do Brasil**. p. 22, 2017.

AOAC INTERNATIONAL. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. p. 1–17, 2012.

APPEL, C. et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. **Geoderma**, San Luis Obispo, CA, v. 113, p. 77–93, nov. 2003.

ARMBRUSTER, M. H.; AUSTIN, J. B. The Adsorption of Gases on Smooth Surfaces of Steel. **Journal of the American Chemical Society**, v. 66 (2), p. pp 159–171, 1944.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10664**: Águas - Determinação de resíduos (sólidos) - Método gravimétrico - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1989.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, jan. 1951.

BAYSAL, M. et al. Structure of some western Anatolia coals investigated by FTIR, Raman, ¹³C solid state NMR spectroscopy and X-ray diffraction. **International Journal of Coal Geology**, v. 163, p. 166–176, 2016.

BJÖRKLUND, K.; LI, L. Y. Adsorption of organic stormwater pollutants onto activated carbon from sewage sludge. **Journal of Environmental Management**, v. 197, p. 490–497, apr. 2017.

BOEHM, H. P. Some aspect of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, p. 759–769, 1994.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de Consolidação no 5. **Diário Oficial da União**, Brasília, 28 set de 2017. Seção 2. 2017.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, feb. 1938.

CANSADO, I. P. DA P.; BELO, C. R.; MOURÃO, P. A. M. Valorisation of Tectona Grandis tree sawdust through the production of high activated carbon for environment applications. **Bioresource Technology**, v. 249, n. August 2017, p. 328–333, 2018.

CHATZOPOULOS, D.; VARMA, A. Aqueous-phase adsorption and desorption of toluene in activated carbon fixed beds: Experiments and model. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 1, p. 127–141, 1 jan. 1995.

CHEN, J. P. et al. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 1979–1986, may. 2003.

COELHO, G. F. et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. p.291-317, 2014.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Proximate composition of guariroba (*Syagrus oleracea*), jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) and macaúba (*Acrocomia aculeata*) palm fruits. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2139–2142, mar. 2011.

COPELLO, G. J.; DIAZ, L. E.; DALL'ORTO, V. C. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto a one step-synthesized polyampholyte: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, p. 374–381, mar. 2012.

FALASCA, S. L.; MIRANDA DEL FRESNO, C.; ULBERICH, A. Possibilities for growing queen palm (*Syagrus romanzoffiana*) in Argentina as a biodiesel producer under semi-arid climate conditions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 14843–14848, 2012.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, jun. 2009.

GIROTTO, E. et al. Acúmulo e formas de cobre e zinco no solo após aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 955–965, 2010.

GRIMWOOD, BRIAN. E.; ASHMAN, F. **Coconut Palm Products; Their Processing in Developing Countries**. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1975.

GUIJARRO-ALDACO, A. et al. Improving the Adsorption of Heavy Metals from Water Using Commercial Carbons Modified with Egg Shell Wastes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, p. 9354–9362, jun. 2011.

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

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

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

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6a ed. Porto Alegre: Artmed Editora S.A, 2007.

INMETRO. **Vocabulário Internacional de Termos de Metrologia Legal - VIM**. 1º Edição. Rio de Janeiro. 2012.

INMETRO, C. G. DE A. **DOQ-CGCRE-008 Orientação sobre validação de métodos analíticos**. 2017.

KEBEDE, T. G. et al. Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by *Moringa stenopetala* seed powder. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1378–1389, jan. 2018.

KUMAR, V. et al. Radiation-induced grafting of vinylbenzyltrimethylammonium chloride (VBT) onto cotton fabric and study of its anti-bacterial activities. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 73, n. 3, p. 175–182, 2005.

LEE, Y. C.; PARK, W. K.; YANG, J. W. Removal of anionic metals by amino-organoclay for water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1–3, p. 652–658, apr. 2011.

LUZ, A. D. et al. Multicomponent adsorption and desorption of BTX compounds using coconut shell activated carbon: Experiments, mathematical modeling, and numerical simulation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 23, p. 7896–7911, may. 2013.

MAHMOUD, M. E. et al. Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water. **Desalination**, v. 253, n. 1–3, p. 9–15, dec. 2010.

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

MEENA, A. K. et al. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) metal ions from aqueous solutions by mustard husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 619–625, may. 2008.

MEENA, K. A. et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 161–170, may. 2005.

MENYA, E. et al. Production and performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 129, p. 271–296, nov. 2018.

MOHAN, S.; GANDHIMATHI, R. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 351–359, mar. 2009.

MOREIRA, M. A. C. et al. Characterization of *Syagrus romanzoffiana* oil aiming at biodiesel production. **Industrial Crops and Products**, v. 48, p. 57–60, 2013.

NABAIS, J. M. V. et al. Production of activated carbons from almond shell. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 2, p. 234–240, mar. 2011.

NADEEM, R. et al. Biosorption of Pb(II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 185–194, dec. 2015.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p. 256.

NOOR, N. M. et al. Agricultural biomass-derived magnetic adsorbents: Preparation and application for heavy metals removal. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 168–177, jun. 2017.

OGA, S.; CAMARGO, M.; BATISTUZZO, J. A. **Fundamentos de toxicologia**. 3 ed. São Paulo, 2008.

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

PARK, J. H. et al. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 142, p. 77–83, jun. 2016.

PAWAR, R. R. et al. Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 213–223, feb. 2016.

PINTO, M. V. DE S.; SILVA, D. L. DA; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). **Acta Amazonica**, v. 43, n. 1, p. 73–80, 2013.

RIBANI, M. et al. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. Química Nova, v. 27, n. 5, 2004. p. 771–780.

RICHTER, C. A.; NETO, J. M. A. **Tratamento de água, Tecnologia atualizada**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 2003. 248 p.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 432 p.

SALAM, O. E. A.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. **Journal of Advance Research**, v. 2, n. 4, p. 297–303, jan. 2011.

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

SHAHBAZI, A.; YOUNESI, H.; BADIEI, A. Functionalized SBA-15 mesoporous silica by melamine-based dendrimer amines for adsorptive characteristics of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) heavy metal ions in batch and fixed bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 2, p. 505–518, 2011.

SHEN, J.; DUVNJAK, Z. Effects of temperature and pH on adsorption isotherms for cupric and cadmium ions in their single and binary solutions using corncob particles as adsorbent. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 13, p. 3023–3041, jul. 2010.

SILVA, R. T. S. DA et al. Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 653–663, out/dez. 2015.

SILVERSTEIN, ROBERT M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. LTC, 7 Ed. 2006. 506 p.

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

SONG, H. et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by TG-FTIR method. **Fuel Processing Technology**, v. 156, p. 454–460, feb. 2017.

ŠOŠTARIĆ, T. D. et al. Study of heavy metals biosorption on native and alkali-treated apricot shells and its application in wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 259, p. 340–349, jun. 2018.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A. Uso da Casca de Coco Verde Como Adsorbente na Remoção de Metais Tóxicos. **Quimica Nova**, v. 30, n. 5, p. 1153–1157, jul. 2007.

SREEKALA, M. S.; KUMARAN, M. G.; THOMAS, S. Oil palm fibers: Morphology, chemical composition, surface modification, and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 66, n. 5, p. 821–835, dec. 1998.

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

SUN, Z. et al. Chemical bond between chloride ions and surface carboxyl groups on activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 530, p. 53–59, jun. 2017.

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

TAN, K.; HAMEED, B. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 21, n. 0, p. 47–0, mar. 2017.

TOUNSADI, H. et al. Highly efficient activated carbon from *Glebionis coronaria* L. biomass: Optimization of preparation conditions and heavy metals removal using experimental design approach. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, p. 4549–4564, oct. 2016.

ULSON DE SOUZA, S. M. DE A. G. et al. Removal of mono- and multicomponent BTX compounds from effluents using activated carbon from coconut shell as the adsorbent. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 18, p. 6461–6469, apr. 2012.

VIDAL, C. B. et al. Multielement adsorption of metal ions using Tururi fibers (*Manicaria Saccifera*): experiments, mathematical modeling and numerical simulation. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–8, jun. 2015.

VIEIRA, A. P. et al. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, n. 1–2, p. 99–105, jul. 2010.

WAN NGAH, W. S. et al. Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 46–53, oct. 2012.

WANG, F. et al. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 241, p. 482–490, oct. 2017.

WANG, Y. H.; LIN, S. H.; JUANG, R. S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. **Journal of hazardous materials**, v. B102, p. 291–302, aug. 2003.

WIŚNIEWSKA, M. et al. Adsorption of poly(acrylic acid) on the surface of microporous activated carbon obtained from cherry stones. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 514, p. 137–145, feb. 2017.

XUEQIU, H. et al. FTIR and Raman spectroscopy characterization of functional groups in various rank coals. **Fuel**, v. 206, p. 555–563, oct. 2017.

ZHOU, J. et al. Magnetic multi-porous bio-adsorbent modified with amino siloxane for fast removal of Pb(II) from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 976–985, jan. 2018.

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

APÊNDICES

APENDICE A - VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO DE DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÁGUA

INTRODUÇÃO

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, está cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir decisões erradas e grandes prejuízos financeiros. Para isto é preciso garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis sobre a amostra, deve passar por denominado validação (RIBANI et al., 2004). A validação envolve cálculos estatísticos, que através destes, darão a confiabilidade e bom desempenho do método analítico.

De acordo com o DOC CGCRE 008 (INMETRO, 2017) do organismo brasileiro de acreditação, ISO 17025, INMETRO, validação é a confirmação por exame de fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos. A validação deve ser suficientemente abrangente para atender às necessidades de uma determinada aplicação.

Entre as características de desempenho dos sistemas analíticos mais importantes estão àquelas relacionadas aos limites da capacidade de detectar e quantificar os analitos. Objetivou-se realizar o estudo dos limites de detecção e quantificação do método para ter a certeza de que os resultados que o laboratório reproduz são confiáveis.

Os parâmetros de desempenho que serão avaliados neste trabalho seguem os definidos no DOC CGCRE 008 (INMETRO, 2017), são eles:

- **Linearidade:** é a habilidade (dentro de uma faixa) em obter resultados os quais são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra.
- **Faixa de trabalho:** é o intervalo entre a menor concentração e a maior concentração de analito na amostra para o qual se demonstrou que o procedimento analítico tem um nível aceitável de precisão, exatidão e linearidade.
- **Repetibilidade:** é a condição de medição conjunto de condições, as quais incluem o mesmo procedimento de medição, os mesmos operadores, o mesmo sistema

de medição, as mesmas condições de operação e o mesmo local, assim como medições repetidas no mesmo objeto durante um curto período de tempo (INMETRO, 2012).

- **Precisão intermediária:** Refere-se à precisão avaliada sob condições que compreendem o mesmo procedimento de medição, e o mesmo local e medições repetidas no mesmo objeto ou em objetos similares, ao longo dum período extenso de tempo, mas pode incluir outras condições submetidas às mudanças (INMETRO, 2012). Neste estudo, deve-se definir quais condições serão variadas, por exemplo diferentes analistas.
- **Limite de Detecção (LD):** é a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob condições estabelecidas para o ensaio.
- **Limite de Quantificação (LQ):** é a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis.

PROCEDIMENTO ANALÍTICO

A fim de validar o método analítico de determinação dos ions metálicos (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}) em água no equipamento Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) de fonte contínua da marca Analytik Jena, modelo ContrAA 700, localizado no laboratório da Fundação Universidade do Estado de Santa Catarina UDESC Oeste –SC, foi realizado o procedimento analítico considerando os parâmetros descritos no documento orientativo do INMETRO, DOC CGCRE 008 (2017), respectivos a linearidade, repetibilidade, precisão, faixa de trabalho, LD e LQ.

Espectrofotometria de Absorção Atômica

A espectrofotometria de Absorção Atômica é uma técnica analítica muito útil para a determinação de metais vestigiais devido à sua elevada especificidade, utiliza como princípio a absorção de radiação ultravioleta pelos átomos em seu estado atômico livre.

Validação do método de determinação de metais em água

Os procedimentos realizados para a determinação da concentração dos metais em água seguiram o Standard Methods. Para a construção das curvas de calibração dos metais foram utilizados Materiais de Referência (MR) da marca Specsol e água ultrapura.

Os parâmetros avaliados de acordo com o DOC CGCRE 008 (2017) respectivos a linearidade, repetibilidade, precisão, LD, LQ foram realizados conforme a seguir.

Linearidade e faixa de trabalho

Para o estudo desse parâmetro se faz necessária a confecção de uma curva analítica, contendo 5 níveis. A linearidade pode ser obtida por uso de um dos parâmetros abaixo e formulada como expressão matemática usada para o cálculo da concentração do analito a ser determinada na amostra real. Matematicamente a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear. A equação da reta que relaciona as duas variáveis é:

$$y = ax + b . \quad \text{Eq. (1)}$$

Em que, y é a resposta medida (absorbância), x é a concentração, a é o coeficiente linear (interseção com o eixo y , quando $x=0$) e b é o coeficiente angular (inclinação da curva analítica).

A linearidade foi averiguada por meio de sete repetições em um dos pontos da curva de calibração de cada metal.

A faixa de trabalho será descrita a faixa na qual o método pode ser aplicado, ou seja, os valores compreendidos entre a concentração mínima e máxima dos padrões utilizados para construção da curva analítica.

Repetibilidade

De modo a se avaliar a repetibilidade do método foram analisadas sete repetições nos pontos de 0,1 mg L⁻¹ e 1 mgL⁻¹ de cada metal individualmente.

Os resultados obtidos de cada concentração foram avaliados pelo erro relativo, através da amplitude em relação ao limite de repetibilidade e desvio padrão relativos, verificando assim se o método apresenta precisão e exatidão por toda sua faixa de trabalho.

Precisão intermediária

A condição a ser variada para este estudo será por diferentes analistas, onde foi realizado sete repetições no ponto 1 mgL⁻¹. Para avaliar se os grupos testados são considerados estatisticamente semelhantes, seguiram-se os critérios orientados de acordo com o DOC CGCRE 008 (INMETRO, 2017).

Limite de Quantificação (LQ)

O estudo para validar o limite de quantificação desejado foi elaborado de modo similar ao estudo de repetibilidade, no qual se analisou sete amostras, cuja concentração pretendida foi idêntica à concentração mais baixa da curva de calibração externa ensaiada no equipamento.

Os mesmos critérios adotados na repetibilidade também foram elegidos nesta etapa, e desta forma obtendo-se um limite de quantificação confiável quanto a exatidão e precisão do método proposto.

Limite de Detecção (LD)

A determinação do limite de detecção do método foi realizada a partir dos resultados dos ensaios realizados para o limite de quantificação e usando a Equação (16).

$$LD = 0 + t_{(n-1, 1-\alpha)} \cdot S \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde, LD é o Limite de Detecção; $t_{(n-1,1-\alpha)}$ é abscissa da distribuição de Student, de acordo com o grau de confiança e tamanho da amostragem; s é o desvio padrão amostral das leituras;

Apesar de limite de quantificação não haver critério de aceitação, somente foi avaliado se o limite de detecção calculado foi inferior ao de quantificação.

RESULTADOS

A fim de garantir a confiabilidade dos resultados obtidos dos íons metálicos realizados no equipamento EAA e atender às exigências analíticas o estudo de validação se iniciou pela construção da curva de calibração externa de modo a se verificar a linearidade, faixa de trabalho e tratamento estatístico, para este, utilizou-se o software ActionStatQuality.

Linearidade

A avaliação da linearidade foi realizada para validar a curva analítica, que consistiu na avaliação dos seguintes parâmetros: Coeficiente de determinação, p-valor. Os resultados obtidos na validação da linearidade estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados para avaliação da Linearidade

Metal	Coeficiente de Determinação	Equação	p-valor
Cu ²⁺	0,9998179	y=0,08557x-0,0039	1,04276 ⁻⁰⁶
Ni ²⁺	0,9956414	y=0,042106x-0,00212	0,000122285
Cd ²⁺	0,9994108	y=-0,0214x ² +0,164x-0,0047	0,000297446
Zn ²⁺	0,9992879	y=0,1977925x+0,0003996	8,06587 ⁻⁰⁶

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Na análise crítica realizada sobre os coeficientes de determinação (R^2) as curvas foram aprovadas, uma vez que ficaram acima de 0,990 como sugerido pela RDC nº 166 (ANVISA, 2017), sendo o valor de y a resposta relativa aos resultados de absorvância e o valor de x a concentração do analito.

Além disso foi avaliado parâmetros estatísticos da curva de calibração, verificando inicialmente os resultados de p-valor obtidos no teste de ANOVA, todos os compostos apresentaram, ambos os coeficientes, menores que 0.05, indicando que as hipóteses são diferentes de nula.

Diante dos testes estatísticos empregados para os resultados obtidos durante a construção da curva de calibração foi possível afirmar que o método foi validado para a linearidade de todos os compostos.

Repetibilidade

Foram avaliados separadamente os resultados obtidos pela replicatas em dois níveis de concentração (baixa e alta) para validar a repetibilidade e avaliar a exatidão. Os ensaios foram avaliados pelo limite de repetibilidade e pelo desvio padrão relativo. Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para os dois níveis estudados.

Tabela 2 - Repetibilidade dos metais validados

Metal	Concentração	Média (mg L⁻¹)	RSD (%)	Amplitude	Limite de Repetibilidade	Erro Relativo (%)
Cu²⁺	Baixa: 0,20 mg L ⁻¹	0,23	6,6	0,04	0,05	113,6
	Alta: 1,0 mg L ⁻¹	1,10	2,7	0,09	0,10	109,7
Ni²⁺	Baixa: 0,10 mg L ⁻¹	0,11	6,9	0,02	0,03	114,3
	Alta: 1,0 mg L ⁻¹	1,14	3,4	0,12	0,13	114,3
Cd²⁺	Baixa: 0,10 mg L ⁻¹	0,11	10,4	0,03	0,04	107,1
	Alta: 1,0 mg L ⁻¹	0,91	1,8	0,04	0,06	90,6
Zn²⁺	Baixa: 0,10 mg L ⁻¹	0,12	9,8	0,03	0,04	115,7
	Alta: 1,0 mg L ⁻¹	0,91	2,6	0,07	0,08	90,6

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Diante dos resultados obtidos nas duas concentrações é possível perceber que o maior RSD foi de 10,4%, concluindo que todos os valores foram inferiores ao sugerido pela (AOAC INTERNATIONAL, 2012) de 15%. Além disso ao se avaliar os resultados obtidos para os limites de repetibilidade e amplitude, para todos os experimentos o limite de repetibilidade foi maior que a amplitude, conforme regra da (AOAC INTERNATIONAL, 2012). Com essas observações é possível confirmar a repetibilidade do método e considera-lo validado.

Precisão intermediária

Para avaliar a precisão intermediária utilizou-se os critérios de aceitação descritos no DOC CGCRE 008 (INMETRO, 2017), o qual estipula que o valor de RSD seja menor que 11%, de acordo com os resultados obtidos reportados na Tabela 3 todos atendem ao critério.

Outro critério de aceitação para a precisão intermediária é o valor da amplitude menor que o valor dos limites de repetibilidade. Assim pode se concluir que o método é

preciso de acordo com os critérios estabelecidos no DOC CGCRE 008 (INMETRO, 2017). Todos os dados estão demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Precisão avaliada entre Analista A e Analista B para os ensaios realizados utilizando a concentração 1 mg/L.

Metal	Média (mg L ⁻¹) A	Média (mg L ⁻¹) B	RSD (%) A	RSD (%) B	Amplitude A	Amplitude B	Limite de Repetibilidade A	Limite de Repetibilidade B
Cu ²⁺	1,13	1,10	1,9	2,7	0,06	0,09	0,07	0,1
Ni ²⁺	1,18	1,14	3,2	3,4	0,09	0,12	0,13	0,13
Cd ²⁺	0,90	0,91	2,6	1,8	0,06	0,04	0,08	0,06
Zn ²⁺	0,91	0,91	3,2	2,6	0,07	0,07	0,10	0,08

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Faixa de trabalho, LD e LQ

A faixa de trabalho adotada está disposta na Tabela 4, as mesmas foram testadas para verificar os valores idênticos às concentrações mínima e máxima da curva analítica.

Os valores de LQ normalmente correspondem ao padrão de calibração de menor concentração, excluindo o branco.

O limite de detecção do método determinado a partir do desvio padrão do limite de quantificação.

Tabela 4 - Faixa de trabalho, Limite de Quantificação (LQ) e Limite de Detecção (LD) para os metais estudados

Metal	Faixa de Trabalho (mg L⁻¹)	LQ (mg L⁻¹)	LD (mg L⁻¹)
Cu ²⁺	0,2 a 2,0	0,2	0,037
Ni ²⁺	0,1 a 2,0	0,1	0,019
Cd ²⁺	0,1 a 2,0	0,1	0,033
Zn ²⁺	0,1 a 2,0	0,1	0,019

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os mesmos critérios adotados na repetibilidade também foram elegidos nesta etapa, e desta forma obtendo-se um limite de quantificação confiável quanto a exatidão e precisão do método proposto.

Apesar de limite de quantificação não haver critério de aceitação, somente foi avaliado se o limite de detecção calculado foi inferior ao de quantificação. Pois desta maneira podemos afirmar que o método é capaz de quantificar com precisão os valores determinados.

CONCLUSÕES

O estudo da validação do método analítico de determinação de metais pelo equipamento Absorção Atômica, apresentou resultados em níveis aceitáveis e dentro da legislação vigente considerando os parâmetros de limite de detecção e quantificação, linearidade, precisão intermedária, repetibilidade e faixa de trabalho dos metais cobre, zinco, cádmio e níquel.