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

APLICAÇÃO DE COLUNA DE LEITO FIXO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTE DE METAIS TÓXICOS PRESENTES EM ÁGUA UTILIZANDO ADSORVENTE ALTERNATIVO

DEISY MARIA MEMLAK

PINHALZINHO, 2019

DEISY MARIA MEMLAK

APLICAÇÃO DE COLUNA DE LEITO FIXO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTE DE METAIS TÓXICOS PRESENTES EM ÁGUA UTILIZANDO ADSORVENTE ALTERNATIVO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, 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
Coorientadora: Profa. Dra. Adriana Dervanoski

Pinhalzinho, SC
2019

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

Memlak, Deisy Maria
APLICAÇÃO DE COLUNA DE LEITO FIXO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTE DE METAIS TÓXICOS PRESENTES EM ÁGUA UTILIZANDO ADSORVENTE ALTERNATIVO / Deisy Maria Memlak. -- 2019.
87 p.

Orientador: Cleuzir Da Luz
Coorientadora: 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, 2019.

1. Adsorção. 2. Dessorção. 3. Metais tóxicos. 4. Coluna de leito fixo. 5. Monocomponente e Multicomponente. I. Luz, Cleuzir Da. II. Dervanoski, Adriana. III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Educação Superior do Oeste, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia

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

APLICAÇÃO DE COLUNA DE LEITO FIXO NA ADSORÇÃO E DESSORÇÃO MONO E MULTICOMPONENTE DE METAIS TÓXICOS PRESENTES EM ÁGUA UTILIZANDO ADSORVENTE ALTERNATIVO

Elaborada por
Deisy Maria Memlak

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

Comissão Examinadora:

_____
Cleuzir da Luz - Orientador (UDESC-Oeste/CEO)

_____
Adriana Dervanoski- Coorientadora (UFFS – Erechim/RS)

_____
Alexandre Tadeu Paulino - (UDESC-Oeste/CEO)

_____
Josiane Maria Muneron de Mello- (UNOCHAPECÓ)

Pinhalzinho, 26 abril de 2019.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar pelo dom da Vida, por ter iluminado meu caminho durante essa jornada.

Gratidão aos meus pais Delise Antonia Agostini Memlak e Moacir Memlak pela formação sólida dada, a qual me proporcionou a continuidade nos estudos até a chegada ao mestrado.

Agradeço ao meu companheiro Anderson Ficagna por todo amor, carinho, paciência e presença o qual esteve comigo em todo o período até o término do mestrado.

Agradeço de forma especial ao meu orientador Cleuzir da Luz e minha coorientadora Adriana Dervanoski, pelos ensinamentos, toda sabedoria paciência e interesse em repassar todos os conhecimentos e pela confiança depositada ao longo de todo o mestrado.

Agradeço aos parceiros de estudo Francine Caldart e Gabriel Tochetto. Agradeço em especial a minha colega de mestrado Joceane Pigatto pelas análises e estudos compartilhados. Agradeço ainda ao professor Rafael Burin que me auxiliou no treinamento para realização das análises dos metais no equipamento Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

Agradeço a UDESC, FAPESC e a CAPES por todo o apoio financeiro recebido de maneira direta e indiretamente.

Agradeço também ao SENAI/SC pela oportunidade dada e tempo liberado para dedicar-se aos trabalhos e pesquisas.

RESUMO

Atualmente um dos problemas mais graves relacionados à poluição ambiental é a contaminação da água por metais tóxicos. Dentre as várias tecnologias utilizadas para polimento final, o processo de adsorção por coluna de adsorção de leito fixo vem sendo utilizada para remoção destes compostos e se mostrando bastante eficaz, podendo utilizar adsorventes advindos de fontes naturais. As matérias-primas de fontes naturais podem ser potenciais adsorventes de baixo custo devido as características físicas e químicas, e estas muitas vezes estão disponíveis em grandes quantidades no meio ambiente. Nesse contexto esse estudo teve por objetivo obter curvas de ruptura mono e multicomponente em coluna de adsorção de leito fixo usando o adsorvente de coco de Jerivá e estudo da capacidade de regeneração do leito pela dessorção, aplicados a remoção dos íons: Cádmio (Cd^{2+}), Zinco (Zn^{2+}), Cobre (Cu^{2+}) e Níquel (Ni^{2+}) presentes em água. A adsorção dos metais tóxicos no adsorvente estudado se adequou melhor ao modelo de isoterma de Langmuir. Os experimentos foram realizados para cada metal em uma coluna de leito fixo de 2,04 cm de diâmetro interno, altura do leito de 7 cm e vazão de 10 mL min-1. Os dados experimentais da coluna possibilitaram determinar parâmetros operacionais como: volume de solução tratada até o ponto de ruptura; volume de exaustão; tempo de ruptura; tempo de exaustão; tempo necessário para mover a ZTM na coluna; percentual de saturação da coluna; capacidade fracional do adsorvente; capacidade máxima de adsorção na coluna; percentual da capacidade máxima de adsorção na coluna; comprimento da ZTM; profundidade do leito. A capacidade de adsorção foi estudada para dois diferentes sistemas: reator batelada e coluna de leito fixo. A ordem dos valores da capacidade máxima de remoção em batelada do adsorvente, q_{max}, foi Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+} e a ordem de valores da capacidade máxima de remoção na coluna, Q_{max}, foi Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}. Os dados calculados mostram que para o Zn^{2+} a capacidade de remoção da coluna foi de 9,156 mg g^{-1}, enquanto a capacidade de remoção em batelada foi de 7,71 mg g^{-1}. O valor obtido do Q_{max} para o Ni^{2+} foi de 8,957 mg g^{-1} e quanto o q_{max} desse íon metálico foi de 5,5 mg g^{-1}. Os íons metálicos Cu^{2+} e Cd^{2+} tiveram os valores de Q_{max} semelhantes 7,190 e 7,171 mg g^{-1}, e q_{max} valores de 16,01 e 16,38 mg g^{-1}, respectivamente. Os dados mostram que os íons metálicos Cu^{2+} e Cd^{2+}, que têm as maiores capacidades de remoção em batelada, tiveram as menores capacidades de remoção em coluna. Já os íons metálicos Zn^{2+} e Ni^{2+}, com menores capacidades de remoção em batelada, tiveram as maiores capacidades de remoção em coluna. Os valores calculados para os parâmetros t_b, t_x,V_b, V_x, t_δ, t_f, δ, U, F e %SAT corroboram o comportamento da capacidade de remoção da coluna e mostram que a coluna de leito fixo de 7 cm é curta para o adsorvente de coco de Jerivá. Pode-se perceber que para os 4 íons metálicos estudados há influência na capacidade de adsorção quando são submetidos ao sistema multicomponente, em que a saturação ocorreu mais rapidamente do que na adsorção monocomponente, um dos motivos deve ser a competição do sítio ativo do adsorvente pelos íons metálicos. O estudo de regeneração da coluna em 4 ciclos foi estudado e partir dos parâmetros calculados nos 4 ciclos para os 4 íons metálicos, mostraram que: o solvente regenerador para a dessorção foi o ácido sulfúrico 0,1M, o qual obteve maior capacidade de dessorção e melhora a capacidade de remoção da coluna ao longo do ciclos; os perfis dos parâmetros t_b, t_x, V_b e V_x, são semelhantes ao longo dos 4 ciclos e depois do 1º ciclo a

adsorção/dessorção estabilizam, isso indica que a matriz adsorvente fica mais previsível; a variação do t_f e t_δ para o Cu^{2+} entre o 2º a 4º ciclos, comportamentos esses possíveis de acontecer visto que trata-se de uma mistura multicomponente, e um metal pode interferir na adsorção e dessorção do outro; a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura (F) e o percentual de saturação da coluna (% SAT) têm comportamento semelhante para Cd^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+} ao longo dos 4 ciclos, exceto para o Cu^{2+} que diminuir após o 2º ciclo; o aumento da capacidade fracional de um ciclo a outro para Cd^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+} pode ser devido a realização da dessorção com ácido sulfúrico, o qual pode estar protonando a superfície do adsorvente favorecendo a adsorção dos metais nos ciclos posteriores (exceto para o Cu^{2+}); a capacidade máxima de adsorção na coluna (Q_{max}) diminui comparado com o 1º ciclo, mas é crescente após o 2º ciclo para os 4 metais; o aumento da capacidade de adsorção na coluna a partir do 2º que pode ser devido ao desorvente ácido sulfúrico. Os parâmetros operacionais da coluna de leito fixo calculados para os 4 ciclos apresentam boa performance de adsorção após regeneração da coluna empacotado com adsorvente reutilizado. Os parâmetros mostram que o uso de ácido sulfúrico como desorvente possibilita mais ciclos de regeneração e adsorção usado carvão ativado obtido do coco de Jerivá para empacotar colunas de adsorção de leito fixo. Também se verifica que o Cu^{2+} tem comportamento diferenciado, o que pode ser devido a interferência de outros metais que compõem a mistura multicomponente, bem como pela competição por metais do mesmo grupo. Por fim o adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá, apresenta boas características para adsorção e dessorção de íons metálicos de águas, com viabilidade promissora de aplicação em águas de abastecimento e tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Metais tóxicos. Adsorção. Dessorção. Coluna de leito fixo. Monocomponente e Multicomponente.

ABSTRACT

Currently, one of the major problems associated with environmental pollution is the water contamination by toxic metals. Amongst the several technologies used for final polishing, the adsorption process by fixed bed adsorption column has been used for removal of these compounds and has shown to be quite effective, allowing the use of adsorbents from natural sources. The raw materials of natural sources can be potential low cost adsorbents due to physical and chemical characteristics, and those are often available in large amounts in the environment. In this context, this study had the goal of obtaining the mono and multicomponent breakthrough curves in fixed bed adsorption column using the coconut of “Jerivá” adsorbent and to study the bed regeneration capacity through desorption, applied to ions removal: Cadmium (Cd^{2+}), Zinc (Zn^{2+}), Copper (Cu^{2+}), and Nickel (Ni^{2+}) present in water. The toxic metals adsorption in the studied adsorbent has adapted better to Langmuir isotherm model. The experiments were performed for each metal in a fixed bed column of 2.04 cm internal diameter, 7 cm bed height and 10 mL min^{-1} flow rate. The experimental data of the column made it possible to determine operational parameters such as: volume of treated solution until breakthrough point; volume of exhaustion; breakthrough time; exhaustion time; time required to move MTZ in column; saturation percentage of column; adsorbent fractional capacity; column adsorption maximum capacity; column adsorption maximum capacity percentage; MTZ length; bed depth. The adsorption capacity was studied for two different systems: batch reactor and fixed bed column. The sequence of values of batch maximum removal capacity of the adsorbent, q_{max}, was Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} and Ni^{2+}, and the sequence of values of column maximum removal capacity, Q_{max}, was Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} and Cd^{2+}. The calculated data shows that for Zn^{2+} the column removal capacity was 9.156 mg g^{-1} whereas the batch removal capacity was 7.71 mg g^{-1}. The Q_{max} obtained value for Ni^{2+} was 8.957 mg g^{-1} whereas the q_{max} of this metallic ion was 5.5 mg g^{-1}. The metallic ions Cu^{2+} and Cd^{2+} had similar Q_{max} values 7.190 and 7.171 mg g^{-1}, and q_{max} values of 16.01 and 16.38 mg g^{-1}, respectively. Data shows that Cu^{2+} and Cd^{2+} metallic ions, which have the highest batch removal capacities, had the lowest column removal capacities. As to Zn^{2+} and Ni^{2+} metallic ions, with smallest batch removal capacities, had the highest column removal capacities. The calculated values for the t_b, t_x,V_b, V_x, t_δ, t_f, δ, U, F and %SAT parameters corroborate the column removal capacity behaviour and show the 7 cm fixed bed column is short for the coconut of "Jerivá" adsorbent. It can be observed that for the 4 metallic ions studied there is influence in adsorption capacity when subjected to the multicomponent system, in which the saturation occurred more quickly than in monocomponent adsorption, one of the reasons is probably the metallic ions competition for the active site. The study of column regeneration in 4 cycles was studied through parameters calculated in 4 cycles for 4 metallic ions, revealing that: the regenerator solvent for desorption was sulfuric acid 0.1M, which achieved highest desorption capacity and improves the column removal capacity throughout the cycles; the profiles of t_b, t_x, V_b and V_x parameters are similar across the 4 cycles and after the 1st cycle adsorption/desorption stabilize, which indicates the adsorbent matrix becomes more predictable; the t_f and t_δ variation for Cu^{2+} from 2nd to 4th cycles, behaviours which are possible to pass due to the fact that it’s a multicomponent mixture, and a metal can interfere with the adsorption and desorption of another; the adsorbent fractional capacity in the adsorption zone to continue removing solute after the

breakthrough point (F) and the column saturation percentage (% SAT) have a similar behaviour for Cd^{2+}, Zn^{2+} and Ni^{2+} throughout the 4 cycles, except for Cu^{2+} that decreases after the 2nd cycle; the increase in the fractional capacity from one cycle to another for Cd^{2+}, Zn^{2+} and Ni^{2+} can occur due to the performing of desorption with sulfuric acid, which may be protonating the adsorbent surface, fostering metals adsorption in posterior cycles (except for Cu^{2+}); the column maximum adsorption capacity (Q_{max}) decreases comparing to the 1st cycle, but grows higher after the 2nd cycle for the 4 metals; the increase of the column adsorption from the 2nd on can be due to the sulfuric acid desorbent. The operational parameters of fixed bed column calculated for the 4 cycles present good adsorption performance after the column regeneration wrapped in reused adsorbent. The parameters show the use of sulfuric acid as desorbent allows more regenerating and adsorbing cycles using activated coal obtained in the coconut of "Jerivá" to wrap the fixed bed adsorption columns. It can also be seen that Cu^{2+} presents different behaviour, which might be due to the interference of other metals which make up the multicomponent mixture, as well as the competition for same group metals. Finally the adsorbent that was developed through the coconut of “Jerivá” shows good characteristics for adsorption and desorption of metallic water ions, with promising variety of application in water supply and wastewater treatment.

Keywords: Toxic metals. Adsorption. Desorption. Fixed bed column, Monocomponent and Multicomponent.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Ilustração do fenômeno de adsorção 23
Figura 2- Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões 26
Figura 3- Coco de Jerivá *(Syagrus romanzoffiana)* na fase verde..... 27
Figura 4- Classificação de isotermas segundo Branauer..... 28
Figura 5- Tipos de Isotermas de adsorção 29
Figura 6- Curva típica de saturação de adsorvente em coluna de leito fixo..... 33
Figura 7- Empacotamento da coluna de leito fixo 42
Figura 8- Esquema de sistema de coluna de leito fixo 43
Figura 9 - Curva de ruptura monocomponente dos íons metálicos na concentração de Co=25 mg L^{-1}: (a) Zn^{2+}, (b) Ni^{2+}, (c) Cu^{2+}, (d) Cd^{2+} 50
Figura 10 - Curvas de ruptura monocomponente dos íons metálicos..... 52
Figura 11- Solventes utilizados na Dessorção..... 57
Figura 12- Concentração mg/L^{-1} do Solvente Escolhido..... 58
Figura 13- Curvas de ruptura monocomponente e multicomponente dos íons metálicos na concentração de Co=25 mg L-1: (a) Zn^{2+}, (b) Ni^{2+}, (c) Cu^{2+}, (d) Cd^{2+}..... 59
Figura 14- Influência de 4 ciclos de adsorção e dessorção da mistura multicomponente (a) 1º ciclo adsorção/dessorção (b) 2º ciclo adsorção/dessorção e (b) 3º ciclo adsorção/dessorção, (c) 4º ciclo adsorção/dessorção sobre carbono ativado 61
Figura 15- Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo para os íons metálicos Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+} durante a adsorção da mistura multicomponente nos 4 ciclos de adsorção/dessorção. (a) Volume de solução tratada até o ponto de ruptura; (b) Volume de exaustão; (c) Tempo até o ponto de ruptura; (d) Tempo até o ponto de exaustão; (e) Tempo necessário para mover a ZTM na coluna; (f) Percentual de saturação da coluna; (g) Capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura; (h) Capacidade máxima de adsorção na coluna; (i) Percentual da capacidade máxima de adsorção na coluna ao longo dos ciclos. 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades do carvão ativado utilizado no processo de adsorção.....25
Tabela 2- Fator de separação RL.....31
Tabela 3- Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para os íons Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} 41
Tabela 4- Fator de separação de Langmuir, RL.....41
Tabela 5 - Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo.....53
Tabela 6 - Capacidade de remoção da coluna e capacidade de remoção em batelada 54
Tabela 7 - Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo do Níquel durante a adsorção da mistura multicomponente nos 4 ciclos 65
Tabela 8 - Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo do Zinco durante a adsorção da mistura multicomponente nos 4 ciclos.....65
Tabela 9 - Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo do Cobre durante a adsorção da mistura multicomponente nos 4 ciclos.....66
Tabela 10 - Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo do Cádmio durante a adsorção da mistura multicomponente nos 4 ciclos 66

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

1.1 JUSTIFICATIVA 15
1.2 OBJETIVOS 17
1.2.1 Objetivo Geral 17
1.2.2 Objetivos específicos 17

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 19

2.1 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS POR METAIS 19
2.1.1 Metais Tóxicos 20
2.1.2 Métodos utilizados na remoção de metais tóxicos em água 21
2.2 PRINCÍPIOS DA ADSORÇÃO 22
2.2.1 Adsorventes 24
2.2.1.1 Carbono ativado 24
2.2.1.2 Adsorvente Coco de Jerivá (Syagrus romanzoffiana) 27
2.2.2 Isotermas de Adsorção 27
2.2.2.1 Conceitos de Isotermas de adsorção 27
2.2.2.2 Modelos de Isotermas de Adsorção 30
2.3 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO 31
2.4 APLICAÇÃO DA ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA 34
2.5 ANÁLISES DE DETERMINAÇÃO DE METAIS 36

3 MATERIAIS E MÉTODOS 37

3.1 PROCEDIMENTO ANALÍTICO VALIDAÇÃO DE MÉTODO (I) 37
3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO EM REATOR BATELADA, COLUNA DE LEITO FIXO, MONOCOMPONENTE E MULTICOMPONENTE (II) 39
3.2.1 Adsorvente 39
3.2.2 Isotermas de adsorção mono e multicomponentes em reator batelada 40
3.2.3 Empacotamento da coluna de leito fixo 42
3.2.4 Adsorção da coluna de leito fixo, mono e multicomponente 42
3.2.5 Regeneração da coluna de leito fixo, mono e multicomponente 44
3.2.6 Projeto da coluna de leito fixo 45
3.2.7 Método de análise 47

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 49

4.1 TRABALHO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM REATOR BATELADA 49
4.2 ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE EM COLUNA DE LEITO FIXO 49
4.3 ADSORÇÃO/DESSORÇÃO MULTICOMPONENTE 56
4.3.1 Escolha do solvente regenerador 56
4.3.2 Adsorção multicomponente e regeneração do leito por diversos ciclos 61

5 CONCLUSÕES 75

REFERÊNCIAS 79

1 INTRODUÇÃO

O crescimento industrial está intrinsicamente ligado ao aumento de poluentes, o que consiste em um dos mais sérios problemas mundiais da atualidade. Tal condição tende a se agravar gradualmente com o descarte dos poluentes no meio ambiente (DVORÁK *et al*., 2013).

Um dos problemas ambientais é a poluição dos recursos hídricos por metais tóxicos que vem preocupando cada vez mais devido a sua toxicidade e não-biodegrabilidade (BAE; LEE; CHOI, 2016).

A poluição das águas causada por metais tóxicos é extremamente prejudicial à saúde humana, quando a concentração destes metais tóxicos lançados no meio ambiente é maior que os níveis determinados em legislações, os danos causados aos organismos vivos podem ser irreversíveis, de forma que estes podem se bioacumular ao longo da cadeia alimentar causando câncer, dano ao sistema nervoso central, problemas pulmonares, danos ao cérebro e eventualmente conduzindo à morte (XIONG *et al*., 2011).

Metais tóxicos estão presentes em menos de 1% na crosta terrestre e, de acordo com a literatura, estas espécies podem ser divididas em dois grupos (MOREIRA, 2004; PINO, 2005): os oligoelementos ou micronutrientes: são os metais necessários para o desempenho de funções vitais em plantas e animais. Dentre estes estão: Mo (Molibdênio), Cu (Cobre), Mn (Manganês), Zn (Zinco), Fe (Ferro), entre outros (MOREIRA, 2004). Metais pesados sem uma função biológica: são metais que em quantidades elevadas produzem doenças e alta toxicidade, são eles: Cd (Cádmio), Bi (Bismuto), Sb (Antimônio), entre outros.

Alguns setores industriais têm descartado diferentes formas de metais nos mananciais em uma quantidade muito maior que a aceitável em legislação, causando contaminação ambiental. Os tratamentos convencionais usados para a remoção de metais em água possuem algumas desvantagens, pois além de serem na maioria dos casos processos caros, estes não são eficientes para remover totalmente os íons metálicos, gerando substâncias tóxicas que necessitam ser eliminadas através do emprego de um novo processo de remoção (BAI; ABRAHAM, 2003; PETRONI, 2000).

A adsorção é uma etapa de polimento final que foi ganhando importância como um processo de separação e purificação nas últimas décadas (VIDAL *et al*., 2015). Segundo Tounsadi *et al*. (2016) a adsorção utilizando carbono ativado é um dos métodos mais simples e efetivo, o qual pode ser produzido a partir de várias fontes.

A indústria do carbono ativado vem usando nas últimas décadas materiais advindos de fontes naturais (VIEIRA *et al*., 2010) e industriais (BJÖRKLUND; LI, 2017) com o objetivo de valorização de tais resíduos ou subprodutos (NABAIS *et al*., 2011). Alguns materiais naturais disponíveis localmente em certas regiões, com capacidade de ligações metálicas, podem ser empregados como adsorventes de baixo custo (SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011).

Os materiais naturais apresentam-se como fontes potenciais de adsorventes de baixo custo, pois estes estão disponíveis em grandes quantidades. Diversos autores relatam a adsorção de metais tóxicos usando uma variedade de carvões ativados de baixo custo como adsorventes de bagaço de cana, casca de amendoim, casca de amêndoas, cascas de arroz, fibras, casca de coco, celulose, entre outros (ABDEL SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011; TIRYAKI *et al*., 2014; *BABEL; KURNIAWAN, 2003; HUBADILLAH et al*., 2017; SUHAS *et al*., 2016; ZHOU *et al*., 2018).

Segundo Luz *et al*., (2011) dentre as várias tecnologias para tratamento de água e efluentes, a adsorção vem sendo utilizada para remoção de metais e se mostrando bastante eficaz. Além disso, os outros processos geralmente são caros e não conseguem alcançar os limites estabelecidos em legislação.

A maioria dos trabalhos existentes na literatura, abordam a adsorção monocomponente, ou seja, avaliação de cada metal individual, sendo que o efeito competitivo e aditivo dos compostos por sítio ativo não é muito explorado. Este efeito é de grande importância para avaliação das condições operacionais em uma coluna de adsorção que opere com remoção multicomponente já que, é a que representa a forma natural (LUZ *et al*., 2012).

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.

As águas utilizadas na indústria de alimentos devem ser inócuas, isentas de risco aos processos e ao produto final. O seu grande uso nos diversos processos industriais leva a pesquisas acerca da qualidade da água (SILVA *et al.*, 2015), onde buscam cumprir os critérios de qualidade da água dispostos na legislação vigente.

O desenvolvimento desta pesquisa foi realizado tomando-se como base a utilização de colunas de leito fixo, colocando-se um sólido adsorvente em contato com uma alimentação fluida. Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é pré-determinar quando esta coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições de um influente (WEBER; LIU, 1980).

Buscou-se avaliar a remoção mono e multicomponente de íons metálicos tóxicos presentes em águas utilizando uma coluna de leito fixo empacotada com carvão ativado obtido do coco de Jerivá *(Syagrus romanzoffiana),* encontrado em abundância na região sul do Brasil e sem fins comerciais, aplicados a remoção de íons metálicos Cádmio (Cd^{2+}), Zinco (Zn^{2+}), Cobre (Cu^{2+}) e Níquel (Ni^{2+}) presentes em água. Também foram avaliadas a regeneração do leito e sua eficiência para utilização do adsorvente por diversos ciclos.

1.1 JUSTIFICATIVA

Sabe-se que grande parte da contaminação dos recursos hídricos da região Sul do Brasil, assim como de outras regiões do planeta, ocorre através do descarte de resíduos industriais como os compostos orgânicos e inorgânicos alguns de alto valor agregado que pode render fontes de recursos financeiros. No caso específico da região oeste de Santa Catarina, norte do Rio Grande do Sul e oeste do Paraná, pode-se citar grande produção agrícola com larga utilização de agrotóxicos, indústrias de papel e celulose, e cervejarias e destilarias, assim como indústrias de fertilizantes, pesticidas, curtumes e metalúrgicas, que contribuem para aumentar a concentração de metais tóxicos nas águas. O controle desses descartes se dá através das rígidas legislações ambientais que as empresas devem se adequar. Para isso, as indústrias buscam novas tecnologias e processos mais eficientes na remoção desses contaminantes, processos menos onerosos com menor custo de instalação e operação, bem como unidades mais

compactas que operem com maior flexibilidade e com desempenho significativo na remoção dos compostos tóxicos.

A portaria de consolidação nº 5 do MINISTÉRIO DA SAÚDE, (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 mg L^{-1}, Cobre: 2 mg L^{-1}, Níquel: 0,07 mg L^{-1} e Zinco: 5 mg L^{-1}.

Existem diversas metodologias convencionais e avançadas disponíveis para remoção de metais tóxicos presentes em águas. Algumas são caras de serem implementadas e outras não conseguem atingir o limite de remoção estabelecido pela legislação.

Dentre as tecnologias para remoção de componentes tóxicos, o processo de adsorção vem ganhando espaço por ser mais efetivo no tratamento de águas e efluentes provenientes de processos industriais pela alta eficiência e custo-benefício. Contudo, o carbono ativado, apesar de, ser amplamente utilizado como adsorvente, ainda é caro. Assim o desenvolvimento de adsorventes a partir de materiais naturais e resíduos apresentam-se como alternativas para adsorção de metais. No presente estudo, o material de baixo custo, coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*), tem sido usado para o desenvolvimento de carbono ativado. O Coco de Jerivá tem um baixo valor econômico e o processo adotado para ativação do carbono é simples. Além de ser encontrado em grande abundância na região sul do Brasil.

Apesar da inexistência de artigos publicados que tenham relatado a produção de carvão ativado de coco de Jerivá, há necessidade de pesquisa neste campo para compreender os mecanismos de produção e aplicação deste adsorvente. Diante do cenário atual e da busca por tratamentos eficientes na remoção de compostos metálicos, são necessários maiores estudos voltados à prática da adsorção, já que o processo de adsorção tem se mostrado efetivo e viável economicamente.

Desta forma, mostra-se necessário a busca de um processo de remoção de íons metálicos eficiente e busca por alternativas de baixo custo com o intuito de minimizar o impacto gerado palas atividades antrópicas. O método de adsorção com adsorventes desenvolvidos a partir de matérias primas de baixo custo é uma alternativa que pode ser

estudada, usando em tratamentos de água, além de reutilizar produtos considerados rejeitos.

1.2 OBJETIVOS

A seguir são apresentados os objetivos da pesquisa.

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a remoção mono e multicomponente de íons metálicos tóxicos presentes em águas em coluna de leito fixo utilizando coco de Jerivá *(Syagrus romanzoffiana),* um novo adsorvente, além de estudar o processo de regeneração do leito e sua eficiência para diversos ciclos.

1.2.2 Objetivos específicos

- Utilizar o estudo de adsorção dos íons metálicos (Ni^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2} e Cu^{+2}) em reator batelada como adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá *(Syagrus romanzoffiana)*, já realizado em conjunto com outro trabalho;
- Realizar o estudo de adsorção dos íons metálicos (Ni^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2} e Cu^{+2}) em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente de coco de Jerivá *(Syagrus romanzoffiana)*;
- Obter as curvas de ruptura em coluna de leito fixo dos íons metálicos mono e multicomponente (Ni^{+2}, Cd^{+2}, Zn^{+2} e Cu^{+2}) utilizando adsorvente de coco de Jerivá;
- Realizar estudo do efeito de competição e mecanismo de adsorção dos íons envolvidos no processo em coluna de leito fixo;
- Estudar o eluente ácido necessário para a completa remoção dos metais adsorvidos.
- Realizar o estudo da regeneração do leito;
- Utilizar os parâmetros da caracterização do adsorvente e isotermas de adsorção mono e multicomponentes de coco de Jerivá para estudar a eficiência da coluna de adsorção de leito fixo e os ciclos de adsorção/regeneração da mesma.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS POR METAIS

Os rios brasileiros vêm sendo depositários de uma diversidade de subprodutos provenientes da atividade antrópica. A presença de elementos potencialmente tóxicos é responsável por efeitos adversos sobre o ambiente, repercutindo na economia e na saúde pública. A introdução de metais tóxicos nos sistemas aquáticos ocorre através de processos geoquímicos, por meio de fontes antropogênicas, a exemplo de efluentes domésticos e industriais, reflexos principalmente do crescimento desenfreado de polos urbanos e de precipitação em áreas com poluição atmosférica (YABE; OLIVEIRA, 1998). De acordo com Siegel (2002) e Tuna *et al*. (2004), metais tóxicos são contaminantes ambientais estáveis e persistentes, uma vez que não podem ser degradados e, a depender das características físicas e químicas do ambiente aquático, reagem, se dispersam ou são mobilizados e depositados nos sedimentos, constituindo um perigo potencial pelas características de biodisponibilidade que podem adquirir.

Os metais tóxicos têm massa molar e número atômico elevados e participam em reações químicas do metabolismo celular (MANAHAN, 1992). Em altas concentrações no meio aquático demonstram alto poder acumulativo na biota (ATLI; CANLI, 2010). 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 SEIZI, 2014).

Os metais tóxicos 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 consequentemente poluição das águas (GIROTTO *et al.*, 2010).

As principais agências internacionais de proteção ao meio ambiente e a saúde, têm mostrado que alguns metais como: Cd, Cu, Hg, são potencialmente cancerígenos em humanos (WILLIAMS *et. al.,* 2000). Grandes proporções de metais tóxicos têm sido liberadas no meio ambiente juntamente com os resíduos industriais e efluentes contaminados pelas atividades industriais. Os metais tóxicos lançados no meio ambiente causam impactos ambientais tão grande quanto a poluição causada por pesticidas,

dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio e monóxido de carbono, pelo fato de não serem degradados (BARROS JUNIOR, 2001). O problema da contaminação do meio ambiente por esses metais alcança atualmente dimensões mundiais, sendo observado tanto nos países desenvolvidos como nos países em desenvolvimento e subdesenvolvidos (PRADO-FILHO; SILVA, 1999).

2.1.1 Metais Tóxicos

No presente trabalho, foi dado maior ênfase para os seguintes metais: Cádmio, Zinco, Cobre e Níquel, estes metais foram escolhidos por apresentarem grande toxicidade dependendo de sua concentração e serem encontrados em maior concentração nas águas da região Oeste de Santa Catarina (FACCO *et al*., 2018). Segundo Stallbaum, (2018), no estado de Santa Catarina as águas apresentam diversos tipos de contaminantes dependendo da região do estado e suas atividades principais.

O cádmio é um metal que pode ser dissolvido por soluções ácidas e pelo nitrato de amônio. O cádmio e o óxido de cádmio são insolúveis em água, apresenta efeito agudo, sendo que dependendo da dose pode levar à morte, pois concentra-se nos rins, no fígado, no pâncreas e na tireoide. Estudos feitos com animais demonstram a possibilidade de causar anemia, retardamento de crescimento e morte (ROCHA, 2008). Utilizado na fabricação de pilhas e baterias, fabricação de telas de televisão, células fotovoltaicas e na produção de pigmentos para tintas (MOREIRA, 2008). O cádmio é dificilmente removido a partir de soluções aquosas pelos processos de tratamentos utilizados nas indústrias. A adsorção é uma alternativa viável para remoção desse metal (PAULINO *et al.,* 2009). Seu padrão de potabilidade é fixado em 0,005 mg L^{-1} A portaria de consolidação nº 5 do MINISTÉRIO DA SAÚDE, (2017).

O níquel é um metal que possui resistência a corrosão e oxidação, sendo assim muito utilizado principalmente na indústria de galvanoplastia e fabricação de aços inoxidáveis. Suas aplicações na indústria envolvem a confecção de moedas, ligas metálicas, recobrimento de superfícies metálicas, baterias entre outros HOMEM (2001). É um metal fundamental para o organismo em concentrações baixas, porém é tóxico em concentrações altas. Quando o níquel é inalado pode causar problemas como asma, enfisema pulmonar, bronquite crônica e câncer (MOREIRA, 2008).

O zinco pode ser utilizado em revestimentos anticorrosão, fabricação de ligas, componentes de precisão (peças de carros, computadores, utensílios domésticos), formação de óxido de zinco para ser utilizado na produção de borracha, pneus e pigmentos de tinta e por fim para saúde humana (WIERCINSKI, 2015). Quando sais de zinco são ingeridos em altas quantidades podem provocar problemas no trato-intestinal, febres e anemia (MOREIRA, 2008).

O cobre é utilizado na indústria de componentes e aparelhos elétricos, na fabricação de ligas e de catalisadores. O uso de sais de cobre é empregado na indústria têxtil, cerâmica, inseticida e fotográfica (VILAR, 2006). O cobre é um elemento essencial para os seres vivos. No ser humano ele age na formação de hemácias e leucócitos, além de ser componente de diversas enzimas. A ingestão diária de cobre na alimentação varia de 4 a 5 mg, sendo que a sua deficiência em animais gera a incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, ocasionando anemia. O excesso de cobre no organismo pode provocar problemas como ulcera gástrica, problemas renais e necroses no fígado (MOREIRA, 2008). Os padrões para águas reservadas ao abastecimento público indicam 5,0 mg L^{-1} como o valor máximo permissível. As propriedades do cobre podem

2.1.2 Métodos utilizados na remoção de metais tóxicos em água

Existem vários métodos para a remoção de íons metálicos da água, que visam à adequação aos padrões de qualidade ambiental exigidos pela legislação. Os principais tratamentos realizados pelas industriais para remoção de metais tóxicos são: precipitação química, coagulação, troca iônica, osmose reversa, eletrodiálise e adsorção com carbono ativado (GASPAR, 2003; MEENA *et al.*, 2005; PINO, 2005). A precipitação/coagulação é o processo de remoção de metais mais utilizado. Através da mudança de pH com um reagente químico, as espécies em solução são precipitadas. O processo visa à precipitação do metal na forma de sal para que o mesmo seja retirado como lodo, após gera-se outro resíduo (lodo ativado) este também deve ser realizado tratamento (MASTERTON, 1985).

- Troca iônica: Trata-se de um processo através do qual são empregadas resinas trocadoras de íons. As resinas sequestram os íons presentes em solução por meio de uma reação química e os acumulam. Por esse motivo as resinas precisam ser

regeneradas com ácidos ou bases, para que estas possam ser usadas novamente (MASTERTON, 1985).

- Osmose reversa: É o processo no qual a água é separada dos sais dissolvidos em solução através da filtração por uma membrana semipermeável de nylon ou celulose a pressões mais altas que a pressão osmótica causada pela dissolução dos sais no efluente líquido (HAYASHI, 2001).

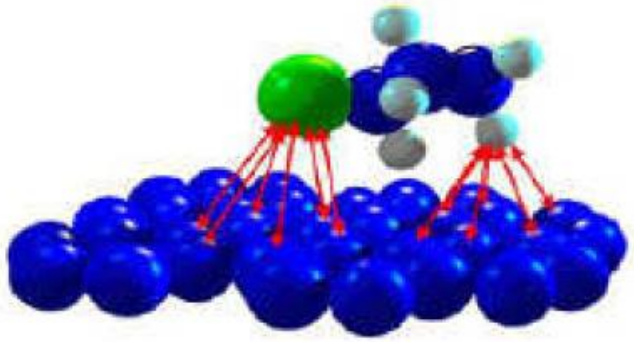
- Eletrodiálise: Processo no qual os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, causando a migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e dos ânions para o eletrodo positivo (GASPAR, 2003).

Dentre as várias tecnologias de remoção de contaminantes da água e/ou efluente líquido, a adsorção pode ser utilizada para tratamento de metais tóxicos com boa eficiência podendo apresentar baixo custo devido a possibilidade de reaproveitar matérias primas de fontes naturais e rejeitos de indústrias (PARK *et al*., 2016).

2.2 PRINCÍPIOS DA ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência de massa no qual um soluto é removido de uma fase fluida e acumula-se na superfície de uma fase sólida. Os adsorbatos são componentes que se ligam a superfície, e a fase sólida que retém o adsorbato é chamado de adsorvente. A remoção das moléculas da superfície do adsorvente é chamada de dessorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente, as moléculas da fase fluida são atraídas para a zona interfacial (RUTHVEN, 1984). A Figura 01 representa uma ilustração deste fenômeno.

Figura 1- Ilustração do fenômeno de adsorção



Fonte: LUS, 2006.

A adsorção consiste no enriquecimento da camada interfacial, em um ou mais componentes das fases em contato. O equilíbrio termodinâmico é controlado pela seletividade do adsorvente e pela seletividade cinética, ou seja, pela difusão da fase fluida nos poros do adsorvente (SCHEER, 2002).

Dentro do fenômeno da adsorção pode-se distinguir duas diferentes classes de interação entre as moléculas do meio fluido e as do sólido, baseando-se na natureza das forças que as unem: fisiossorção ou adsorção física e quimiossorção ou adsorção química (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física constitui a maioria dos processos de purificação e separação. Na fisiossorção o processo é sempre reversível e exotérmico e se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são as forças de repulsão e dispersão de van der Waals e as interações eletrostáticas de polarização, dipolo e quadrupolo. A energia liberada é relativamente baixa, uma vez que as moléculas estão fracamente unidas à superfície. O equilíbrio é atingido rapidamente, sendo considerada da mesma ordem da entalpia de condensação. As interações eletrostáticas estão presentes apenas em adsorventes que possuem estrutura iônica, como por exemplo, as zeólitas (RUTHVEN, 1984; VALENCIA, 2007).

Quando as moléculas do adsorbato reagem quimicamente com a superfície do adsorvente, a adsorção é denominada química ou quimiossorção. Nesse fenômeno de superfície, os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam

reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo a simular uma reação química. Na quimiossorção ocorre a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de energia da mesma ordem de grandeza dos calores de reação (RUTHVEN, 1984).

Segundo MCKAY (1996), o mecanismo de adsorção é descrito em três etapas consecutivas:

• Transferência de massa através de uma camada ou “filme” líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;

• Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;

• Ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

Se o produto de interesse for o componente adsorvido, é necessário realizar uma eluição com um solvente adequado para recuperá-lo, que numa etapa posterior deve ser separado dos componentes dessorvidos (CORNÉLIO; FERRUA; GUERREIRO, 2003).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorbato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorbato, depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH, entre outros. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorbato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (COONEY, 1999; RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996).

2.2.1 Adsorventes

2.2.1.1 Carbono ativado

O carbono ativado é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Na área de tratamento de água/efluentes é usado na adsorção em fase

líquida, por exemplo, na adsorção de moléculas inorgânicas/orgânicas que causam sabor, odor e toxicidade (LETTERMAN, 1999).

As matérias-primas utilizadas para obtenção de carbono ativado são quase exclusivamente de origem vegetal e possuem alto teor de carbono, tais como: casca de coco, carvão mineral, madeira de alta e baixa densidade, turfa, resíduos de petróleo, ossos de animais, resíduos agroindustriais, açúcar, caroço de azeitona, casca de noz, caroço de pêssego, entre outros (CLAUDINO, 2003).

Os carbonos ativados são materiais porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento de ativação para aumentar a porosidade interna. São materiais adsorventes mais citados em trabalhos relacionados à adsorção, sendo uma opção na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos da água (MOLINA, 1995; RODRIGUEZ-REINOSO; OLIVEIRA *et al.*, 2002).

O controle da distribuição do tamanho de poros é um aspecto importante na sua preparação conforme a Tabela 1, onde são determinadas as propriedades do carvão. Geralmente, carbonos ativados são principalmente microporosos, mas em aplicações em fase líquida, mesoporos e macroporos são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorbato para o interior da partícula. Tem sido observado que os tamanhos de poros, que fornecem a maior capacidade de adsorção, correlacionam-se com as dimensões das moléculas do adsorbato: a adsorção de pequenas moléculas se relaciona com o volume microporoso e a adsorção de grandes moléculas se correlaciona mais diretamente com o volume de mesoporos e macroporos (KRUPPA; CANNON, 1996).

Tabela 1- Propriedades do carvão ativado utilizado no processo de adsorção

Caracterização	**Microporo**	**Mesoporos**	**Macroporos**
Diâmetro (Å)	<20	20-500	>500
Volume específico de poro ($cm^3\ g^{-1}$)	0,15-0,5	0,02- 0,1	0,2-0,5
Área superficial ($m^2\ g^{-1}$)	100-1000	10-100	0,5-2
(Massa específica da partícula 0,6 a 0,8 ($g\ cm^{-3}$); porosidade 0,4 a 0,6)			

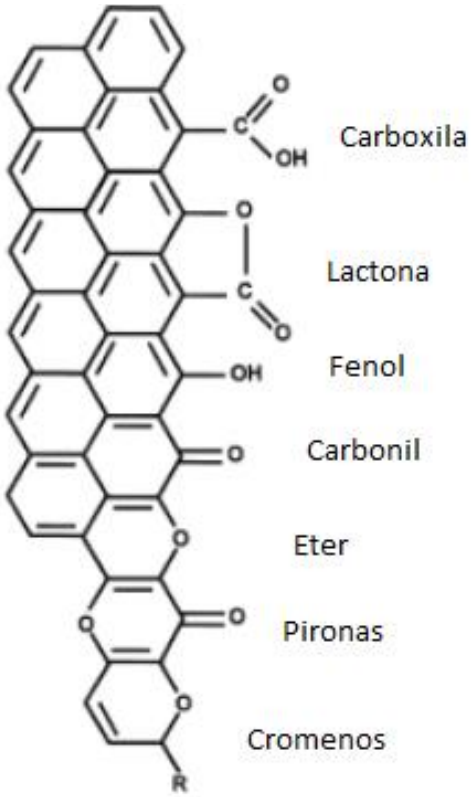
Fonte: RUTHVEN, 1984.

Um ponto importante que deve ser ressaltado no carbono ativado é a sua química superficial, que depende essencialmente de seu conteúdo de heteroátomos, pois estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das

camadas grafênicas (CASTILLA, 2004). Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais. Os grupos funcionais podem ser vistos na Figura 2.

Assim, quando um sólido tal como um material carbonáceo é submerso em água, desenvolve sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carbono ativado. A carga superficial positiva provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial negativa em carvões sem grupos nitrogenados é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos ou da existência de regiões ricas em elétrons π, nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (CASTILLA, 2004).

Figura 2- Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões



Fonte: CASTILLA, 2004.

Quando o objetivo é uma grande quantidade de grupos alcalinos na superfície do adsorvente, a ativação térmica é a mais recomendada, pois este procedimento permite a

fixação do oxigênio nos locais ativos gerados pela decomposição de ácidos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos. Estes novos grupos superficiais contendo oxigênio são básicos, tais como grupos pironas, que resultam da combinação dos grupos oxigênio do tipo éter e o restante dos grupos carbonilas (VILLACAÑAS *et al.,* 2006).

2.2.1.2 Adsorvente Coco de Jerivá (Syagrus romanzoffiana)

O coco de Jerivá (Figura 3) também conhecido popularmente de coqueiro, coquinho, baba-de-boi, entre outros nomes populares. A palmeira pode chegar a medir de 8 a 15 m de altura. Seus frutos são ovóides, de cor amarela ou alaranjada, com um exocarpo e mesocarpo fibroso e adocicado, evolvendo uma semente (BEGNINI,2008).

Figura 3- Coco de Jerivá *(Syagrus romanzoffiana)* na fase verde

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

2.2.2 Isotermas de Adsorção

2.2.2.1 Conceitos de Isotermas de adsorção

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

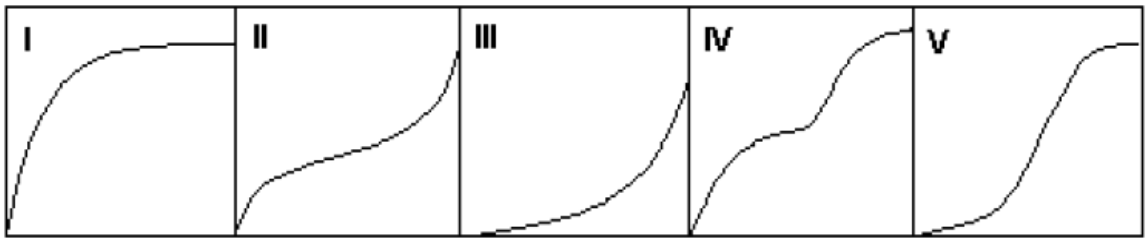
Segundo Ruthven (1984), o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo, isto ocorre quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica. Assim, Isoterma de Equilíbrio de Adsorção é a relação entre a quantidade adsorvida q_e (mg g^{-1}) e a concentração da fase fluida C_e (mg L^{-1}) no equilíbrio 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 4.

Figura 4- 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 isotermo tipo II e III são observadas para sólidos não porosos, a isoterma tipo III é uma forma relativamente rara. As isotermas do tipo IV e V são encontradas em sistemas com sólidos porosos (RUTHVEN, 1984).

Para obter a isoterma de adsorção é necessário que uma massa pré-estabelecida de contaminante seja adicionada em determinado volume de soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Com isso, depois de um determinado

tempo é obtida a concentração final de equilíbrio na fase líquida e pelo balanço de massa Eq. 01, determina-se a concentração final de equilíbrio na fase sólida (NASCIMENTO *et al*., 2014):

$$qe = \frac{(Co - Ce)V}{m} \qquad \text{Eq. 01}$$

Onde:

qe =Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida (mg g^{-1});

Co = concentração inicial do adsorbato na fase líquida (mg L^{-1});

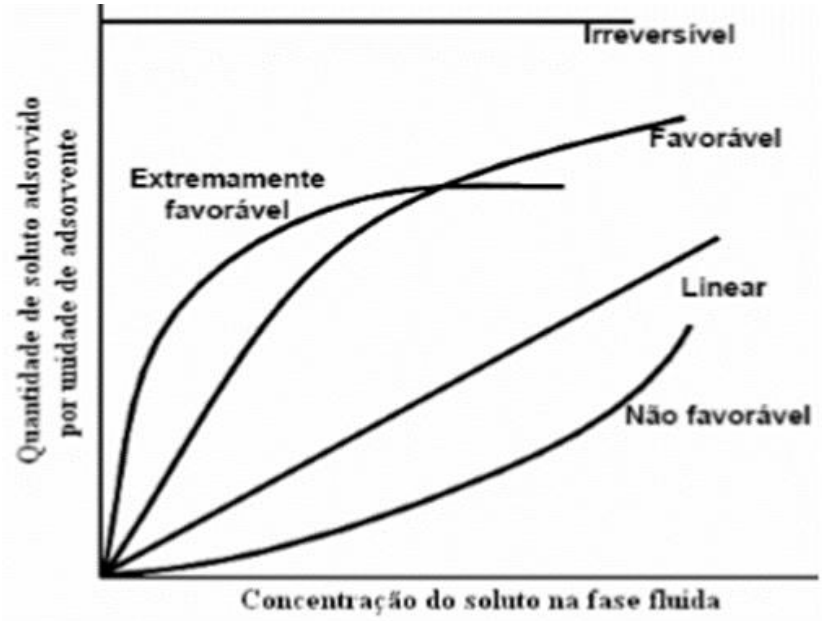
Ce = concentração de equilíbrio do adsorbato na solução (mg L^{-1});

V = volume da solução (L);

m = massa do adsorvente (g).

Com os dados da concentração do adsorbato na solução em equilíbrio e com a capacidade de adsorção pode-se gerar gráficos que fornecem informações sobre o processo de adsorção. A Figura 5 apresenta os tipos de isotermas de adsorção que podem ser gerados.

Figura 5- Tipos de Isotermas de adsorção



Fonte: PEREIRA, 2008.

Se a isoterma for linear, a capacidade de adsorção vai ser proporcional a concentração em equilibro, não mostrando um limite máximo de capacidade do

adsorvente. Para as isotermas com concavidade para baixo (favorável e extremamente favorável) a capacidade de remoção do adsorvente é alta, mesmo quando há condições de baixa concentração do adsorbato em solução. Para as isotermas com concavidade para cima a capacidade do adsorvente só é satisfatória quando a concentração do adsorbato em solução for alta (HOMEM, 2001).

2.2.2.2 Modelos de Isotermas de Adsorção

Os modelos comumente utilizados para tratamento de dados de isotermas são os de Langmuir e Freundlich (VILLAR, 2006).

O modelo de Langmuir considera os seguintes fatores: há um número definido de sítios, os sítios possuem energia equivalente e as moléculas que são adsorvidas não interagem umas com as outras; a adsorção ocorre em monocamada; e cada sítio pode suportar somente uma molécula adsorvida (NASCIMENTO *et al*., 2014). A Equação 02 representa a isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_{max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \qquad \text{Eq. 2}$$

Onde:

q = quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg^{-1});

q_{max}= capacidade máxima de adsorção (mg/g^{-1});

b_L= constante de interação adsorbato/adsorvente (L/g^{-1});

C_e=concentração de adsorbato no equilíbrio (mg/L^{-1})

O modelo de Langmuir utiliza um indicativo sobre o grau de desenvolvimento do processo de adsorção, o fator de separação (R_L), conforme Tabela 2. Esse fator é obtido utilizando os resultados de C_o e b_L. O valor de R_L é obtido através da Equação 03 (NASCIMENTO, *et al*., 2014):

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L C_0} \qquad \text{Eq. 3}$$

Tabela 2- Fator de separação RL

Fator de Separação R_L	Tipo de isoterma
$R_L>1$	Desfavorável
$R_{L=1}$	Linear
$0<R_L<1$	Favorável
$R_L=0$	Irreversível

Fonte: LUZ *et al*., 2012.

O modelo de isoterma de Freundlich pode ser aplicado para sistemas não ideais, superfícies heterogêneas, com adsorção multicamada. Além disso, o modelo considera o sólido heterogêneo, aplicando uma distribuição exponencial para caracterizar os diversos tipos de sítios de adsorção, que possuem diferentes energias adsorvidas. A seguir a Equação 04 apresenta a isoterma de Freundlich (NASCIMENTO *et al.,* 2014):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \text{Eq. 4}$$

Onde:

q_e= quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1});

C_e= concentração na fase sólida no equilíbrio em solução (mg L^{-1});

$1/n$ = constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F = constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($mg^{1-(1/n)}$ $(g^{-1}).L^{1/n}$).

2.3 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Nos últimos anos os processos de separação por adsorção vêm apresentando um crescimento considerável, especialmente visando à purificação de matérias-primas, purificação e recuperação de produtos primários, além da remoção de poluentes em efluentes gasosos (BASÍLIO *et al*., 2005).

Segundo Luz *et al.* (2012), os processos industriais que utilizam adsorção como método de separação, podem ser classificados de acordo com o seu modo de operação. O modo de operação mais aplicado industrialmente utiliza uma coluna empacotada com partículas de adsorvente (leito fixo), através da qual a mistura vai percolar, adsorvendo ou removendo um ou mais componentes na mistura. Após um determinado tempo de

contato adsorvente-adsorbato, a coluna atingirá a saturação e não continuará a reter os componentes de interesse, sendo necessário trocar o adsorvente ou regenerá-lo.

A adsorção em coluna de leito fixo tem sido amplamente utilizada em muitas áreas de separação e purificação (YUN; CHOI, 1999). Sistemas em leito fixo são frequentemente mais econômicos, e são amplamente aplicados em diversos campos, tais como descoloração de óleo vegetal e mineral e purificação de proteínas, e remoção de poluentes orgânicos de efluentes líquidos (TREYBAL, 1955).

A adsorção pode ser realizada em sistemas dinâmicos, refletindo assim o comportamento real do processo envolvendo o fluxo contínuo do líquido. Em experimentos em batelada ocorre variação do processo somente com o tempo, enquanto experimentos em coluna variam com o tempo e comprimento da coluna de adsorção (MOREIRA, 2008). Uma limitação à aplicação da técnica de separação por adsorção, é o custo normalmente associado à etapa de recuperação dos componentes adsorvidos e da regeneração do adsorvente quando houver reutilização.

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna em que partículas do adsorvente, com características específicas, são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente (GASPAR, 2003). Nesse sistema, a concentração do adsorbato nas fases líquida e sólida variam no espaço e no tempo.

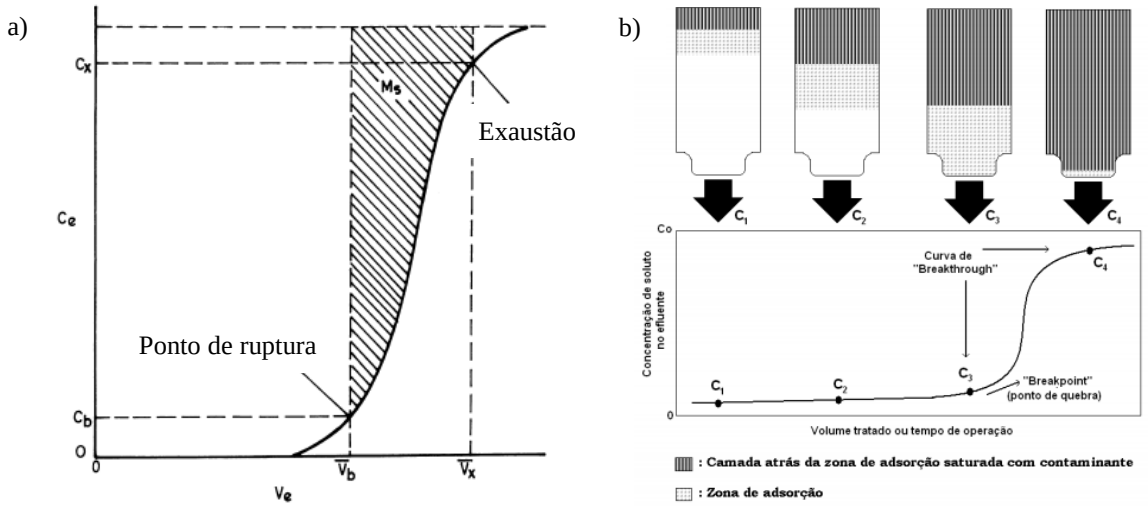
A concentração do adsorbato no início é baixa, uma vez que o adsorvente pode, efetivamente, reter os compostos (adsorbatos) que entram na coluna. A concentração da solução vai aumentando, à medida que o adsorvente retém o adsorbato, até que, no ponto de saturação deste adsorvente, a concentração efluente se iguala à do afluente a coluna (GASPAR, 2003).

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo são descritos em termos da concentração/ tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, a curva de ruptura, também é denominada “breakthrough”. O tempo de avanço e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção (SOUSA *et al*., 2007; AKSU; GÖNEN, 2006). Numa curva de ruptura ideal pressupõe-se que a remoção do adsorbato é completa nos estágios iniciais de operação. Geralmente, o ponto de ruptura, é escolhido como sendo

o ponto em que a concentração do adsorbato efluente à coluna é de 5 %. Esse ponto também pode ser determinado pela concentração máxima permitida na legislação de um determinado contaminante.

A eficiência da coluna de leito fixo, assim como seu comportamento dinâmico são dados através da concentração jusante/ a montante (C_e/C_o) versus o tempo, gerando a curva de ruptura ou curva de breakthrough, conforme a Figura 6 (SOUZA NETO,2012).

Figura 6- Curva típica de saturação de adsorvente em coluna de leito fixo



Fonte: (a) VINOD K. GUPTA *et al*. 2000; (b) SHAHALAM *et al*., 1997.

A remoção do adsorbato, numa curva de ruptura ideal, é completa na etapa inicial de operação. No início (C_1) a camada da superfície do adsorvente em contato com o líquido saturado que ingressa na coluna adsorve o contaminante rapidamente. Em um dado instante de tempo, a coluna começa a saturar e liberar uma quantidade de contaminante (C_2). O ponto de ruptura (C_3) é o ponto em que a concentração do adsorbato na coluna seja 5% do total contido no efluente. Já o ponto de exaustão (C_x) corresponde a 90% da concentração do adsorbato (NASCIMENTO *et al*., 2014; VIDAL *et al., 2015)*.

A região onde a curva de ruptura apresenta um comportamento curvilíneo, é a região do leito onde está ocorrendo à adsorção, definida como a zona de transferência de massa (ZTM). O desempenho da coluna de leito fixo está interligado com a forma e comprimento da ZTM durante a adsorção (MOREIRA, 2008). A ZTM também pode ser considerada a região da coluna onde a concentração do adsorbato varia de 5% a 90%

do valor do efluente de alimentação. Se o formato da curva da ZTM for mais aberto, maior é a resistência a transferência de massa, quanto mais fechada a resistência a transferência de massa diminui. Quanto menor a região da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema fica acarretando maior o tempo de uso da coluna durante a etapa de alimentação e a dessorção dos metais é mais completa (NASCIMENTO *et al.,* 2014).

Em estudos de colunas de adsorção, parâmetros operacionais que descrevem o comportamento da curva de ruptura e da zona de transferência de massa podem ser obtidos através de dados experimentais. Esses parâmetros são importantes para conhecer o comportamento do processo de remoção dos contaminantes estudados e para o desenvolvimento do projeto deste equipamento em escala industrial (NASCIMENTO *et al*.,2014; MOREIRA, 2008):

2.4 APLICAÇÃO DA ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA

No estudo de Rodrigues (2006) que utilizou para produzir um adsorvente para a adsorção de metais tóxicos observou-se, para os sistemas contendo os dois metais Cd^{+2} e Cu^{+2}, uma diminuição na adsorção de cádmio pode ser observada com o aumento da concentração de cobre, indicando que existe uma competição entre os metais pelos mesmos grupos. No estudo também verificou-se que a maior capacidade de adsorção ocorreu em pH 5,0.

Moreira *et al.* (2009) estudaram a remoção de metais utilizando o bagaço de caju como adsorvente em reator batelada, na temperatura ambiente (28± 2º C) onde verificou-se que a cinética de adsorção estudada com uma solução multielementar (em torno de 100 mg L^{-1}) dos íons Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+} e Zn^{2+} atingiu o tempo de equilíbrio em 60 minutos para todos os íons metálicos. Verificou-se também que o pH considerado ideal para metais multielementares foi de 5,0 e o estudo realizado de tamanho das partículas demonstrou que a faixa de 20-59 mesh é suficiente para a remoção dos íons metálicos na solução.

No trabalho de Pino (2005), utilizou-se pó da casca de coco verde para a remoção de metais como: Cr(III), Cr(VI) e Cd(II), em reator batelada, na temperatura de 27ºC, onde demonstrou alta capacidade de remoção, não sendo o mesmo observado para As(V),

Ni(II) e Zn(II). Constatou-se também a importância do pH na remoção dos metais, sendo observados os seguintes valores ótimos de pH: Cr(III)- pH 7; Cr(VI)- pH 2 e Cd(II) - pH 7. A aplicação dos dados obtidos aos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich mostrou que as isotermas de adsorção obtidas para os íons de Cr(VI) e Cd(II) foram satisfatórias para ambos os modelos, e para Cr(III) apenas para o modelo de Freundlich, nas condições experimentais testadas.

Tounsadi *et al.* (2016) estudaram a biomassa Glebionis coronaria L., ativada termicamente (400–500 ° C), onde os metais utilizados em solução aquosa foram cádmio e cobalto. Para o processo de dessorção utilizaram ácido nítrico 0,1 N e ácido clorídrico 0,1 N, onde saturou-se o carvão ativado e posteriormente adicionou-se o dessorvente. Observou-se que a técnica adotada com o HCl apresentou um grande potencial de dessorção dos íons metálicos, obtendo 87,14% de remoção para o cádmio e 70,18% para o cobalto.

No estudo de Lopicic *et al.* (2017), utilizaram o contaminante Cu (II) no estudo de adsorção, com biomassa de resíduos da indústria alimentícia. Realizou também o estudo de vários agentes eluentes para aplicar no processo de dessorção e regeneração do leito, dentre eles: água, ácido acético, ácido clorídrico, ácido nítrico, hidróxido de sódio e cloreto de sódio, onde foi observado que as quantidades dessorvidas com a água e hidróxido de sódio foram muito pequenas. A porcentagem de dessorção com o cloreto de sódio também foi muito baixa (apenas 26,18%) indicando atração eletrostática fraca, sendo que a maior quantidade de recuperação observada foi com os ácidos clorídrico e nítrico, com uma recuperação de 98,64% e 96,96% respectivamente. Desta forma escolheu-se o HCl como melhor agente eluente. Após a escolha do melhor agente também realizou-se o estudo em relação a concentração do ácido clorídrico o qual testou-se as concentrações de (0,01 à 0,5M), sendo que a concentração de 0,1M foi escolhida.

Abdolali *et al.* (2017) realizaram estudos para remoção dos metais Cd (II), Cu (II), Pb (II) e Zn (II) utilizando biossorvente de ligação multimetal (MMBB) em coluna de leito fixo. O pH utilizado foi de 5,5 ± 0,1 e o eluente de dessorção utilizado foi HCl 0,1M. Os experimentos revelaram grande capacidade de remoção dos metais sendo que os estudos de dessorção revelaram que o biossovente carregado com metal poderia ser utilizado por três ciclos consecutivos de adsorção/dessorção e regeneração.

2.5 ANÁLISES DE DETERMINAÇÃO DE METAIS

Para a determinação da concentração de metais em água existem várias técnicas, dentre elas: 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) (GINÉ- ROSIAS, 1998).

A espectrometria de emissão atômica com plasma ICP-AES, vem sendo utilizada no Brasil desde 1976, quando foram instalados os primeiros equipamentos comerciais. A técnica foi muito bem-sucedida em função da capacidade de análises multielementares em diversos tipos de amostras, o que garantiu a sua utilização em laboratórios de química analítica de rotina para as mais diversas aplicações (GINÉ- ROSIAS, 1998).

Para a detecção de íons metálicos em água, a técnica analítica de Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) tem sido bastante utilizada por apresentar alta sensibilidade a determinação quantitativa de elementos metálicos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2007). 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 (BORGES *et al.,* 2005).

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, métodos e equipamentos empregados nas análises realizadas. Para realizar esta pesquisa realizou-se: procedimento analítico de validação do método, conforme o trabalho PIGATTO (2018) realizado em conjunto com esta pesquisa; procedimento experimental de adsorção em reator batelada monocomponente e multicomponente, conforme o trabalho PIGATTO (2018) realizado em conjunto com esta pesquisa; procedimento experimental de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo, monocomponente e multicomponente.

3.1 PROCEDIMENTO ANALÍTICO VALIDAÇÃO DE MÉTODO (I)

O organismo brasileiro de acreditação INMETRO, dispõe de documentos orientativos o DOC CGCRE 008 (INMETRO, 2017) declara sobre a validação de métodos, onde tem por objetivo auxiliar os laboratórios na tarefa de demonstrar que um método analítico, nas condições em que é praticado, tem as características necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade exigida.

A validação pode ser definida como a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos ABNT NBR ISO/IEC 17025 (2017).

É necessário não apenas garantir que as características de desempenho de um método sejam entendidas, mas também demonstrar que o método é cientificamente coerente sob as condições nas quais é usado. É necessário um conjunto de verificações de um método analítico, conhecido como validação. Durante a validação de um método analítico, é possível verificar, por meio de experimentos laboratoriais, se o método é adequado ao propósito pretendido. A validação verifica se, realmente, o método mede o que foi destinado a medir (SOUZA, 2017).

Para validar o método analítico de determinação dos íons metálicos em água utilizou-se o equipamento Espectrofotômetro de Absorção Atômica (EAA) de fonte contínua da marca Analytik Jena, modelo ContrAA 700, localizado no laboratório da Universidade do Estado de Santa Catarina UDESC Oeste –SC.

Conforme o os parâmetros de desempenho que foram avaliados são eles:

Seletividade: Capacidade de um método mensurar o analito na presença de outros analitos. Tem por objetivo verificar qual efeito que a matriz tem sobre os analitos ou se um analito interfere no outro. Muitas vezes quando a seletividade não é assegurada, a linearidade, a recuperação e a precisão estarão comprometidas (INMETRO, 2016).

Linearidade e faixa de trabalho: A linearidade demonstra se um método analítico que emprega curva de calibração apresenta uma função que descreva a relação existente entre sinal analítico obtido pelo método e concentração de analito na solução em uma faixa de concentração conhecida (INMETRO, 2016).

A figura de mérito faixa de trabalho pode ser definido como “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” (INMETRO, 2016).

Limite de detecção (LD): É a menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições estabelecidas para o ensaio INMETRO (2016).

Quando são realizadas medidas em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade, como por exemplo, análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método.

A importância dessa determinação e os problemas associados a ela advêm do fato de que a probabilidade de detecção não muda rapidamente de “0” para “1” quando seu limiar é ultrapassado.

O limite de detecção para um procedimento analítico pode variar em função do tipo da amostra. É fundamental assegurar-se de que todas as etapas de processamento do método analítico sejam incluídas na determinação desse limite de detecção, também importante para ensaios qualitativos.

Limite de quantificação (LQ): É a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis INMETRO (2016).

Na prática, corresponde normalmente ao padrão de calibração de menor concentração (excluindo o branco). Esse limite, após ter sido determinado, deve ser testado com amostras independentes no mesmo nível de concentração/propriedade do

LQ, para averiguar se a recuperação/tendência e a precisão conseguidas são satisfatórias. O limite de quantificação é importante para métodos quantitativos.

Tendência/recuperação: Os processos normalmente utilizados para avaliar a tendência de um método são: uso de materiais de referência certificados (MRC) e realização de ensaios de recuperação.

A tendência, quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos.

A determinação da tendência com relação aos valores de referência apropriados é importante no estabelecimento da rastreabilidade aos padrões reconhecidos.

Precisão intermediária: refere-se à precisão avaliada sob condições que compreendem o mesmo procedimento de medição, 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, 2016).

Repetibilidade: Na avaliação da precisão do método durante a validação, o estudo a ser realizado é de repetibilidade, deve ser feito sob mesmo conjunto de condições, ou seja, mesmo procedimento de medição, mesmo operadores, mesmo sistema de medição, mesma condição de operação e mesmo local. Além das repetições das medidas serem feitas no mesmo objeto e no menor espaço de tempo possível (INMETRO, 2016).

3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DE ADSORÇÃO EM REATOR BATELADA, COLUNA DE LEITO FIXO, MONOCOMPONENTE E MULTICOMPONENTE (II)

3.2.1 Adsorvente

O adsorvente utilizado para o empacotamento da coluna de leito fixo foi obtido através da fruta, na fase verde, da planta *Syagrus romanzoffiana* coletado no Rio Grande do Sul- Brasil. O adsorvente foi desenvolvido no laboratório de efluentes da Universidade Federal da Fronteira Sul em parceria com a Universidade do Estado de Santa Catarina conforme estudo e caracterização relativo ao projeto de pesquisa intitulado: Adsorção mono e multicomponente de íons metálicos presentes em água de abastecimento utilizando coco de Jerivá (*Syagrus romanzoffiana*) como adsorvente.

3.2.2 Isotermas de adsorção mono e multicomponentes em reator batelada

O equilíbrio de adsorção fornece informações fundamentais para a aplicabilidade do processo de adsorção (KEBEDE *et al.*, 2018). 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.

Os estudos de equilíbrio termodinâmico entre o adsorvente e o adsorbato, relativos aos compostos orgânicos estudados, em batelada, foram realizados para cada composto isoladamente, e depois para a mistura multicomponente.

Os ensaios foram realizados em reator batelada entre o adsorvente desenvolvido e os íons metálicos presentes em solução aquosa (Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+}), a temperatura ambiente (23 ± 1°C) e 120 rpm. Foram adicionados 0.2 g de adsorvente em 9 erlenmeyers de 100 mL. Para os ensaios de equilíbrio as soluções foram preparadas com os componentes puros e água destilada nas seguintes concentrações: 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30 e 20 mg L^{-1} e o pH ajustado em 5,5. O tempo de equilíbrio foi obtido dos testes preliminares.

De acordo com Noor *et al* (2017), o 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 é de pH 5,0 e pH 6,0. Um aumento de pH influencia na adsorção dos metais, pois um aumento no pH diminui a competição dos cátions metálicos com os íons H^+ pelos sítios de troca da escolecita. Baixos valores de pH correspondem a maior concentração de íons H^+ em solução. A medida que o pH aumenta, a concentração diminui (JIMINEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004).

A quantidade dos íons metálicos adsorvidos no equilíbrio, mg g^{-1}, em cada erlenmeyer, foi calculada pela Equação 9 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.

Para os ensaios de equilíbrio multicomponente, as soluções foram preparadas com os metais e água destilada em proporções iguais de cada metal: 5/5/5/5, 7,5/7,5/7,5/7,5, 10/10/10/10, 12,5/12,5/12,5/12,5, 15/15/15/15, 17,5/17,5/17,5/17,5,

20/20/20/20, 22,5/22,5/22,5/22,5, 25/25/25/25, nas mesmas condições experimentais dos ensaios monocomponentes.

Assim a quantidade de contaminante removido por unidade de massa do sólido adsorvente foi determinada através do uso da Equação (8). 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.

Todos os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados em duplicata utilizando-se um limite de confiança de 95%.

Os parâmetros dos modelos das isotermas de Langmuir mono e multicomponentes e da isoterma de Freundlich monocomponente utilizando carvão ativado desenvolvido a partir de coco de Jerivá, com pH 5,5, temperatura de 23±1ºC e 120 rpm de agitação, estão apresentadas na Tabela 3 e o fator de separação de Langmuir, RL na Tabela 4.

Tabela 3- Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para os íons Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}

		Langmuir					**Freundlich**		
	T (°C)	q_{max} **(mg g^{-1})**		b_L **(L g^{-1})**	**R^2**	**RL**	n_F	k_F	**R^2**
		Mono	**Multi**						
Cu^{2+}	23	16,01	5,00	0,85	0,89	0,01-0,06	12,12	11,32	0,87
Ni^{+2}	23	5,55	2,35	0,05	0,99	0,13-0,43	4,15	1,63	0,99
Cd^{+2}	23	16,38	2,22	0,34	0,98	0,02-0,13	4,52	6,69	0,96
Zn^{2+}	23	7,71	1,11	0,57	0,97	0,02-0,08	7,33	4,60	0,87

Fonte: PIGATTO 2018.

Tabela 4- Fator de separação de Langmuir, RL

	Co (mg.l^{-1})								
	20	**30**	**40**	**50**	**60**	**70**	**80**	**90**	**100**
Cu^{2+}	0,06	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Ni^{+2}	0,43	0,33	0,28	0,23	0,20	0,18	0,16	0,14	0,13
Cd^{+2}	0,13	0,09	0,07	0,06	0,05	0,04	0,04	0,03	0,02
Zn^{2+}	0,08	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02

Fonte: PIGATTO 2018.

3.2.3 Empacotamento da coluna de leito fixo

O preenchimento da coluna é considerado uma etapa importante, já que ela caracterizará a configuração do leito de adsorvente. A montagem da coluna foi realizada conforme a Figura 7, na seguinte ordem: na base da coluna, foram colocadas esferas de vidro, com objetivo de distribuir o fluxo de maneira uniforme através do leito. Em seguida, adicionou-se a massa do adsorvente de 8,1 g ± 1 mg pesada em balança analítica, adicionou-se uma pequena quantidade de algodão, que serviu como suporte para o carvão. Preencheu-se a coluna com água deionizada para que garantisse a uniformidade da coluna e expulsão de bolhas de ar. A coluna teve um dimensionamento de 15 cm de comprimento, 2,04 cm de diâmetro interno e a altura de leito adotada foi de 7 cm.

O carbono ativado foi empacotado na coluna entre a placa porosa e uma zona de bolas de vidro que foram utilizadas para suportar o adsorvente no leito.

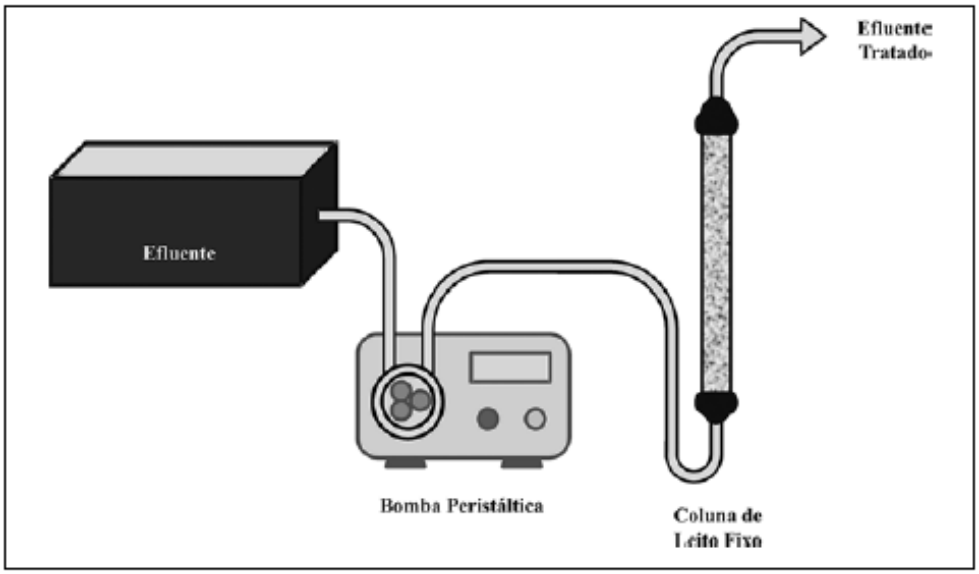
Figura 7- Empacotamento da coluna de leito fixo

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

3.2.4 Adsorção da coluna de leito fixo, mono e multicomponente

As isotermas de adsorção foram realizadas em coluna de vidro. A Figura 8 apresenta o esquema de funcionamento da coluna de leito fixo.

Figura 8- Esquema de sistema de coluna de leito fixo



Fonte: NASCIMENTO *et al.* 2014.

As soluções de íons metálicos foram preparadas com água deionizada a partir de seus respectivos sais: $CdSO_4.8/3H_2O$, $CuSO_4.5H_2O$, $ZnSO_4.7H_2O$ (Vetec), $NiSO_4.6H_2O$ (marca Dinâmica), sendo o pH ajustado em torno de 5,5 pH à 25ºC, com auxílio de pHmetro digital, com as soluções de ácido clorídrico HCl 0,1M e Hidróxido de Sódio NaOH 0,1M.

Preparou-se uma solução de 25 mg L^{-1} de cada metal (monocomponente) com auxílio de balões volumétrico e balança analítica. Após, agitou-se a solução afim de obter uma homogeneidade da mesma. Bombeou-se a solução a partir de um reservatório em fluxo ascendente, na vazão volumétrica de 10 mL min^{-1}, com uma bomba peristáltica. As amostras foram coletadas manualmente na saída (topo) da coluna. As coletas foram realizadas a cada 1 h para o Zi^{2+} e Ni^{2+}, pois possuem um tempo de saturação mais rápido (dados obtidos através de testes preliminares). Para o Cd^{2+} e Cu^{2+} as coletas foram realizadas a cada 2h, exceto nas últimas 2 h, onde a coleta foi realizada a cada 1 hora.

Para os experimentos realizados na mistura (multicomponente), a qual mais se adequa a uma aplicação real e prática contendo todos os metais, seguiu-se a mesma metodologia experimental, apenas ao preparar as soluções, todos os metais foram

adicionados a solução numa concentração de 25 mg L^{-1}, totalizando 100 mg L^{-1}. Estas concentrações foram escolhidas observando-se a curva de solubilidade dos metais versus pH, para garantir que não houvesse precipitação dos metais e que todo metal removido da solução fosse somente pela adsorção.

3.2.5 Regeneração da coluna de leito fixo, mono e multicomponente

Para o estudo de dessorção realizou-se testes preliminares a fim de verificar qual o melhor eluente a ser utilizado. Os testes foram realizados em reator batelada.

Os testes preliminares consistiram da seguinte forma:

Escolheu-se os reagentes dessorventes: ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido nítrico e EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) na concentração de 0,1M conforme trabalhos de Tounsadi *et al.* (2016) e Lopicic *et al*. (2017).

Preparou-se 1 L da solução multicomponente contendo todos os metais em estudo na concentração de 25 mg L^{-1} sendo o pH ajustado para 5,5. Pesou-se em balança analítica 0,5 g do adsorvente onde foram adicionados em diversos tubos de falcon. Após adicionou-se 50 mL da solução aquosa multicomponente nos tubos de falcon e colocou-se sob agitação em shaker a 120 rpm onde as amostras permaneceram por 30 minutos.

As amostras foram centrifugadas até separar o carvão da fase fluida, onde retirou-se o sobrenadante em suspensão e deixou-se apenas o sólido residual, em seguida adicionou-se 50 mL das soluções de H_2SO_4, HCl, HNO_3, e EDTA na concentração de 0,1M, sendo que a solução de H_2SO_4 foi preparada também nas concentrações de 1,5M, com o intuito de verificar o melhor agente de regeneração e também a concentração da solução mais adequada. Após as amostras retornaram para o shaker por mais 30 minutos, posteriormente centrifugadas, filtradas e o líquido foi analisado. Essa metodologia foi adaptada dos trabalhos de Tounsadi *et al.* (2016) e Lopicic *et al*. (2017).

Após a escolha da solução dessorvente foram realizados diversos ciclos de adsorção/dessorção com o intuito de avaliar a eficiência dos diversos ciclos de adsorção. Entre cada ciclo o leito era lavado com solvente regenerador.

3.2.6 Projeto da coluna de leito fixo

Em estudos de colunas de adsorção, parâmetros operacionais que descrevem o comportamento da curva de ruptura e da Zona de Transferência de Massa (ZTM) podem ser obtidos através de dados experimentais. Esses parâmetros são importantes para conhecer o comportamento do processo de remoção dos contaminantes estudados e para o desenvolvimento do projeto deste equipamento em escala industrial (NASCIMENTO *et al.*,2014; MOREIRA, 2008).

A metodologia para obter esses parâmetros e analisar o projeto e a eficiências da coluna de adsorção de leito fixo será de acordo com Gupta (2000). Conforme Figura 6, a curva de ruptura é dada pela concentração em massa de soluto no efluente, C_e, pela quantidade total de água livre de soluto, V_e, que passa pela área transversal da coluna de leito fixo.

A curva de ruptura é dita ideal quando a remoção do soluto é efetiva, até a completa saturação do leito e a ZTM e curta, isto é, quanto mais efetiva é a transferência de massa a curva “S” é mais a acentuada. Visualizando a Figura 6, quer dizer que *Cx* aproximando-se estreitamente de C_0 (concentração inicial de adsorbato) e o adsorvente é considerado essencialmente esgotado em sua capacidade máxima de adsorção.

Para fins de projeto da coluna de adsorção de leito fixo, os parâmetros de interesse para a análise da ZTM e eficiência da coluna, será usado como metodologia o cálculo dos parâmetros abaixo definidos:

- O Tempo para o estabelecimento da ZTM (t_x) pode ser calculado pela Equação 5, dada por

$$t_x = \frac{Vx}{Fm}. \qquad \text{Eq. 5}$$

Em que:
t_x= tempo total para o estabelecimento da ZTM (min);
Fm = vazão volumétrica (mL min^{-1});
Vx = volume de exaustão (mL).

- A Equação 6 indica o tempo necessário para movimentar a ZTM, *(t_δ)*, ao longo da coluna (GUPTA, *et al*., 1997; KUNDU; GUPTA, 2005), dado por

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m}. \qquad \text{Eq. 6}$$

Em que:
t_δ= tempo necessário para mover a ZTM na coluna (min.);

V_x= volume de exaustão (mL);

V_b= volume de ruptura (mL);

F_m= vazão volumétrica (mL min^{-1}).

- O Tempo necessário para formação inicial da ZTM (t_f) é expresso pela Equação 7,

$$t_f = (1 - F)t_\delta. \qquad \text{Eq. 7}$$

Em que:
F = capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura, obtido pela equação 8.

- A Capacidade francional do adsorvente (F) é expresso pela Equação 8,

$$F = \frac{\int_{V_b}^{V}(C_0 - C)d_v}{C_0(V_x - V_{b)}}. \qquad \text{Eq. 8}$$

Em que:
C_0= concentração inicial (mg L^{-1});

C = concentração do adsorbato (mg L^{-1});

V_x= volume de exaustão (mL);

V_b= volume de ruptura (mL).

- A Razão de profundidade do leito do adsorvente (U) pode ser expressa pela Equação 9,

$$U = \frac{t_\delta}{t_x - t_f}. \qquad \text{Eq. 9}$$

Em que:
t_δ= tempo necessário para mover a ZTM na coluna (min.);

t_x= tempo total para o estabelecimento da ZTM (min);

t_f= tempo necessário para formação inicial da ZTM (min);

- O Percentual de saturação da coluna (%S) é dado por,

$$\%S = \left[1 + \left(\frac{\delta(F-1)}{D}\right)\right] * 100. \qquad \text{Eq. 10}$$

Em que:
F = capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura;

D = diâmetro da coluna (cm);

δ: comprimento da ZTM (cm).

- A Capacidade de remoção da coluna (Q) pode ser obtida pela Equação 11,

$$Q = \frac{C_0 \times F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt. \qquad \text{Eq. 11}$$

Em que:
Q = capacidade máxima de adsorção na coluna (mg g^{-1});

C_0= concentração inicial da solução (mg L^{-1});

C = concentração do metal num determinado volume (mg L^{-1});

m_s= massa de adsorvente em gramas (g);

F_m= fluxo volumétrico em (L min^{-1});

T= tempo (min.).

3.2.7 Método de análise

Para leitura da concentração dos metais, foi utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Atômica - EAA de fonte contínua de alta resolução, combinado com amostrador automático (AnalytikJena – Modelo: ContrAA 700), localizado no laboratório da Fundação Universidade do Estado de Santa Catarina UDESC Oeste –SC.

A metodologia de determinação dos metais foi validada conforme DOC CGCRE 008 e descrita no trabalho de PIGATTO (2018), trabalho conjunto com esta pesquisa, a fim de mostrar a qualidade de medições químicas, pois dados analíticos não confiáveis podem conduzir decisões erradas e grandes prejuízos financeiros.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TRABALHO CONJUNTO DE VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM REATOR BATELADA

Pode-se considerar como resultados desta pesquisa o trabalho desenvolvido em conjunto com PIGATTO (2018) no desenvolvimento de um novo adsorvente a partir de coco de Jerivá *(Syagrus romanzoffiana)* para tratamento por adsorção, mono e multicomponente de íons metálicos presentes em água de abastecimento, resultados analíticos de validação do método analítico e isotermas de adsorção em reator batelada.

O trabalho de PIGATTO (2018) em conjunto com esta pesquisa encontra-se em face de publicação sob título, *"Development of a new adsorbent based on jerivá coconut (syagrusromanzoffiana) applied for removing toxic metals from water",* faltando as correções sugeridas pelos revisores da revista. Essas afirmações podem ser confirmadas por PIGATTO, (2018).

4.2 ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE EM COLUNA DE LEITO FIXO

Neste item são apresentados os resultados da adsorção monocomponente dos quatros metais estudados, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+}, em uma coluna de leito fixo empacotada com carbono ativado de coco de Jerivá como adsorvente.

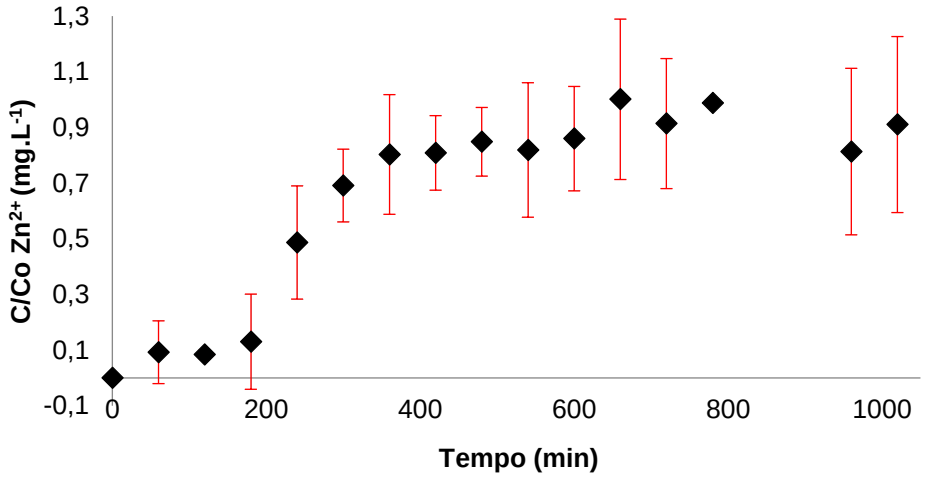
Os experimentos foram realizados sob 23ºC ± 1ºC utilizando-se uma massa de adsorvente de 8,1 g ± 1 mg^{-1} e pH de 5,5 em uma coluna com comprimento de 7 cm e, diâmetro interno de 2,04 cm e concentração de aproximadamente 25 mg L^{-1} de cada íon metálico em solução monocomponente. Os resultados foram obtidos em duplicatas e as análises realizadas no espectrofotômetro de absorção atômica utilizando-se um limite de confiança de 95%.

Na Figura 9 são apresentados os resultados na forma de curva de ruptura (*breaktrough curve*), em geral é uma forma usada na literatura para apresentação de dados de adsorção em coluna de leito fixo. A curva de ruptura é obtida quando uma solução, contendo inicialmente um soluto (a ser recuperado), é posta em contato (de modo contínuo) com um leito de adsorvente previamente livre de soluto. A concentração

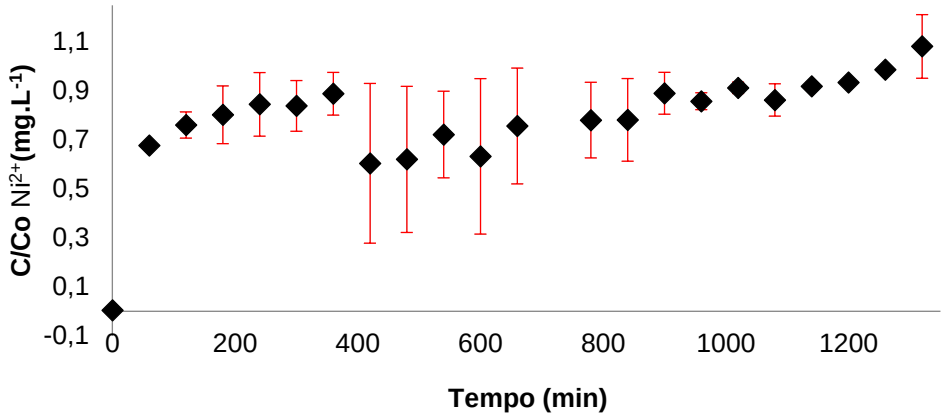
do soluto é determinada na saída do leito, em função do tempo ou volume, conforme esquema da Figura 6.

Figura 9 - Curva de ruptura monocomponente dos íons metálicos na concentração de Co=25 mg L^{-1}: (a) Zn^{2+}, (b) Ni^{2+}, (c) Cu^{2+}, (d) Cd^{2+}

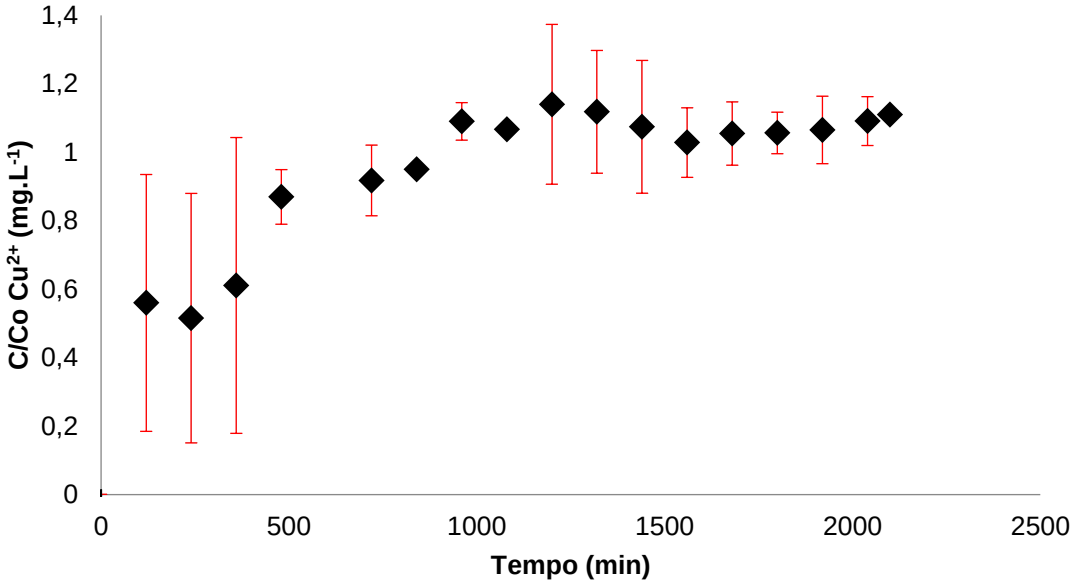
(a)



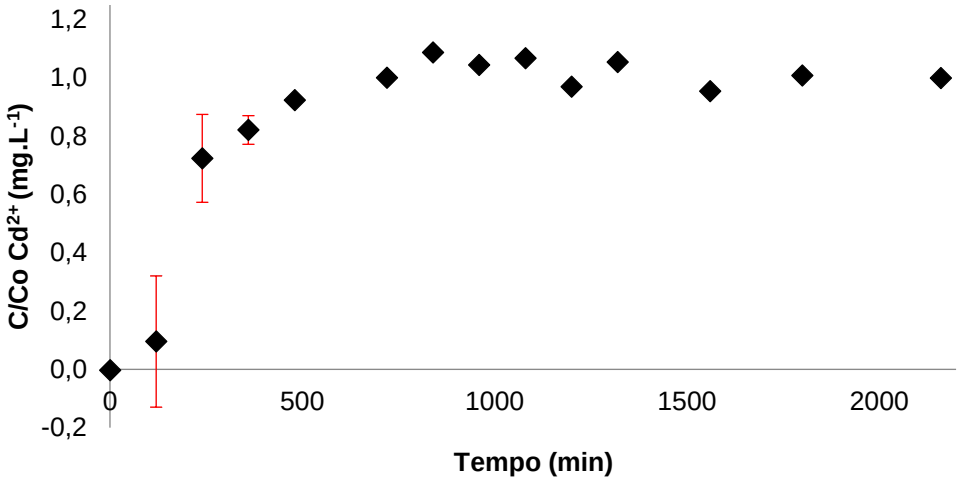
(b)



(c)



(d)



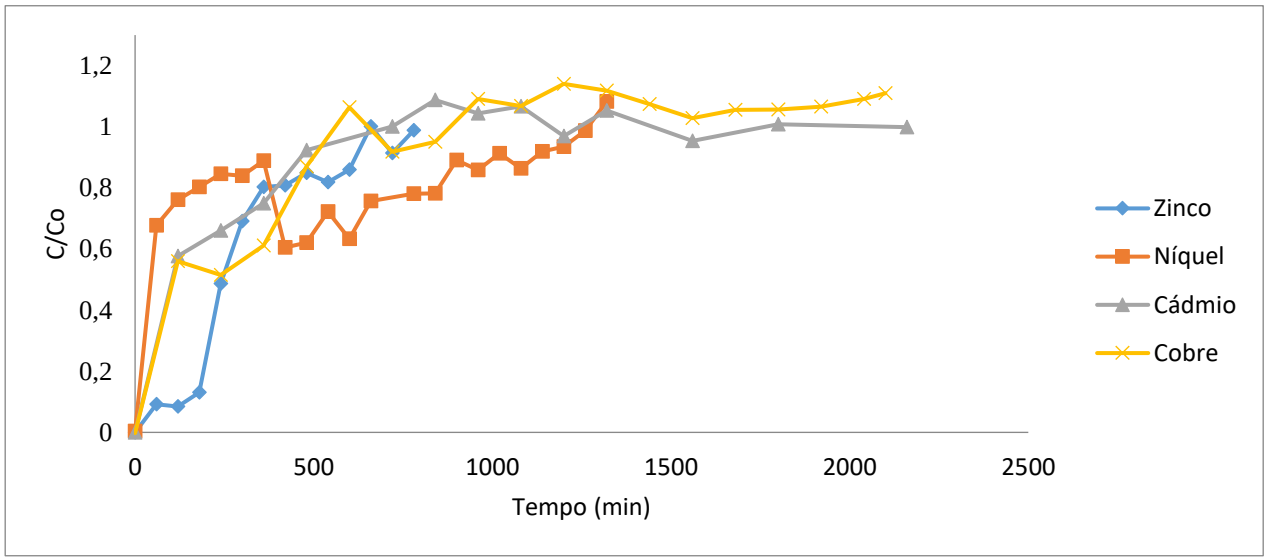
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

O comportamento das curvas de ruptura indica que, inicialmente, a massa de adsorvente remove o soluto da solução rapidamente reduzindo a sua concentração na saída da coluna devido à alta disponibilidade de sítios ativos. No início, a solução aquosa está praticamente livre de soluto. Nessa situação, a camada inicial do leito que recebe a solução afluente à coluna está praticamente saturada e a adsorção ocorre em uma zona relativamente estreita, a zona de transferência de massa (DA LUZ *et al*., 2013). Este comportamento pode ser observado na Figura 9, onde a massa de adsorvente remove o

soluto da solução rapidamente reduzindo a concentração do Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+} na saída da coluna. À medida que a solução vai fluindo na coluna de adsorção de leito fixo, devido a ocupação gradual dos sítios ativos disponíveis, a adsorção se torna menos efetiva e, consequentemente, a concentração de saída começa a aumentar até que o ponto de saturação seja atingido, comportamento esse também evidenciado por ABDOLALI *et al*. (2017).

Os dados apresentados nas curvas de ruptura de cada metal estudado, mostram que o Zn^{2+} atingiu a saturação da coluna em 660 min e o Ni^{2+} com 1320 min. O Cu^{2+} e o Cd^{2+} levaram cerca de 1200 min e 840 min, respectivamente. Esse resultado era esperado, já que o resultado do $Q_{máx}$ obtido em coluna de leito fixo (Tabela 5) foi maior para o Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}, respectivamente. Isso também pode ser comprovado visualizando nos gráficos apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Curvas de ruptura monocomponente dos íons metálicos Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Segundo Mccabe *et al*., (1993) e Uddin *et al*. (2009) o ponto de ruptura geralmente é alcançado com uma concentração de 5% a 10% da solução inicial, nesse trabalho considerou-se o ponto de ruptura na concentração de 5% e 90% de ponto de exaustão, conforme dados calculados e apresentados na Tabela 05.

Tabela 5 - Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo

	Ni $^{2+}$	***Cu*** $^{2+}$	***Zi*** $^{2+}$	***Cd*** $^{2+}$
C_0 (mg L^{-1})	23,74	18,62	23,21	22,97
Vazão (mL min^{-1})	10	10	10	10
Comprimento da coluna (cm)	**7**	**7**	**7**	**7**
V_b (L)	0,044	0,107	0,325	0,1040
V_x (L)	10,056	6,311	6,171	4,709
t_b (min.)	4,43	10,72	32,52	10,40
t_x (min.)	1005,61	631,06	617,12	470,90
t_δ (min.)	1001,18	620,34	584,59	460,51
t_f(min.)	722,24	330,32	297,67	236,32
F	0,279	0,467	0,491	0,487
U	3,533	2,063	1,830	1,963
δ(cm)	24,732	14,439	12,811	13,741
%S	-154,88	-9,838	6,82	-0,738
Qmax (mg g^{-1})	8,957	7,190	9,156	7,171

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Comparando os resultados calculados apresentados na Tabela 5 dos metais estudados, o Zi^{2+} apresentou maior tempo para o ponto de ruptura (t_b), 32,52 minutos, com o volume de solução tratada até o ponto de ruptura de 0,325 litros (V_b). Seguido pelos metais Cu^{2+}, Cd^{2+} e Ni^{2+} com tempos para os pontos de ruptura de 10,72, 10,40 e 4,43 minutos, respectivamente. Condizentes com a ordem de volumes de solução tratada até os pontos de ruptura dos metais Cu^{2+}, Cd^{2+} e Ni^{2+} de 0,107, 0,104 e 0,044 litros, respectivamente.

Já o maior tempo de exaustão (t_x) foi do Ni^{2+} com 1005,61 minutos e volume de exaustão (V_x) de 10,056 litros, seguido pelo Cu^{2+}, Zi^{2+}, e Cd^{2+} com t_x de 631,06, 617,12 e 470,90 minutos e V_x de 10,056, 6,311, 6,171 e 4,709 litros, respectivamente. Com isso pode-se concluir que o Ni^{2+} necessita de maior volume de efluente para chegar à exaustão da coluna, ou seja, para atingir a saturação. Isso pode ser explicado pelo comprimento da ZTM (δ) do Ni^{2+} que é maior do que os outros metais (24,73 cm) uma vez que com maior comprimento maior a capacidade de remoção. Com uma pequena mudança na ordem de Cu^{2+}, Cd^{2+} e Zi^{2+} com os comprimentos da ZTM (δ) nos valores 14,439, 13,741 e 12,811, respectivamente. Nota-se que os valores de δ calculados neste

trabalho são maiores que o comprimento da coluna, isso mostra que o leito de 7 cm para o experimento é curto, pois a ZTM para o adsorvente desenvolvido é extensa.

O tempo necessário para mover a ZTM na coluna (t_δ) foi maior para o Ni^{2+} com 1001,18 minutos, seguido pelo Cu^{2+}, Zi^{2+}, e Cd^{2+} com t_δ nos valores de 620,34, 584,59 e 460,51 minutos, respectivamente. O tempo para a formação da ZTM desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão (t_f) foi maior para o Ni^{2+} com 722,24 minutos, seguido pelo Cu^{2+}, Zi^{2+}, e Cd^{2+} com t_f nos valores de 330,32, 297,67 e 236,32 minutos, respectivamente. O comportamento de t_f e t_δ são condizentes ao fenômeno físico de transferência de massa em um a coluna de adsorção de leito fixo.

A capacidade fracional do adsorvente (F), que representa a capacidade em continuar removendo o adsorbato após o ponto de ruptura, apresentou-se maior para Zi^{2+} (0,491) seguido do Cd^{2+}, Cu^{2+} e Ni^{2+} com os valores de 0,487, 0,467 e 0,279, respectivamente.

O percentual de saturação da coluna (% SAT) tem uma relação com a capacidade fracional do adsorvente (F) em sua equação, e consequentemente em seus valores. Pelos valores apresentados na Tabela 5 observa-se que o íon metálico Zn^{2+} tem o percentual de saturação da coluna de 6,82%. No entanto os íons metálicos Cu^{2+}, Zi^{2+} e Cd^{2+} apresentam os valores negativos -154,88%, -9,838% e -0,74% isso significa que não há capacidade de saturação da coluna para Cu^{2+}, Zi^{2+} e Cd^{2+}, respectivamente.

Um parâmetro importante a ser analisado é a capacidade de remoção da coluna (Q_{max}), o qual foi calculado e comparado com a capacidade de remoção em batelada (q_{max}), conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Capacidade de remoção da coluna e capacidade de remoção em batelada

	Ni $^{2+}$	***Cu $^{2+}$***	***Zi $^{2+}$***	***Cd $^{2+}$***
q_{max} (mg g^{-1})	5,5	16,01	7,71	16,38
Q_{max} (mg g^{-1})	8,957	7,190	9,156	7,171

Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os dados calculados mostram que para o Zn^{2+} a capacidade de remoção da coluna foi de 9,156 mg g^{-1} enquanto a capacidade de remoção em batelada foi de 7,71 mg g^{-1}. O valor obtido do Q_{max} para o Ni^{2+} foi de 8,957 mg g^{-1} e quanto o q_{max} desse íon metálico foi de 5,5 mg g^{-1}. Os íons metálicos Cu^{2+} e Cd^{2+} tiveram os valores de Q_{max}

semelhantes, 7,190 e 7,171 mg g^{-1}, e q_{max} os valores de 16,01 e 16,38 mg g^{-1}, respectivamente.

Os dados mostram que os íons metálicos Cu^{2+} e Cd^{2+}, com maiores capacidades de remoção em batelada, tiveram as menores capacidades de remoção em coluna. Os íons metálicos Zn^{2+} e Ni^{2+}, com menores capacidades de remoção em batelada, tiveram as maiores capacidades de remoção em coluna.

No estudo de Nguyen *et al*. (2015) também ocorreu diferença da capacidade de remoção do reator batelada e coluna de leito fixo. Os parâmetros utilizados foram semelhantes ao do presente trabalho, utilizando 12 cm de altura de leito, 2,5 cm de diâmetros e uma alimentação da coluna de 8 mL min^{-1}. O adsorvente utilizado no estudo de Nguyen *et al*. (2015) foi zeólita revestida de ferro e os adsorbatos foram Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} e Cr^{3+}. A diferença entre reator batelada e coluna de leito fixo foi grande, uma vez que os resultados de capacidade de remoção para batelada ficaram entre 5,47 a 11,16 mg g^{-1}, e para coluna de leito fixo foi de 1,17 a 2,28 mg g^{-1}.

Nguyen *et al*. (2015) atribuíram a diferença entre os dois sistemas a duas prováveis razões: a primeira é que os metais que estão fluindo pela coluna não atingiram o equilibro, diferentemente do experimento de equilíbrio em batelada; a segunda razão é o fato de que a concentração do efluente que alimentava a coluna era menor do que as concentrações de metais onde o $q_{máx}$ de Langmuir foi determinado.

No estudo de Abdolali *et al*. (2017) foram testadas diferentes concentrações de metais tóxicos em coluna de leito fixo e foi constatado que quanto maior a concentração do metal em solução, maior é a capacidade de adsorção. De acordo com Borba (2006), o aumento da concentração do íon aumenta o número de colisões entre o adsorvente e o íon, aumentando a capacidade de adsorção. Hayati *et al*. (2018) afirmaram que o aumento da concentração do metal faz com que a taxa de remoção aumente devido ao aumento da força motriz para a transferência de massa, uma vez que o aumento da concentração fornece uma grande força motriz para o processo de adsorção.

Por outro lado, no estudo de Souza *et al*. (2010) a capacidade de remoção em coluna de leito fixo apresentou melhores resultados do que em reator batelada. Os autores atribuem esse fato devido a gradiente contínuo de concentração na interface da zona de adsorção na coluna, enquanto o gradiente de concentração em reator batelada

diminui com o tempo. Vale ressaltar que a concentração estudada em coluna no trabalho de Souza *et al*. (2010) foi de 100 mg L^{-1}.

Outros fatores descritos por Hayati *et al*. (2018), Abdolali *et al*. (2017) e Jin *et al*., (2018), que influenciam a capacidade máxima de adsorção em coluna é o fluxo de alimentação da coluna e a altura do leito. Segundo os autores, o aumento do fluxo diminui a capacidade máxima de adsorção, já que em fluxos mais baixos os íons metálicos possuem mais tempo para interagir com o adsorvente. Ainda segundo os autores, quanto maior a altura do leito maior será a capacidade máxima de adsorção da coluna, uma vez que o íon terá mais tempo de interação com o adsorvente.

A escolha da concentração inicial, altura de leito e fluxo volumétrico, podem ter influenciado no resultado obtido para a capacidade máxima de adsorção na coluna. Isso também está sinalizado nos valores dos comprimentos da ZTM (δ) calculados para os 4 íons metálicos, os dados mostraram que a ZTM para o adsorvente desenvolvido é extensa.

Portanto a partir dos parâmetros operacionais da coluna de leito fixo calculados e apresentados na Tabelas 5 e 6 é possível concluir que o desempenho da coluna de adsorção usando o carbono ativado de coco de Jerivá como adsorvente é eficiente.

4.3 ADSORÇÃO/DESSORÇÃO MULTICOMPONENTE

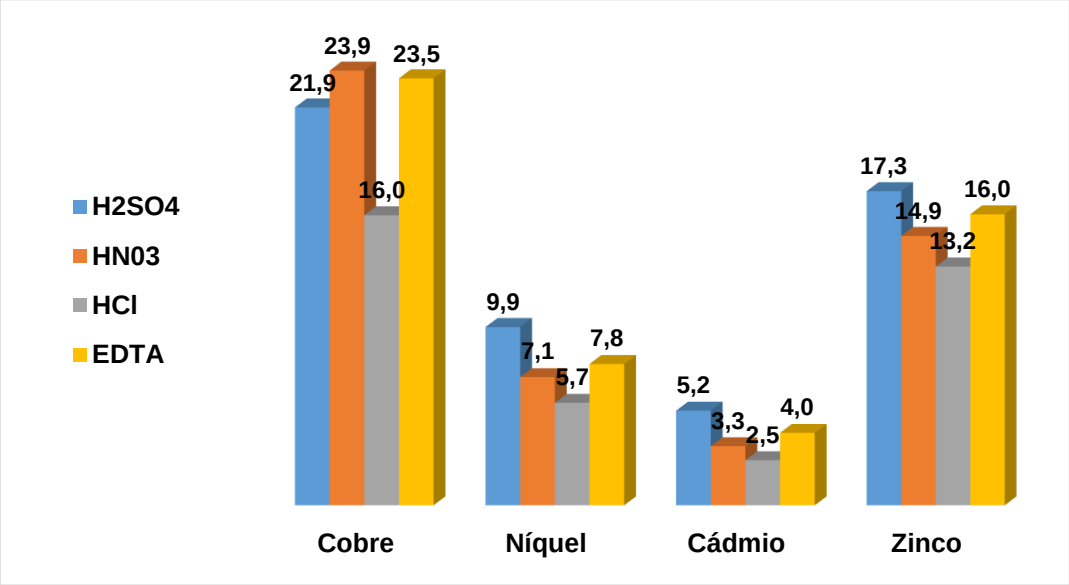
4.3.1 Escolha do solvente regenerador

Após o uso, a coluna pode passar por um processo de dessorção dos compostos, através de lavagens com soluções eluentes (agente competidor), podendo então ser reutilizada, para um novo ciclo de adsorção. O objetivo do estudo de dessorção é retirar o adsorbato retido com o menor volume de solução eluente até obter a máxima concentração possível, sem destruir a capacidade do adsorvente, tornando-o reutilizável em vários ciclos de adsorção/dessorção (GASPAR, 2003).

Com o objetivo de obter um solvente dessorvente que apresentasse uma boa eficiência de regeneração, esta pesquisa fez testes preliminares em reator batelada usando o carbono ativado de coco de Jerivá como adsorvente. Usou-se como solvente dessorvente ácido sulfúrico (H2SO4), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) e EDTA

(ácido etilenodiamino tetra-acético) na concentração de 0,1M, conforme trabalhos de TOUNSADI *et al*. (2016) e LOPICIC *et al*. (2017). Os dados apresentados na Figura 11 mostram a eficiência de recuperação do adsorvente para cada metal estudados (Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+}) versus concentração do solvente dessorvente (0,1 M).

Figura 11- Solventes utilizados na Dessorção

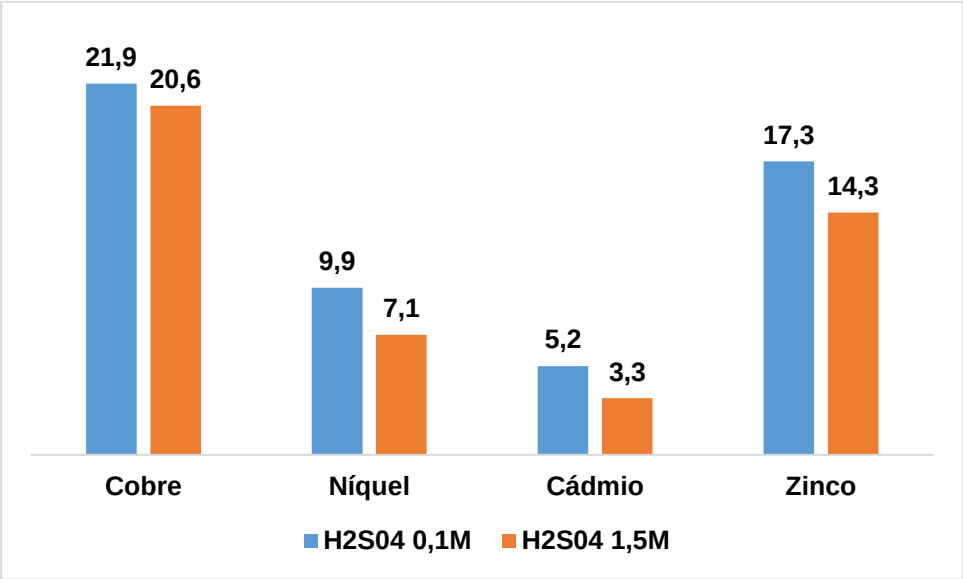


Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Através dos resultados obtidos pode-se verificar que o ácido sulfúrico foi o que apresentou maior capacidade de dessorção do contaminante adsorvido no carbono ativado comparado aos demais solventes, com excessão do cobre, porém a diferença foi pequena se for aplicar a incerteza do método.

Os dados apresentados na Figura 12 mostram os resultados de recuperação do adsorvente para cada contaminante versus concentração do solvente dessorvente, ácido sulfúrico 0,1 M e 1,5 M. Estes experimentos têm por objetivo comparar com o estudo de TOUNSADI *et al*. (2016) e LOPICIC *et al*. (2017), neste caso usando carbono ativado de coco de Jerivá como adsorvente, e verificar se o aumento na concentração do ácido sulfúrico implicaria numa maior taxa de dessorção dos contaminantes da superfície do adsorvente.

Figura 12- Concentração mg/L^{-1} do Solvente Escolhido



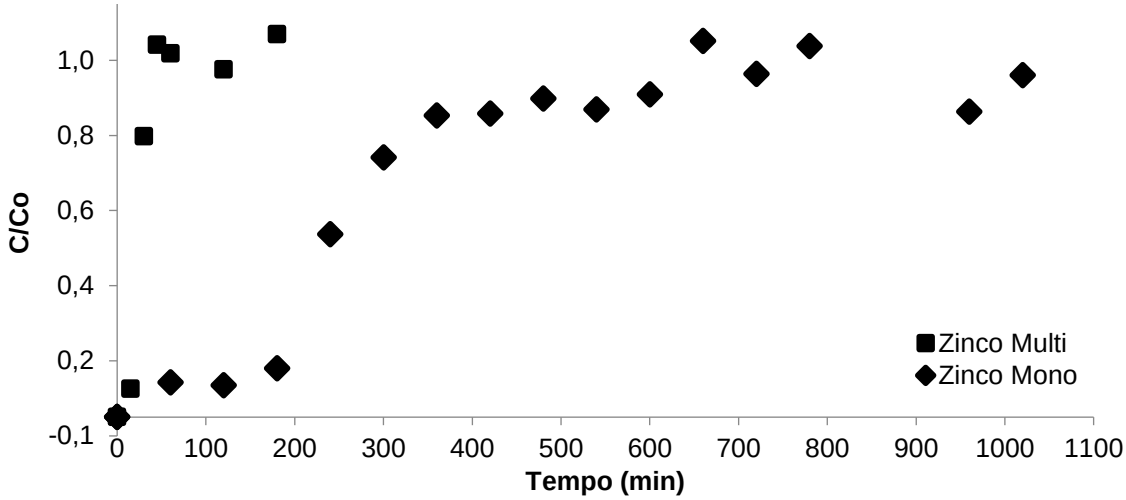
Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Os s resultados obtidos, conforme a Figura 12, mostram que o ácido sulfúrico 0,1 M foi o que apresentou maior capacidade de dessorção para os metais Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+}, adsorvido no carbono ativado de coco de Jerivá, sendo este escolhido para utilização nos experimentos da coluna de leito fixo.

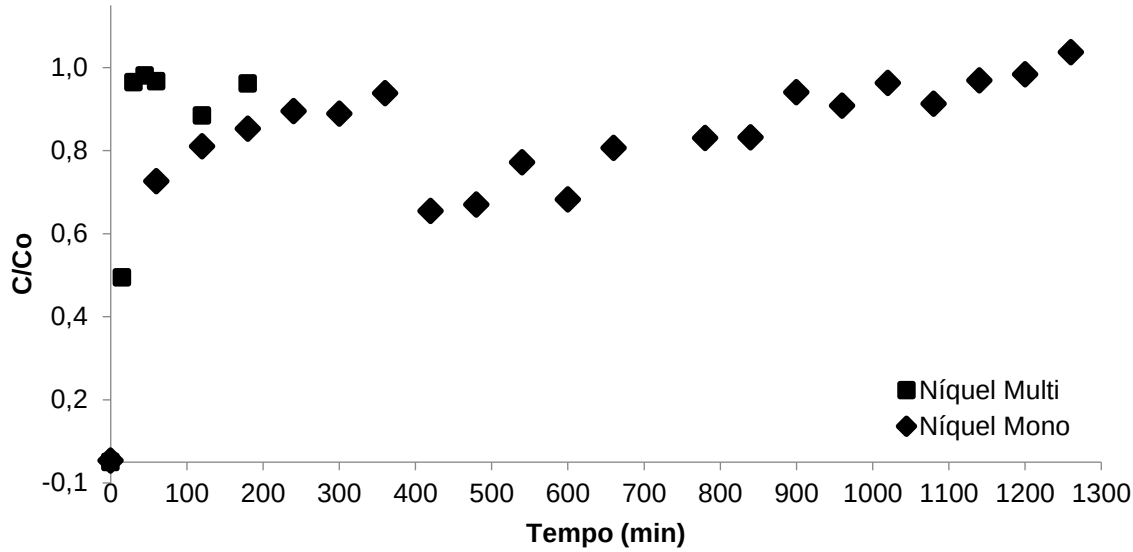
Os dados apresentados na Figura 13 apresentam respectivas comparações das curvas de ruptura da adsorção mono e multicomponente dos metais Ni^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} e Zn^{2+} (concentração na fase líquida versus tempo). Os experimentos foram feitos a temperatura de 23ºC ±1ºC e tem por objetivo ter um maior entendimento do efeito competitivo entre os metais estudados.

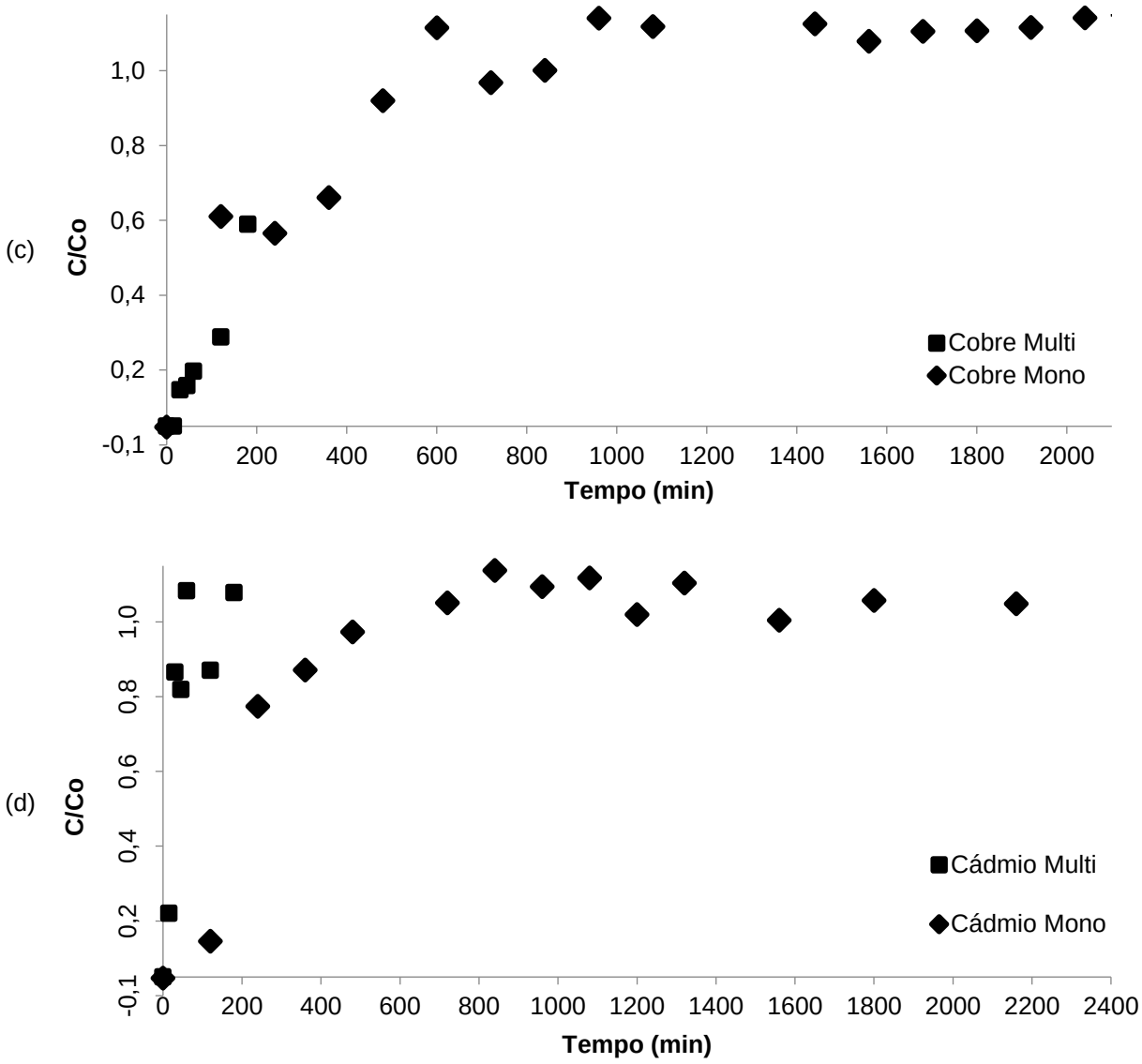
Figura 13- Curvas de ruptura monocomponente e multicomponente dos íons metálicos na concentração de Co=25 mg L-1: (a) Zn^{2+}, (b) Ni^{2+}, (c) Cu^{2+}, (d) Cd^{2+}

(a)



(b)





Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Os resultados da Figura 13 mostram que para todos os metais estudados há influência na capacidade de adsorção quando são submetidos ao sistema multicomponente. Um dos motivos é a competição do sítio ativo do adsorvente pelos íons metálicos. Isto é, a saturação do adsorvente ocorreu de forma mais rápida na coluna de leito fixo, quando comparado às curvas de ruptura da adsorção monocomponente, devido a ocupação dos sítios ativos pelos contaminantes. Como eles apresentam estruturas químicas semelhantes, pode se dizer que concorrem pelo mesmo sítio ativo de adsorção.

4.3.2 Adsorção multicomponente e regeneração do leito por diversos ciclos

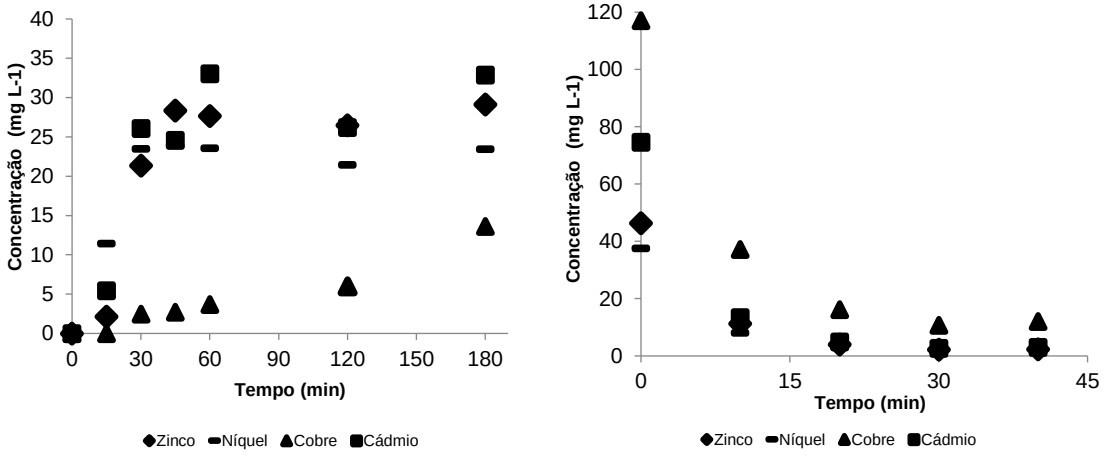
O processo de recuperação do leito é fundamental para que o uso da coluna de leito fixo torne-se interessante, uma vez que não seria viável refazer o empacotamento do leito a cada ciclo de adsorção.

Com o intuito de avaliar a eficiência do material adsorvente na recuperação do adsorbato foram realizados 04 (quatro) ciclos de adsorção-dessorção em duplicata. Os testes preliminares de dessorção foram avaliados em batelada (já mostrado no estudo acima), tendo como solvente dessorvente o ácido sulfúrico 0,1M.

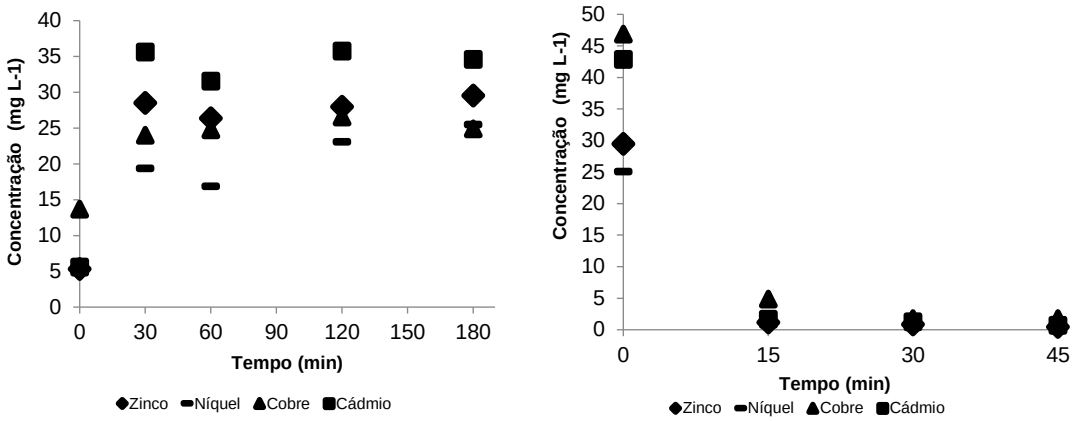
A Figura 14 apresenta os resultados experimentais obtidos através de quatro ciclos sucessivos de adsorção e regeneração do leito utilizando dos compostos Cd^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, concentração inicial de cada contaminante para adsorção (C_0), conforme valores citados nas Tabelas 7, 8, 9 e 10, vazão volumétrica 10 mL min^{-1} (Q) e altura de leito de 7,0 cm (L). A temperatura foi de 23+/- 1ºC, pH = 5,5 e massa de adsorvente no leito de 8,1 g.

Figura 14- Influência de 4 ciclos de adsorção e dessorção da mistura multicomponente (a) 1º ciclo adsorção/dessorção (b) 2º ciclo adsorção/dessorção e (b) 3º ciclo adsorção/dessorção, (c) 4º ciclo adsorção/dessorção sobre carbono ativado

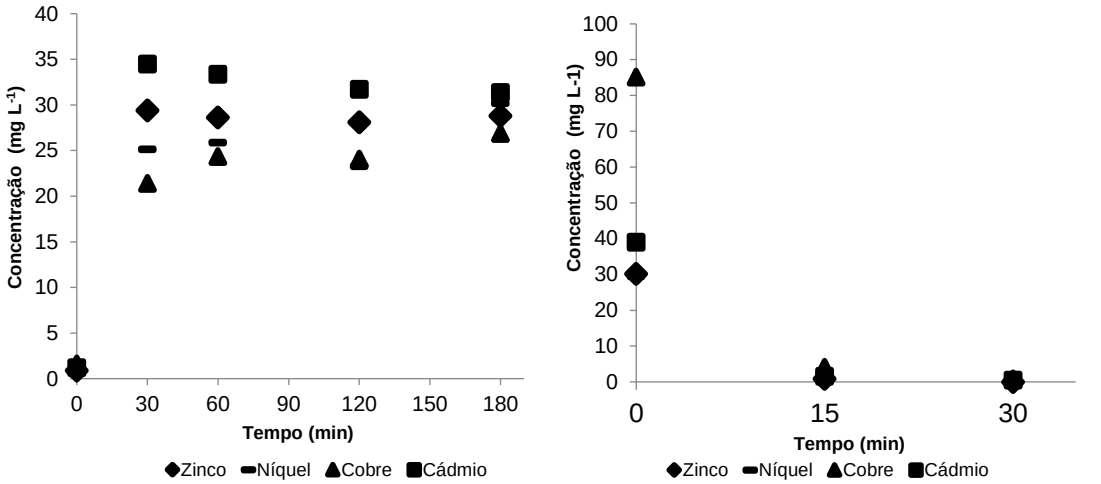
(a)



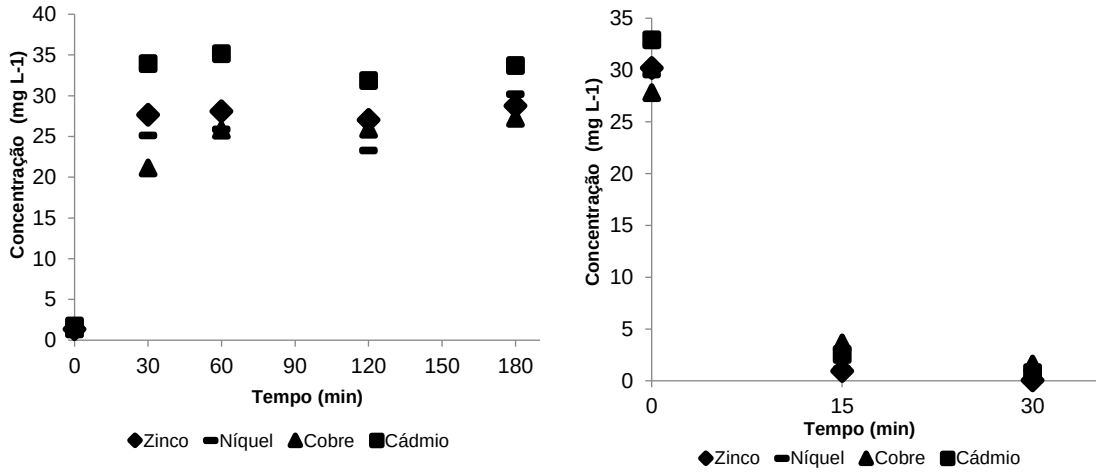
(b)



(c)



(d)



Fonte: Elaborado pela autora, 2018.

Através da Figura 14 é possível verificar que em torno de 40 min o carvão a base de coco de Jerivá dessorve os quatros íons metálicos, podendo já ser novamente utilizado para um novo ciclo. Observa-se, também, que o Cobre foi o íon mais adsorvido (193,1 mg L^{-1}), seguido do Cádmio (98,6 mg L^{-1}), Zinco (66,2 mg L^{-1}), e Níquel (51,7 mg L^{-1}).

Conforme já relatado, a ordem de preferência para captação é justificada através das propriedades físico-químicas dos íons metálicos. Assim o íon cobre tem maior adsorção no sistema multicomponente devido ao seu elétron desemparelhado, que é mais facilmente atraído pelo campo elétrico proveniente do adsorvente do que os íons de cádmio, por exemplo, dos quais os elétrons estão emparelhados (SHEN; DUVNJAK, 2004). A maior eletronegatividade do cobre em comparação aos demais íons metálicos também influencia no processo de adsorção (SASTRI; PERUMAREDDI, 1997).

Já o níquel possuir boa capacidade de adsorção, porém menor capacidade de dessorver os metais retidos, seguido do zinco, cobre e cádmio.

Também é possível verificar que ao longo de 4 ciclos de adsorção/dessorção e regeneração do leito o adsorvente foi capaz de adsorver os metais isso demonstra que o adsorvente mostrou-se eficiente ao longo de 4 ciclos.

O mesmo foi evidenciado no estudo de Sousa *et al* (2010), o qual utilizou o pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1 mol L^{-1}. Os autores verificaram que o material adsorvente pode ser utilizado em mais um ciclo de adsorção, apesar de a partir do segundo ciclo ter sido observada a perda de eficiência na remoção dos metais.

Raulino (2011) realizou estudo com o pó da casca do coco verde como adsorvente para remoção de metais tóxicos em coluna de leito fixo, realizando também teste de dessorção, a fim de avaliar a capacidade de reutilização do adsorvente. O autor utilizou HNO_3 0,5 mol L^{-1} como eluente e constatou que quase todo o cobre foi dessorvido (98,54%), enquanto apenas 50% do níquel e zinco foram dessorvidos. Resultados semelhantes foram observados neste trabalho.

A elevada eficiência de remoção dos metais tóxicos pelo pó da casca do coco verde mostra a potencialidade deste material. Por se tratar de um material em abundância e, devido suas características físicas como a de elevada porosidade, é viável efetuar o tratamento em colunas, ao invés dos processos em batelada sob agitação. Esta

característica do tratamento torna-o bastante conveniente para a remoção dos metais em volumes elevados de efluente, num tempo relativamente curto. Como exemplo, pode-se tratar cerca de 1000 L de um efluente similar ao utilizado neste trabalho empregando apenas 40 Kg de adsorvente, com um custo muito reduzido, em um sistema de batelada. Se o sistema utilizado for o de coluna, chega-se a tratar cerca de 5000 L deste mesmo efluente, segundo dados de RAULINO, (2011).

Pode-se observar também que após o segundo ciclo a capacidade de adsorção foi diminuída nos ciclos posteriores, muito provavelmente em virtude da ocupação dos sítios ativos do adsorvente.

Para uma análise mais efetiva sobre a eficiência dos 4 ciclos de adsorção e dessorção foram calculados os parâmetros operacionais da coluna de leito fixo durante a adsorção, os quais permitem verificar o desempenho da coluna de adsorção no ciclo inicial de adsorção, antes da regeneração, e a cada ciclo de adsorção, após a regeneração.

Na Tabela 7 a 10 são apresentados volumes de ruptura (Vb) e exaustão (Vx) e os parâmetros tx, tδ, tf, F, δ e o percentual de saturação da coluna, % SAT dos íons metálicos Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}, durante a adsorção da mistura multicomponente nos 4 ciclos de adsorção/dessorção. Os parâmetros operacionais descritos podem ser úteis para projetar uma coluna de adsorção de leito fixo para remoção de metais em concentrações conhecidas.

Tabela 7 - Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo do Níquel durante a adsorção da mistura multicomponente nos 4 ciclos

NÍQUEL	***1º ciclo***	***2º ciclo***	***3º ciclo***	***4º ciclo***
C_0 (mg L^{-1})	25,69	20,80	24,12	29,98
Vazão (mL min^{-1})	10,00	10,00	10,00	10,00
V_b (L)	0,02	0,02	0,01	0,02
V_x (L)	0,30	0,29	0,26	0,38
t_b (min)	1,69	1,61	1,44	1,76
t_x (min)	29,54	29,03	25,95	38,46
t_δ (min)	27,85	27,42	24,51	36,70
F	0,75	0,80	0,96	0,82
t_f (min.)	7,08	5,52	0,94	6,76
U	1,24	1,17	0,98	1,16
δ (cm)	8,68	8,16	6,86	8,10
Q capacidade máxima de adsorção na coluna (mg g^{-1})	1,45	0,84	0,74	1,16
% SAT	68,47	76,53	96,25	78,68

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Tabela 8 - Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo do Zinco durante a adsorção da mistura multicomponente nos 4 ciclos

ZINCO	***1º ciclo***	***2º ciclo***	***3º ciclo***	***4º ciclo***
C_0 (mg L^{-1})	28,59	28,25	29,2	28,34
Vazão (mL min^{-1})	10,00	10,00	10,00	10,00
V_b (L)	0,10	0,01	0,01	0,001
V_x (L)	0,39	0,27	0,27	0,28
t_b (min)	9,92	1,49	1,49	0,08
t_x (min)	39,36	26,77	26,84	27,57
t_δ (min)	29,44	25,29	25,35	27,48
F	0,73	0,85	0,96	0,96
t_f (min)	7,83	3,89	0,97	1,13
U	0,93	1,10	0,98	1,04
δ (cm)	6,54	7,73	6,86	7,28
Q capacidade máxima de adsorção na coluna (mg g^{-1})	1,29	0,80	0,93	1,04
% SAT	75,19	83,01	96,25	95,72

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Tabela 9 - Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo do Cobre durante a adsorção da mistura multicomponente nos 4 ciclos

COBRE	*1º ciclo*	*2º ciclo*	*3º ciclo*	*4º ciclo*
C_0 (mg L^{-1})	25,22	26,31	25,58	28,81
Vazão (mL min^{-1})	10,00	10,00	10,00	10,00
V_b (L)	0,23	0,02	0,02	0,02
V_x (L)	2,33	0,30	0,47	1,22
t_b (min)	22,70	1,64	1,79	2,05
t_x (min)	233,59	29,61	46,67	121,80
t_δ (min)	209,90	27,96	44,88	119,75
F	0,75	0,74	0,68	0,39
t_f (min)	53,46	7,24	14,38	72,88
U	1,17	1,25	1,39	2,45
δ (cm)	8,20	8,75	9,73	17,14
Q capacidade máxima de adsorção na coluna (mg g^{-1})	5,58	0,91	1,17	1,92
% SAT	70,16	67,66	55,47	-49,00

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Tabela 10 - Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo do Cádmio durante a adsorção da mistura multicomponente nos 4 ciclos

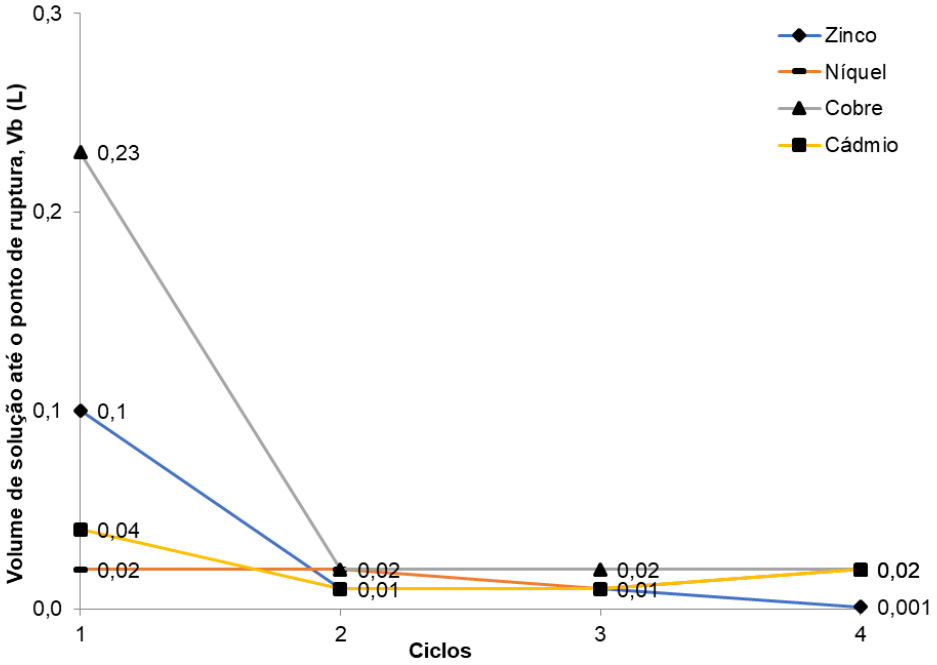
CÁDMIO	*1º ciclo*	*2º ciclo*	*3º ciclo*	*4º ciclo*
C_0 (mg L^{-1})	31,98	33,91	32,48	34,91
Vazão (mL min^{-1})	10,00	10,00	10,00	10,00
V_b (L)	0,04	0,01	0,01	0,02
V_x (L)	0,52	0,26	0,25	0,28
t_b (min)	4,40	1,43	1,41	1,54
t_x (min)	52,45	25,70	25,43	27,79
t_δ (min)	48,05	24,27	24,02	26,24
F	0,57	0,86	0,96	0,96
t_f (min)	20,48	3,34	0,92	1,09
U	1,50	1,09	0,98	0,98
δ (cm)	10,52	7,60	6,86	6,88
Q capacidade máxima de adsorção na coluna (mg g^{-1})	1,26	0,94	0,98	1,18
% SAT	35,93	85,05	96,25	95,91

Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

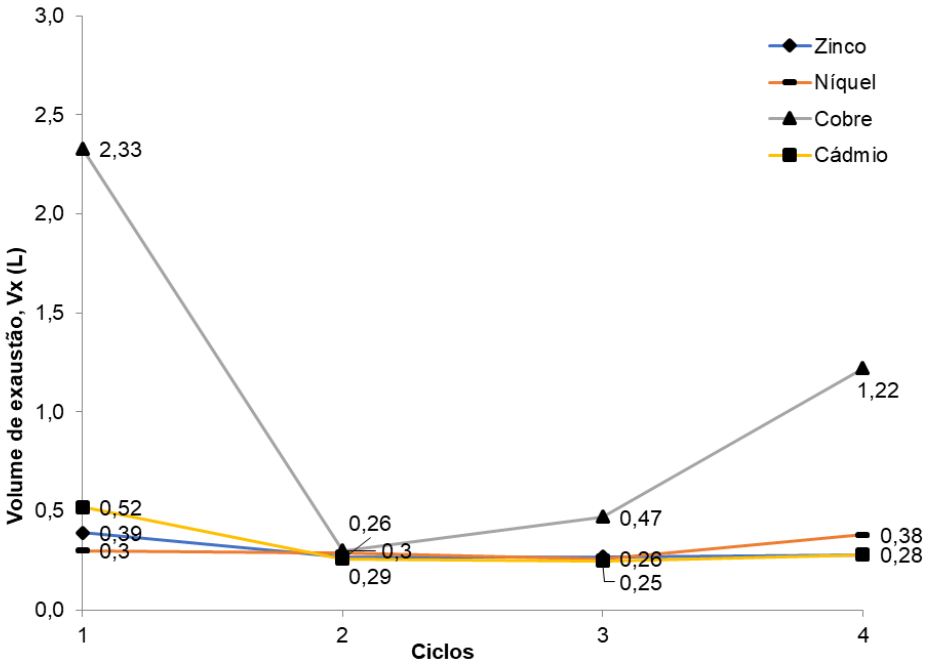
Nas Figuras 15 – (a) a (i) são mostrados os perfis de alguns parâmetros importantes para análise do projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo, ao longo de 04 (quatro) ciclos de adsorção/dessorção de mistura multicomponente dos íons metálicos Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}.

Figura 15- Parâmetros operacionais da coluna de leito fixo para os íons metálicos Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+} durante a adsorção de mistura multicomponente nos 4 ciclos de adsorção/dessorção. (a) Volume de solução tratada até o ponto de ruptura; (b) Volume de exaustão; (c) Tempo até o ponto de ruptura; (d) Tempo até o ponto de exaustão; (e) Tempo necessário para mover a ZTM na coluna; (f) Percentual de saturação da coluna; (g) Capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura; (h) Capacidade máxima de adsorção na coluna; (i) Percentual da capacidade máxima de adsorção na coluna ao longo dos ciclos.

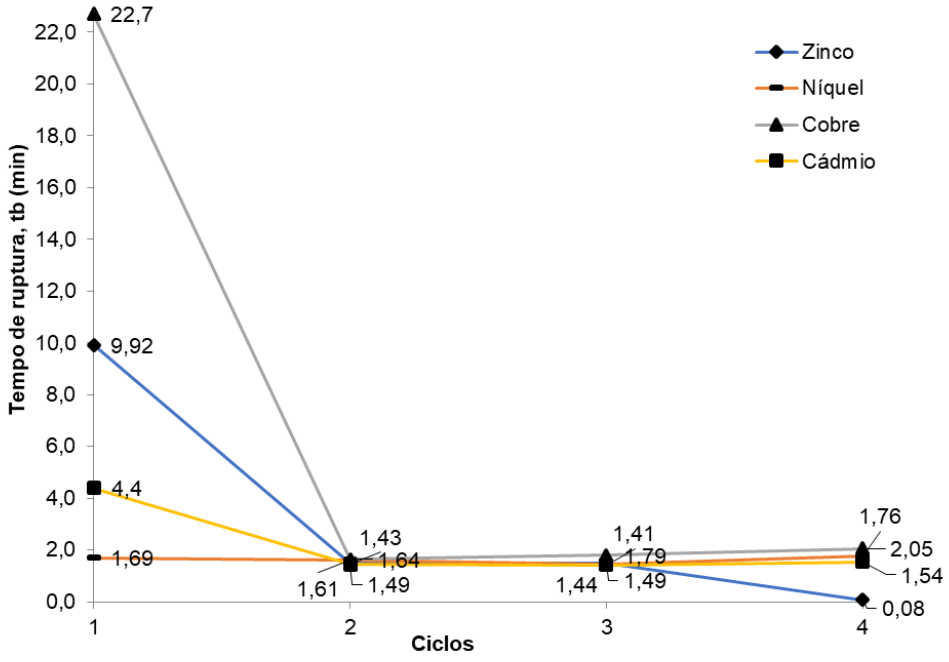
(a)



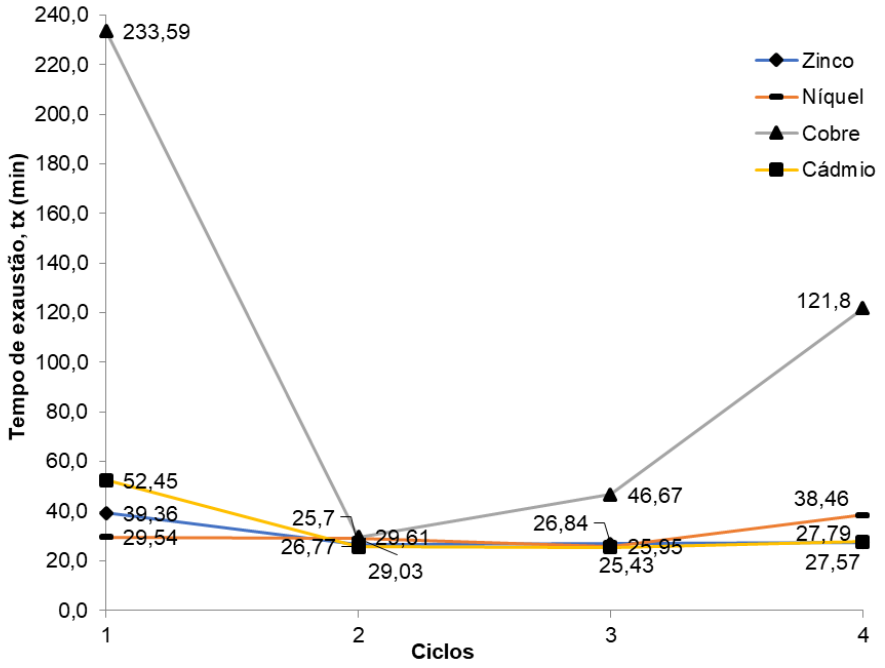
(b)


Volume de exaustão, Vx (L)
Ciclos
Zinco
Níquel
Cobre
Cádmio
2,33
1,22
0,52
0,39
0,3
0,26
0,3
0,29
0,47
0,26
0,25
0,38
0,28

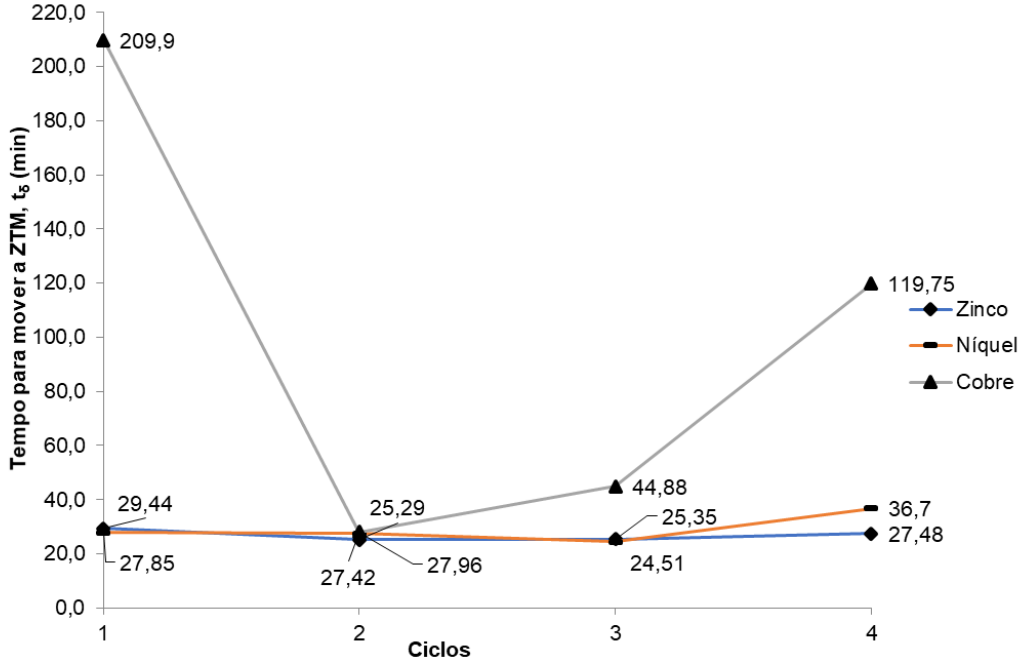
(c)


Tempo de ruptura, tb (min)
Ciclos
Zinco
Níquel
Cobre
Cádmio
22,7
9,92
4,4
1,69
1,43
1,64
1,61
1,49
1,41
1,79
1,44
1,49
1,76
2,05
1,54
0,08

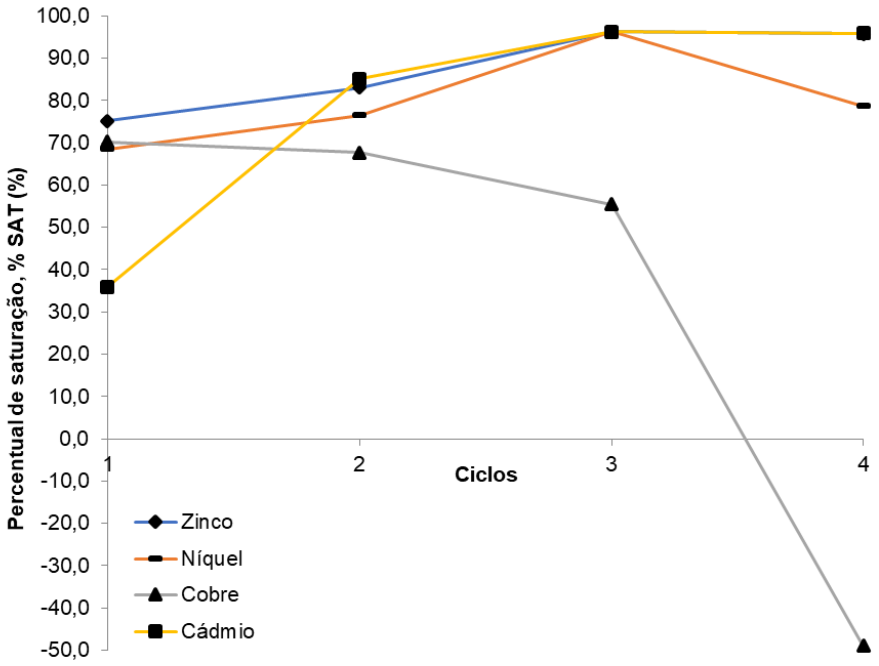
(d)


Tempo de exaustão, tx (min)
Ciclos
Zinco
Níquel
Cobre
Cádmio
233,59
121,8
52,45
39,36
29,54
25,7
26,77
29,61
29,03
46,67
26,84
25,43
25,95
38,46
27,79
27,57

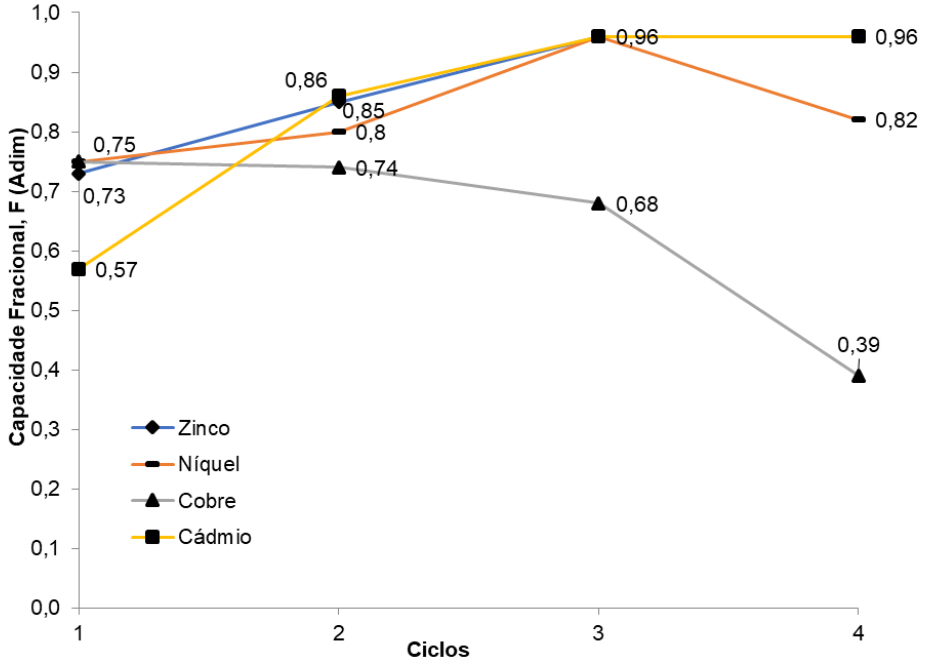
(e)


Tempo para mover a ZTM, t5 (min)
Ciclos
Zinco
Níquel
Cobre
209,9
119,75
29,44
27,85
25,29
27,42
27,96
44,88
25,35
24,51
36,7
27,48

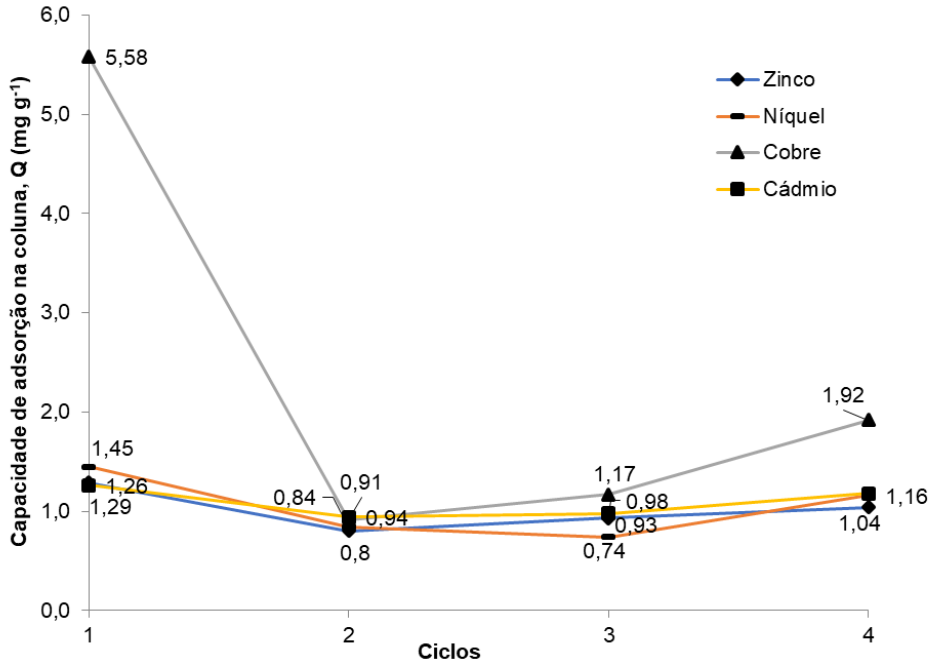
(f)


Percentual de saturação, % SAT (%)
100,0
90,0
80,0
70,0
60,0
50,0
40,0
30,0
20,0
10,0
0,0
-10,0
-20,0
-30,0
-40,0
-50,0
1
2
3
4
Ciclos
Zinco
Níquel
Cobre
Cádmio

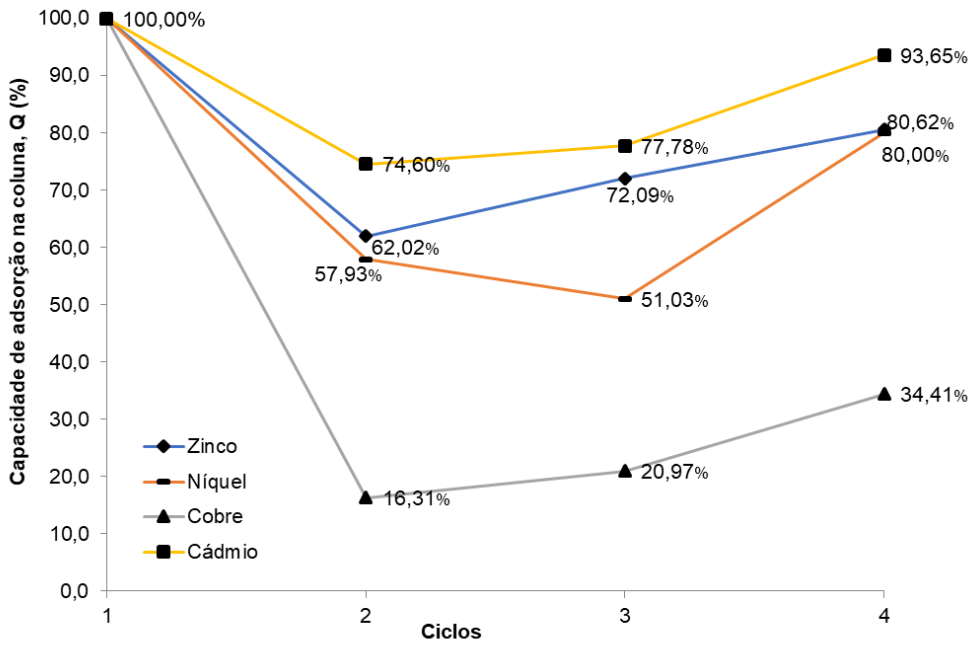
(g)


Capacidade Fracional, F (Adim)
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
0,75
0,73
0,57
0,86
0,85
0,8
0,74
0,96
0,68
0,96
0,82
0,39
1
2
3
4
Ciclos
Zinco
Níquel
Cobre
Cádmio

(h)



(i)



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Os resultados mostrados nas Tabelas 7 a 10 obtidos revelaram que o tempo para formação do ponto de ruptura (t_b) é maior no 1º ciclo comparado com o 2º, 3º e 4º ciclos, o Ni^{+2} se manteve semelhante para os 4 ciclos. O tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) para o 1º ciclo é máximo para o Cu^{2+} (233,59 min) e mínimo

para Ni^{+2} (29,54 min), enquanto t_x para Cd^{2+} e Zn^{2+} ficou entre 20 a 55 min. Nos demais ciclos o t_x diminuiu para Cd^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+} e são valores próximos, exceto para o Cu^{2+} que varia, isso pode ser observado na Figura 15 – (d). Analogamente revelaram que o volume de solução tratada até o ponto de ruptura (V_b) é maior no 1º ciclo comparado com o 2º, 3º e 4º ciclos, o Ni^{+2} se manteve semelhante para os 4 ciclos. Análogo ao t_x foi o comportamento do volume de solução até o ponto de exaustão (V_x). Os comportamentos dos parâmetros t_b, t_x,V_b e V_x, perfis semelhantes, mostram que depois do 1º ciclo a adsorção/dessorção estabilizam e a matriz adsorvente é mais previsível.

Conforme pode se ver nas Tabelas 7 a 10 e na Figura 15 – (e), o tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) foi maior para o Cu^{2+} (209,90 min) e manteve-se com o maior t_δ para os demais ciclos, oscilando. Os metais Cd^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+} tiveram o t_δ pouco maior no 1º ciclo e semelhantes para os demais ciclos. Os tempos para formação da zona de adsorção primária (t_f) são maiores para o 1º ciclo e diminuem para os demais ciclos para os metais Cd^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+}. Nota-se uma variação do t_f e t_δ para o Cu^{2+} entre o 2º a 4º ciclos, esses comportamentos são possíveis de acontecer visto que trata-se de uma mistura multicomponente, e um metal pode interferir na adsorção e dessorção do outro.

A capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura (F), conforme Figura 15 – (g), tem comportamento semelhante para Cd^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+} ao longo dos 4 ciclos. Isto é, aumentam os valores, exceto para o Cu^{2+} que diminuir após o 2º ciclo. O F tem uma relação com o percentual de saturação da coluna, % SAT (Figura 15 – (f)), em sua fórmula e consequentemente em seus valores. Isto é, aumentam os valores para Cd^{2+} e Zn^{2+} ao longo dos 4 ciclos, o Ni^{2+} teve uma leve queda após o 3º ciclo e o Cu^{2+} diminuir após o 2º ciclo. O F representa a capacidade fracional do adsorvente em continuar adsorvendo o contaminante após o ponto de ruptura (5% da concentração). Neste trabalho a capacidade fracional aumenta de ciclo para ciclo para os metais Cd^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+}, isso pode estar acontecendo devido a realização da dessorção com ácido sulfúrico, o qual pode estar protonando a superfície do adsorvente favorecendo a adsorção dos metais nos ciclos posteriores, exceto para o Cu^{2+}. Isso é verificado também na porcentagem de saturação (% SAT) que aumenta conforme aumenta o número de ciclos.

A capacidade máxima de adsorção na coluna (Q_{max}), mostrada nas Tabelas 7 a 10 e Figuras 15 – (h) e (i), diminui comparado com o 1º ciclo, mas é crescente após o 2º ciclo para os 4 metais. Esperava-se a diminuição de capacidade de adsorção da coluno após o 1º em virtude que a cada ciclo de regeneração provoca uma diminuição na capacidade de adsorção na coluna, mas o aumento é um resultado bom e não se esperava. Isso pode estar vinculada a realização da dessorção com ácido sulfúrico, o qual pode estar protonando a superfície do adsorvente favorecendo a adsorção dos metais nos ciclos posteriores, corroborado nos perfis das capacidades fracionais (F).

Os parâmetros operacionais da coluna de leito fixo, calculados nesse trabalho e mostrados nas Tabelas 7, 8, 9 e 10 e Figuras 15 – (a) a (i) para os 4 ciclos, apresentam boa performance de adsorção após regeneração da coluna empacotado com adsorvente reutilizado. Percebe-se um comportamento padrão/previsível do 1º ao 3º ciclo, mas um comportamento que merece melhor análise partir do 4 ciclo. Os parâmetros mostram que o uso de ácido sulfúrico como desorvente pode possibilitar mais ciclos de regeneração e adsorção usado carvão ativado obtido do coco de Jerivá para empacotar colunas de adsorção de leito fixo.

Também se verifica que o Cu^{2+} tem comportamento diferenciado, o que pode ser devido a interferência de outros metais que compõem a mistura multicomponente, bem como pela competição por metais do mesmo grupo. Os valores dos parâmetros foram calculados através de planilhas eletrônicas de cálculo, devidamente validadas e corroboradas com o estudo de RAULINO, (2011).

5 CONCLUSÕES

Conclui-se através dos objetivos propostos que o adsorvente estudado, apresenta boas características para adsorção de íons metálicos de águas com viabilidade promissora de aplicação em águas de abastecimento. A adsorção dos metais tóxicos no adsorvente estudado se adequou melhor ao modelo de isoterma de Langmuir, se mostrando favorável a remoção de todos os metais tóxicos testados.

A ordem dos valores da capacidade máxima de remoção em batelada do adsorvente, q_{max}, foi Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+} e a ordem de valores da capacidade máxima de remoção na coluna, Q_{max}, foi Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} e Cd^{2+}. Os dados calculados mostram que para o Zn^{2+} a capacidade de remoção da coluna foi de 9,156 mg g^{-1} enquanto a capacidade de remoção em batelada foi de 7,71 mg g^{-1}. O valor obtido do Q_{max} para o Ni^{2+} foi de 8,957 mg g^{-1} e quanto o q_{max} desse íon metálico foi de 5,5 mg g^{-1}. Os íons metálicos Cu^{2+} e Cd^{2+} tiveram os valores de Q_{max} semelhantes 7,190 e 7,171 mg g^{-1}, e q_{max} os valores de 16,01 e 16,38 mg g^{-1}, respectivamente.

Os dados mostram que os íons metálicos Cu^{2+} e Cd^{2+} tem as maiores capacidades de remoção em batelada tiveram as menores capacidades de remoção em coluna e os íons metálicos Zn^{2+} e Ni^{2+} com menores capacidades de remoção em batelada tiveram as maiores capacidades de remoção em coluna. Essa diferença entre a capacidades de remoção em batelada e capacidade de remoção em coluna é confirmada e explicada na literatura. A escolha da concentração inicial, altura de leito e fluxo volumétrico, podem ter influenciado no resultado obtido para a capacidade máxima de adsorção na coluna. Isso também está sinalizado nos valores dos comprimentos da ZTM (δ) calculados para os 4 íons metálicos, esses valores mostraram que a ZTM para o adsorvente desenvolvido é extensa.

Os parâmetros t_b, t_x, V_b, V_x, t_δ, t_f, δ, U, F e %SAT corroboram e são análogos ao comportamento da capacidade de remoção da coluna. Também pode se concluir pelos valores dos parâmetros t_δ, t_f, δ, U, F e %SAT que a coluna de leito fixo de 7 cm é curta para o adsorvente desenvolvido de coco de Jerivá e o adsorvente desenvolvido apresenta maior capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura (F) para Zi^{2+} seguido do Cd^{2+}, Cu^{2+} e Ni^{2+}.

Pode-se perceber que para todos os metais estudados há influência na capacidade de adsorção quando são submetidos ao sistema multicomponente, onde a saturação ocorreu mais rapidamente do que na adsorção monocomponente, um dos motivos é a competição do sítio ativo do adsorvente pelos íons metálicos.

Os resultados do estudo de regeneração da coluna em 4 ciclos, partir dos parâmetros calculados em todos os ciclos para os 4 íons metálicos, mostraram que: o solvente escolhido para ser o agente regenerador de dessorção foi o ácido sulfúrico 0,1M, o qual obteve maior capacidade de dessorção e pode ser concluir que melhorou a capacidade de remoção da coluna ao longo do ciclos; os perfis dos parâmetros t_b, t_x,V_b e V_x, são semelhantes ao longo dos 4 ciclos e depois do 1º ciclo a adsorção/dessorção estabilizam e o adsorvente, depois de virgem, parece tornar-se uma matriz adsorvente mais previsível; nota-se uma variação do t_f e t_δ para o Cu^{2+} entre o 2º a 4º ciclos, esses comportamentos são possíveis de acontecer visto que trata-se de uma mistura multicomponente, e um metal pode interferir na adsorção e dessorção do outro; a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura (F) e o percentual de saturação da coluna (% SAT) têm comportamento semelhante para Cd^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+} ao longo dos 4 ciclos, isto é, aumentam os valores, exceto para o Cu^{2+} que diminuir após o 2º ciclo; o aumento da capacidade fracional de ciclo para ciclo para Cd^{2+}, Zn^{2+} e Ni^{2+} pode ser devido a realização da dessorção com ácido sulfúrico, o qual pode estar protonando a superfície do adsorvente favorecendo a adsorção dos metais nos ciclos posteriores (exceto para o Cu^{2+}); a capacidade máxima de adsorção na coluna (Q_{max}) diminui comparado com o 1º ciclo, mas é crescente após o 2º ciclo para os 4 metais; esperava-se a diminuição de capacidade de adsorção da coluna após o 1º ciclo que não aconteceu; o aumento da capacidade de adsorção na coluna a partir do 2º que pode ser devido ao desorvente ácido sulfúrico.

Os parâmetros operacionais da coluna de leito fixo calculados para os 4 ciclos apresentam boa performance de adsorção após regeneração da coluna empacotado com adsorvente reutilizado. Os parâmetros mostram que o uso de ácido sulfúrico como desorvente pode possibilitar mais ciclos de regeneração e adsorção usado carvão ativado obtido do coco de Jerivá para empacotar colunas de adsorção de leito fixo. Também se

verifica que o Cu^{2+} tem comportamento diferenciado, o que pode ser devido a interferência de outros metais que compõem a mistura multicomponente, bem como pela competição por metais do mesmo grupo.

Por fim o adsorvente desenvolvido a partir do coco de Jerivá, apresenta boas características para adsorção e dessorção de íons metálicos de águas com viabilidade promissora de aplicação em águas de abastecimento e tratamento de efluentes.

REFERÊNCIAS

ABDEL S., O. E.; REIAD., N. A.; ELSHAFEI, M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. **Journal of Advanced Research**, *[s.l.]*. 2, n. 4, p. 297–303, 2011.

ABDOLALI, A. *et al.* Application of a breakthrough biosorbent for removing heavy metals from synthetic and real wastewaters in a lab-scale continuous fixed-bed column. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 229, p.78-87, abr. 2017.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation and Purification Technology**, v. 49, p. 205-216.

ATLI, G.; CANLI, M. **Ecotoxicology and Environmental Safety Response of antioxidant system of freshwater fish Oreochromis niloticus to acute and chronic metal (Cd , Cu , Cr , Zn , Fe) exposures**. v. 73, p. 1884–1889, 2010.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; AMERICAN PUBLIC WORKS ASSOCIATION; FEDERATION, W. E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23RD EDITI ed. [s.l: s.n.2017].

BABU, B. V.; GUPTA, S. Modeling and Simulation for Dynamics of Packed Bed Adsorption. **Chemistry Conference**, Mumbai, India, 2004.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 97, n. 1–3, p. 219–243, 2003.

BAI, R. S.; A., T. E. Studies on chromium(VI) adsorption-desorption using immobilized fungal biomass. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 1, p. 17–26, 2003.

BAE, J. Y.; LEE, H.; CHOI, W. S. Cube sugar-like sponge/polymer brush composites for portable and user-friendly heavy metal ion adsorbents. **Journal Of Hazardous Materials,** v. 320, p.133-142, dez. 2016.

BARROS JUNIOR, L. M. **Biosorção de metais pesados presentes em águas de produção de campos de petróleo.** 2001. 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2001.

BASILIO, M.S.; *et al***.** Adsorção de As, Cu, Pb, e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. **Química Nova**, São Paulo, 28:822-828, 2005.

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.

BEGNINI, R. M. **O Jerivá - Syagrus romanzoffiana (Cham.) Glassman (Arecaceae) - fenologia e interações com a fauna no Parque Municipal da Lagoa do Peri, Florianópolis, SC.** 2008. 103 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

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, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria da Consolidação nº 5. Rio de Janeiro: Ministério da Saúde, 28 set. 2017. Disponível em: http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção e metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** 2006. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BORGES, DLG *et al*. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua**. Revista Analytica**, [SL], n. 18, 2005.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CASTILLA.M.C, **Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón,** Departamento de Quimica Inorgánica, Facultad de Ciências, Universidade de Granada, España, 2004.

CORNÉLIO, A.R.; FERRU, F.Q., GUERREIRO, M.C**. Influência de Solventes Orgânicos na Adsorção de Linalol a Decanal em Sílica Gel.** *Ciênc. Agrotec*., v. 28, p. 863-870, 2004.

DVORÁK, L.; *et al*. Nitrification performance in a membrane bioreactor treating industrial wastewater. **Water Research**, v. 47, p. 4412– 4421, 2013.

FACCO, J. **Os usos e a qualidade das águas do sistema Aquífero integrado guarani/serra geral - Saig/sg no município de Chapecó-SC.** Florianópolis. 2018. 318p. Tese Doutorado (Universidade Federal de Santa Catarina). Programa de Pós-Graduação em Geografia, Florianópolis.

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, 2009.

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

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora.** 2003. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

GINÈ- ROSIAS, M. F.. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. (ICP-AES)**, / Maria Fernanda Giné-Rosias. - - Piracicaba: CENA, 1998, 148P.:il. (Série Didática, v.3).

GUPTA, V. K. et al. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal íons. **Waste management**, v. 17, p. 517-522, 1997.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado,** Campinas: Tese (mestrado). Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2001.

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

HUBADILLAH, S. K. et al. A novel green ceramic hollow fiber membrane (CHFM) derived from rice husk ash as combined adsorbent-separator for efficient heavy metals removal. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 4716–4720, 2017.

HAYASHI, A. M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas.** Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2001.

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

INMETRO. Vocabulário Internacional de Termos de Metrologia Legal - VIM. [s.l: s.n.].

INMETRO, C. G. DE A.-. DOQ-CGCRE-008 Orientação sobre validação de métodos analíticos. 2016.

JIMINEZ R.S.; DAL BOSCO, S.M.; CARVALHO. W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n.5, 734- 738. 2004

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.

KRISHNANI, K *et al*. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 153, n. 3, p.1222-1234, 30 maio 2008. Elsevier BV.

KRUPPA, N. E.; CANNON, F. S. **Pore Structure Versus Dye Adsorption**. Journal of the American Water Association, Vol. 88, p. 94, 1996.

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

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, 2018b.

LETTERMAN, R.D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies.** 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999. 1 v.

LOPICIC, ZR *et al.* Optimization of the process of Cu(II) sorption by mechanically treated Prunus persica L. - Contribution to sustainability in food processing industry. **Elsevier,** v. 156, p. 95-105, 2017.

LUZ, C. da *et al.* **Simulação do processo da adsorção do ferro presente em águas de abastecimento da indústria de alimentos**. RESUMO. p. 60–71, 2011.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos.** 2012. 193 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Quimica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012. Cap. 193.

DA LUZ, A. D. *et al*. Analysis of competition between multicomponent btx compounds for the active site of adsorption in a fixed-bed column. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 47, p. 16911–16921, 27 nov. 2013.

LUS, D.A. **"Estudo de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o sistema glicose/frutose em resinas catiônicas: aplicação ao suco de caju clarificado".** Dissertação de Mestrado, Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

MEENA, A. K. *et al*. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, n. 1–2, p. 161–170, 2005.

MOREIRA, C. S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MOREIRA, SARAH DE ABREU. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço de pendúculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MEENA, AJAY KUMAR et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbonaerogel as an adsorbent. **Journal Of Hazardous Materials,** [s.l.], v. 122, n. 1-2, p.161-170, jun. 2005. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.024.

MASTERTON, W.L.; SLOWINSKY, E.J.; STANITISKI, C.L. **Princípios de Química**. Editora Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, 1985.

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, 1 maio 2017.

MANAHAN, S.E. 1992. **Toxicology Chemistry**, 2nd ed. Lewis Publishers, Michigan, 520p.

MOREIRA, SA *et al*. **Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju.** h. Química Nova , [SL], v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009.

MENDE, MANDY *et al*. Simultaneous adsorptionof heavy metal ions and an ions from aqueous solution son chitosan—Investigated by spectrophotometryand SEM-EDX analysis. **Colloids And Surfaces A: Physico chemical andEngineering Aspects,** [s.l.], v. 510, p.275-282, dez. 2016. Elsevier BV.

McCABE, W. L.; S., J. C.; H., P. **Unit operations of chemical engineering.** 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

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

NOOR, N. M. *et a*l. 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, 2017.

NASCIMENTO, R. F do. *et al.* **Adsorção:** aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária. Fortaleza, 2014.

NGUYEN, THUY CHUNG *et al*. Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. **Chemical**

Engineering Journal, [s.l.], v. 270, p.393-404, jun. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.047

OGA et al. **Fundamentos de toxicologia**. 4 ed. São Paulo: ATHENEU LTDA, 2014. 704 p.

OLIVEIRA, L. C. *et al*. **Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water.** Carbon, v. 40, p. 2177-2173, 2002.

PAULINO, A. T.; *et al*. One-pot synthesis of a chitosan-based hydrogel as a potential device for magnetic biomaterial. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 2636-2643, 2009.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera).** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, 2005.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova.** v 23, p 477- 481. 2000.

PRADO-F., L. G; SILVA, S. M. G. **Acúmulo de cádmio *Saccharomyces cerevisiae* fermentado mosto de caldo de cana.** São Paulo. 1999. 132 p. Dissertação (Mestrado em Microbiologia Agrícola). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Brasil.

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

PEREIRA, F. V.. **Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente.** 2008. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

PIGATTO, J. **Adsorção mono e multicomponente de íons metálicos presentes em água de abastecimento utilizando coco de jerivá (*syagrusromanzoffiana*) como adsorvente,** 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos)- UDESC, Universidade do Estado de Santa Catarina. Pinhalzinho, 2018.

ROCHA, A. F. DA. **"Cádmio, Chumbo, Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública?"**. 2008.
Monografia (Faculdade de ciências da nutrição e alimentação). Universidade do Porto.

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

RODRIGUEZ-R., F.; MOLINA-SABIO, M.; GONZALEZ., M. T. **The use of steam and CO2 as activating agents in the preparation of activated carbons**. Carbon, v. 33, p. 15-23, 1995.

RODRIGUES, R. F. *et. al*. **Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico**, 2006.

RAULINO, G.S.C. **Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca do coco verde.** Dissertação de mestrado do curso de pós graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, 2011.

SUHAS *et al*. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. **Bioresource Technology**, v. 216, p. 1066–1076, 2016.

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, 2015.

SIEGEL F.R. **Environmental geochemistry of potentially toxic metals**. Springer, Berlim, 218 p, 2002.

STALLBAUM, I. *et al*. **Águas subterrâneas um patrimônio Catarinense**. Florianópolis, SC: Mafalda Press, 2018. 160 p.

SCHEER, A.P. **Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas***.* Tese de Doutorado. Universidade estadual de Campinas, Faculdade de engenharia química, São Paulo, 2002.

SOUSA, F. W. D. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil. Saneamento Ambiental) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

SOUZA NETO, V. O. *et al*. Use of Coconut Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Bioresources**, v. 6, p. 3376-3395, 2012.

SOUZA, A. C. et.al. **Propriedades psicológicas na avaliação de instrumentos: avaliação da confiabilidade e da validade.** Epidemiol. Serv Saúde , Brasília, v. 26, n. 3, p. 649-659, jul./set. 2017.

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

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

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, 2017.

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

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

SOUZA, F. W. *et al*. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal Of Environmental Management**, [s.l.], v. 91, n. 8, p.1634-1640, ago. 2010. Elsevier BV.

SHAHALAM, A. B. *et al*. **Competitive Adsorption Phenomena of Petrochemicals – Benzene, Toluene, and Xylene in Hexane in Fixed-Beds of Sands.** Water, Air, & Soil Pollution, Vol. 95, p. 221-235, 1997.

TIRYAKI, B. *et al.* Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 276–283, 2014.

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, 2016.

TREYBAL, E. R. **Mass-transfer operations.** New York: McGraw- Hill, 1955.

TUNA C., C. L. K. F. 2004. Determination of nutritional value of some legume and grasses. Pakistan **Journal of Biological Sciences**, 7:1750-1753.

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**, n. June, p. 1–8, 2015.

VILLACAÑAS, F., *et al*. **Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons.** Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 293, p. 128–136, 2006.

VINOD K. G., *et al.* Design parameters for the treatment of Phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material).

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, 2010.

VILAR, V. J. P. **Remoção de íons metálicos em solução aquosa por resíduo da indústria de extração de ágar.** 2006. 560 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 2006.

WEBER Jr., W. J., LIU, K. T. Determination of mass transport parameters for fixed bed adsorbers, Chem. **Eng. Commun**., v. 6, p. 49-60, 1980.

WIERCINSKI, A. Galvanoplastia: **melhorias no processo de zincagem eletrolítica.** 2015. 71 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Industrial, Departamento de Ciências Exatas Engenharias, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, Panambi, 2015.

WILLIAMS, P. L.; JAMES, R.C.; ROBERTS, S. M. Principles of toxicology: **Enviromental and industrial application**. 2. ed. New York: John Wiley, 2000.

XIONG, L. *et al*. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions using titanate nanotubes prepared via hydrothermal method, **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, p. 741–748, 2011.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA., E. DE. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Quimica Nova**, São Paulo. v. 21, n. 5, p. 551–556, 1998.

YUN, J-H; C., D-K, **Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed**. AIChE Journal, Vol. 45, p. 751-760, 1999.

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, 2018.