

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Coordenação de Engenharia Química/CCET

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC



JOÃO PEDRO RIZZI ROUMIÉ

**ESTUDO DA CINÉTICA E DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO
DE FE(II) POR BIODSORVENTE DE FIBRA DE COCO**

São Luís

2019

JOÃO PEDRO RIZZI ROUMIÉ

**ESTUDO DA CINÉTICA E DO EQUILIBRIO DE
ADSORÇÃO DE FE(II) POR BIORSORVENTE DE FIBRA
DE COCO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique da Silva Leite Coelho

São Luís

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

RIZZI ROUMIÉ, JOÃO PEDRO.

ESTUDO DA CINÉTICA E DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE FEII
POR BIORSORVENTE DE FIBRA DE COCO / JOÃO PEDRO RIZZI
ROUMIÉ. - 2019.

41 f.

Orientador(a): PAULO HENRIQUE DA SILVA LEITE COELHO.
Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do
Maranhão, SÃO LUÍS, 2019.

1. ADSORÇÃO. 2. BIORSORVENTES. 3. ISOTERMAS DE
EQUILÍBRIO. 4. METAIS PESADOS. 5. MODELOS CINÉTICOS. I.
DA SILVA LEITE COELHO, PAULO HENRIQUE. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE DA SILVA LEITE COELHO
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. ROMILDO MARTINS SAMPAIO
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. HARVEY ALEXANDER VILLA VÉLEZ
COEQ/CCET/UFMA

17 de dezembro de 2019

ROUMIE, João Pedro Rizzi. **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção de Fe(II) por biossorvente de fibra de coco**. 2019. 41p. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

A adsorção de metais pesados tem se mostrado como uma técnica relevante e atraente na área de tratamento de efluentes. Seu baixo custo e sua afinidade com os conceitos de química verde são os principais fatores que contribuem para o aumento de estudos na área, principalmente quando se trata de biossorventes que são resíduos agroindustriais. A fibra de coco apresenta características que apontam como um potencial biossorvente, como: alto teor de carbono, presença de lignina e resistência mecânica. No presente trabalho foi feito o estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção de ferro por fibra de coco. As fibras de coco passaram por um processo de secagem por 6 horas a 60°C e então trituradas para apresentar o estado em pó da fibra. Amostras com diferentes concentrações iniciais de ferro (3mg/L, 5mg/L e 7mg/L) foram colocadas em contato com o material adsorvente a diferentes concentrações (0,5mg/mL, 1,0mg/mL, 1,5mg/mL e 2mg/mL), a uma velocidade de agitação de 100 rpm e variando o tempo de 0 a 150 minutos. O estudo cinético foi feito avaliando-se três modelos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich. Para o equilíbrio, foram estudados os modelos de Langmuir e Freundlich. Um estudo de regressão não-linear (qui-quadrado) foi feito para comparar os valores teóricos com os experimentais. As amostras com 3mg/L de metal e 2mg/mL de fibra apresentaram os melhores ajustes ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e à isoterma de Freundlich. Os valores do χ^2 corroboram para a conclusão, uma vez que apresentaram menores valores para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Palavras-chave: adsorção. Fibras de coco. Modelos cinéticos. Metais pesados. Isotermas de Equilíbrio

ROUMIE, João Pedro Rizzi **Study of Fe (II) adsorption kinetics and equilibrium by coconut fiber biosorbent**. 2019. 41p. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

Heavy metal adsorption is proving to be a relevant and attractive technique in the area of wastewater treatment. Its low cost and its affinity with the concepts of green chemistry are the main factors that contribute to the increase of studies in the area, especially when it comes to biosorbents that are agroindustrial waste. Coconut fiber presents characteristics that point out as a biosorbent potential, such as: high carbon content, presence of lignin and mechanical resistance. In the present work we studied the kinetics and equilibrium of iron adsorption by coconut fibers. The coconut fibers were dried for 6 hours at 60 ° C and then crushed to present the powdery state of the fiber. Samples with different initial iron concentrations (3mg / L, 5mg / L and 7mg / L) were placed in contact with the adsorbing material at different concentrations (0.5mg / mL, 1.0mg / mL, 1.5mg / mL and 2 mg / mL) at a stirring speed of 100 rpm and ranging from 0 to 150 minutes. The kinetic study was performed by evaluating three models: pseudo-first order, pseudo-second order and Elovich model. For equilibrium, the Langmuir and Freundlich models were studied. A nonlinear regression study (chi-square) was done to compare the theoretical values with the experimental ones. Samples with 3mg / L metal and 2mg / mL fiber presented the best adjustments to the pseudo-second order kinetic model and Freundlich isotherm. The χ^2 values corroborate the conclusion, since they presented lower values for the pseudo-second order kinetic model.

Keywords: adsorption. Coconut fibers. Kinetic models Heavy metals. Equilibrium Isotherms

SUMÁRIO

	RESUMO.....	i
	ABSTRACT.....	ii
	SUMÁRIO.....	iii
1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	03
2.1	Objetivos gerais.....	03
2.2	Objetivos específicos.....	03
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	04
3.1	Metais Pesados.....	04
3.2	Métodos de remoção de metais pesados.....	04
3.2.1	Adsorção.....	04
3.2.1.1	Propriedades dos materiais adsorventes.....	05
3.2.1.1.1	Fibras de coco.....	05
3.2.1.2	Fatores que afetam a adsorção.....	06
3.2.1.3	Isotermas de sorção.....	06
3.2.1.3.1	Isoterma de Langmuir.....	08
3.2.1.3.2	Isoterma de Freundlich.....	10
3.2.1.4	Modelos cinéticos.....	11
3.2.1.4.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	11
3.2.1.4.2	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	11
3.2.1.4.3	Modelo cinético de Elovich.....	12
4	METODOLOGIA.....	13

4.1	Materia-prima.....	13
4.2	Preparação do sistema adsorvente.....	13
4.3	Preparação das soluções.....	14
4.3.1	Solução Estoque de Ferro.....	14
4.3.2	Solução de cloridado de hidroxilamina 10% (m/v).....	14
4.3.3	Solução tampão de acetato de sódio.....	14
4.3.4	Solução de fenantrolina a 0,1%(m/v).....	14
4.4	Curva de calibração no espectrofotômetro.....	15
4.5	Experimentos de cinética de adsorção.....	15
4.6	Caracterizações.....	16
4.6.1	Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....	16
4.6.2	Análise termogravimétrica	16
4.6.3	Microscopia eletrônica de varredura	16
4.7	Análises de regressão não-linear (χ^2).....	17
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
5.1	Caracterizações.....	18
5.1.1	Espectroscopia de infravermelho (FT-IR).....	18
5.1.2	Análise termogravimétrica.....	19
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	20
5.2	Estudos de adsorção.....	21
5.2.1	Curva de calibração do espectrofotômetro	21
5.2.2	Planejamento experimental.....	22
5.2.3	Efeito do tempo de contato, concentração de fibras e concentração inicial de Fe(II)	25

5.3	Cinética de adsorção.....	27
5.3.1	Modelo cinético de pseudo-primeira ordem.....	27
5.3.2	Modelo cinético de pseudo-segunda ordem.....	29
5.3.3	Modelo cinético de Elovich.....	31
5.4	Isotermas de sorção.....	32
5.5	Análises de regressão não-linear (χ^2).....	33
6	CONCLUSÃO.....	35
	REFERÊNCIAS.....	36

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A conscientização ambiental nos dias de hoje tem feito com que, cada vez mais, estudos e pesquisas científicas busquem alternativas que reduzam impactos ecológicos. A situação não é diferente no ramo da Engenharia, que está priorizando a utilização de materiais que, além de serem mais favoráveis ao meio ambiente, também possuem viabilidade econômica mais atrativa.

A presença de metais pesados nas águas efluentes, por exemplo, se apresenta como uma grande problemática. Segundo OGP (2005) e Gabardo (2007), estes metais, devido sua influência tóxica nos microrganismos, influenciam negativamente na capacidade autodepurativa da água.

Para a remoção de metais pesados, a literatura aborda várias técnicas. Dentre elas, as principais são oxidação, redução, biorremediação, osmose reversa, tratamento eletroquímico, coagulação, amaciamento de cal, precipitação, filtração de membrana, permuta iônica e adsorção (FU; WANG, 2011; AWUAL *et al.*, 2013; AL-RASHDI *et al.*, 2011).

Neste âmbito de tratamento de efluentes, a adsorção se mostra como uma das técnicas mais populares, pois, se utilizada corretamente, gera efluentes de alta qualidade (CRINI, 2005). Segundo Ciola (1981) a adsorção é possível pois os átomos superficiais possuem um desequilíbrio nas forças de atração, de forma que as moléculas do fluido em questão sejam adsorvidas pela superfície, como forma de compensação de forças.

Os processos industriais que envolvem adsorção são relativamente caros. O carvão ativado possui um alto valor e sua aplicação industrial envolve elevadas quantidades, tornando o processo economicamente desfavorável. Devido a isto, estudos têm sido feitos com o intuito de desenvolver adsorventes naturais para o tratamento de efluentes. Bailey *et al.* (1999) relataram que os materiais naturais mais utilizados para adsorção são: algas, microrganismos, materiais compostados e materiais lignocelulósicos. Nestas classes de materiais avalia-se, além do baixo custo, se o material em questão é um resíduo agroindustrial. Estudos como Moreira (2010) e Vagheti (2009) utilizam adsorventes naturais (biossorventes) no tratamento de efluentes. Em ambos os casos, os autores utilizaram a casca de noz pecã (*Carya illinoensis*). Vagheti foi além e avaliou também a casca do pinhão (*Araucaria angustifolia*). Os estudos obtiveram

conclusões positivas, apresentando os biossorventes como excelentes soluções alternativas.

A adsorção utilizando fibras de coco se mostra favorável pois, ao mesmo tempo em que se utiliza um material alinhado aos conceitos de química verde, é um procedimento econômico e bastante eficaz (LIU *et al.*, 2008; MOBASSHERPOUR *et al.*, 2012). Além disso, no Brasil o desperdício deste produto é elevado. De acordo com uma pesquisa do SINDCOCO (2014), cerca de 1 bilhão de cocos verdes são produzidos, mas apenas 10% é reciclado, tornando-se necessário buscar utilizações relevantes para o montante não reutilizado.

Nesta vertente de materiais naturais, muito pouco tem sido discutido na literatura sobre a modelagem matemática e a cinética do processo de adsorção. Uma análise estruturada utilizando estes conceitos reduziria ainda mais os custos de aplicação destas operações, tornando-as mais atrativas. Para a modelagem, as isotermas mais favoráveis na análise dos resultados são as de Langmuir e o de Freundlich. Para a cinética, os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de Elovich foram avaliados.

A validação deste estudo contribuiria para um avanço no âmbito científico-tecnológico do Estado do Maranhão, além de promover resultados que favoreçam tanto a aplicação de tecnologias de tratamento de efluentes, como a reutilização de resíduos agroindustriais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de adsorção de metais pesados em efluentes por sistemas alternativos formados por fibras de coco, focando na simulação e modelagem dos fenômenos envolvidos neste método.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar as amostras de filtros em pó e em diferentes concentrações de fibras;
- Determinar as cinéticas de absorção de metais em água por meio de uso de filtro natural;
- Determinar a isoterma de equilíbrio de adsorção do sistema, comparando com modelos teóricos;
- Realizar um estudo estatístico para otimizar a realização de análises;
- Preparar amostras sintéticas contendo soluções de metais pesados, simulando um efluente real.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Metais pesados

A comunidade científica vem cada vez mais se preocupando em adequar processos industriais à química verde reduzindo impactos ambientais. A procura de novas técnicas para reutilização e recuperação de efluentes está acelerada e as indústrias buscam se adaptar ao cenário para reduzir problemas ambientais, como a poluição. Dentre os poluentes, metais pesados possuem uma forte representatividade, pois, mesmo em pequenas concentrações, estes componentes já são capazes de trazer riscos à saúde humana. Além disso, a toxicidade causada por estes metais pode comprometer a capacidade auto-depurativa das águas (ROE UTVIK, 1999; OGP, 2005; GABARDO, 2007)

Átomos situados entre o Cobre (Cu) e o Chumbo (Pb) na tabela periódica e que possuem densidade superior a 6g/cm^3 são chamados metais pesados (GIMBERT *et al.*, 2008). Devido suas características químicas, como reatividade, o organismo humano não é capaz de eliminá-los de forma eficaz. Dependendo da concentração, estes metais podem ser prejudiciais ao ser humano, mesmo os elementos que já existem naturalmente no organismo, como o ferro (COLACIOPPO, 2001; YOKEL, 2006).

3.2 Métodos de remoção de metais pesados

Para a seleção de um método de remoção, alguns fatores são levados em consideração, como economia e concentrações de metais pesados. As técnicas convencionais de remoção de metais pesados são: oxidação, redução, biorremediação, osmose reversa, tratamento eletroquímico, coagulação, amaciamento de cal, precipitação, filtração de membrana, permuta iônica e adsorção (FU; WANG, 2011; AWUAL *et al.*, 2013; PERIC *et al.*, 2004; AL-RASHDI *et al.*, 2011).

3.2.1 ADSORÇÃO

Segundo Abreu (1999), adsorção pode ser definida como um fenômeno de transferência de componentes de um fluido (líquido ou gás) para a superfície de um

sólido. Este fenômeno é comumente visto em processos de separação, remoção de impurezas, catálise, dentre outros. Muitas são as opções de materiais que podem ser utilizados como adsorventes, fazendo-se necessário, estudos cinéticos e de equilíbrio para a seleção correta do adsorvente para cada situação (CARVALHO, 2005).

Segundo Liu *et al.* (2008) a adsorção se destaca por seu aspecto economicamente viável e sua eficácia. A utilização de biossorventes aparece como uma alternativa ainda mais atraente, por se alinhar aos conceitos da química verde, principalmente ao se tratar de um resíduo orgânico. Biomateriais (EKMEKYAPAR *et al.*, 2006), bagaço de cana-de-açúcar (GURGEL; GIL, 2009) e fibras de coco (GONZALEZ *et al.*, 2008) são exemplos de adsorventes naturais que apresentaram potencial redução de íons metálicos da água. A eficácia destes biossorventes é explicada pela presença de grupos ácidos (carboxílicos e fenólicos) e grupos poliméricos (celulose, hemicelulose, lignina, pectina e proteínas) com centros ativos para receber o metal (CASTRO *et al.*, 2011).

3.2.1.1 Propriedades dos materiais adsorventes

Quimicamente falando, resíduos orgânicos possuem polissacarídeos (polímeros estéreo-regulares de açúcares) que são conhecidos por biopolímeros estáveis, modificáveis e hidrofílicos. Segundo Wang *et al.* (2006) tais componentes possuem como características principais a não toxicidade, biodegradabilidade, alta reatividade, quelação, quiralidade e capacidade de adsorção. Esta capacidade de adsorção é atribuída a:

- alta hidrofílicidade do polímero devido a grupos hidroxila;
- presença de muitos grupos funcionais (hidroxila, grupo acetamido);
- elevada reatividade destes grupos;
- estrutura flexível.

3.2.1.1.1 Fibras de coco

As fibras de coco possuem uma importante função na molhabilidade e tensão superficial. Além disso, em comparação com fibras de madeira, as fibras de coco possuem maior concentração de átomos de carbono. Tal fato pode ser explicado por duas características do material: presença de cera rica em hidrocarbonetos na cutícula da fibra e lignina presente na superfície (BLEDZKI; MAMUN; VOLK, 2010).

Materiais lignocelulósicos possuem características importantes, com: isolantes elétrico e térmico, pouca contração e expansão térmica, propriedades acústicas e resistência a forças aplicadas sobre a fibra (HON, 1996).

3.2.1.2 Fatores que afetam a adsorção

Os principais fatores que influenciam no processo de adsorção são: velocidade de agitação, temperatura, tamanho da partícula, pH e área superficial.

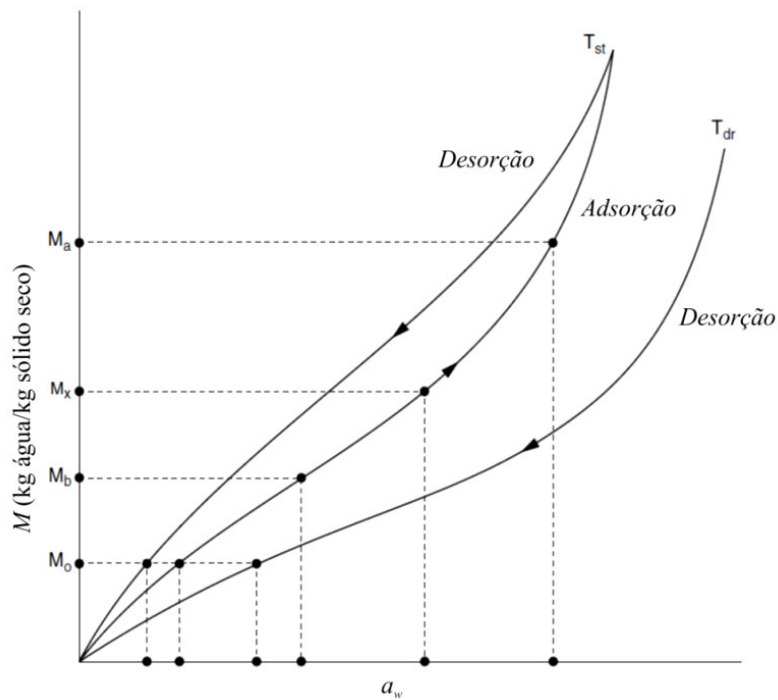
A velocidade de agitação influencia, pois quanto mais homogênea é a dispersão de partículas, menor a espessura da camada limite, e maior a taxa de transferência de massa. Já o aumento da temperatura, na maioria dos sistemas, acarreta em uma diminuição da taxa de adsorção, comprovando que este processo é de natureza exotérmica. O tamanho da partícula influencia da seguinte maneira: quanto menor o tamanho, maior será a superfície de contato (HOMEM, 2001).

De acordo com a natureza do adsorvente, o pH pode ter um efeito maior ou menor na distribuição das espécies químicas. Segundo Toledo *et al.* (2005) o pH determina a carga da superfície do adsorvente, além de conduzir as interações elétricas e estáticas entre adsorvato e adsorvente.

3.2.1.3 Isotermas de sorção

As isotermas de sorção são funções da atividade de água ou da umidade relativa à temperatura constante. Fatores como composição química, estado físico-químico e estrutura influenciam diretamente no vapor de sorção de materiais (orgânicos ou inorgânicos). A figura 1 representa graficamente as isotermas de sorção em função do conteúdo da umidade e da atividade de água. As curvas podem ser obtidas da seguinte forma: nas isotermas de adsorção o material encontra-se seco e o incremento da umidade relativa a várias pressões faz com que o material ganhe peso; nas isotermas de dessorção o material encontra-se úmido e a umidade diminui ao longo do tempo, à medida que o material vai perdendo peso.

Figura 1 - Representação gráfica das isothermas de sorção em função do conteúdo de umidade de equilíbrio (M) e da atividade de água (a_w)

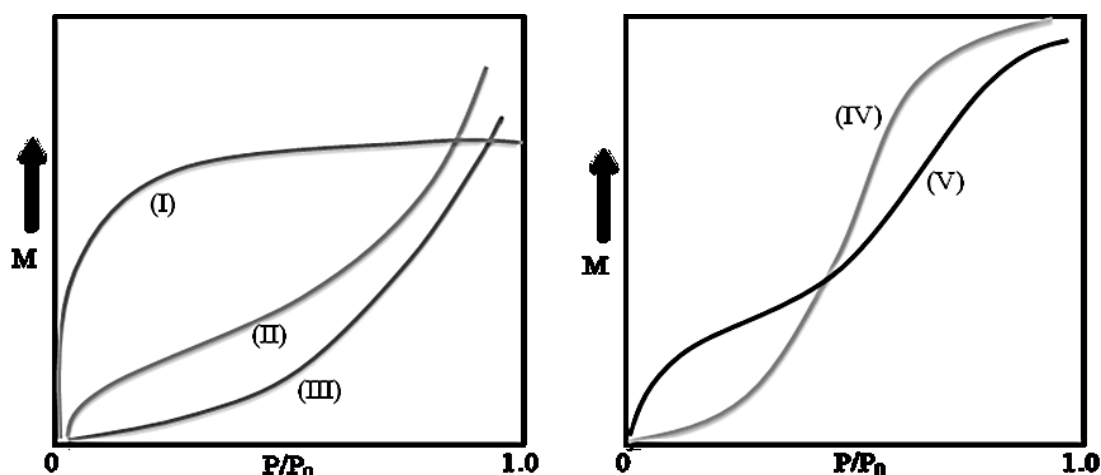


Fonte : (RIZVI, 2005)

Percebem-se tendências lineares ou sigmóides na maioria das representações gráficas das isothermas. Brunauer *et al.* (1940) utilizam uma classificação das isothermas baseada na capacidade que os poros têm de adsorver gases por meio de forças de Van der Waals. A figura 2 ilustra essa classificação, onde, Barbosa-Cánovas *et al.* (2007) apontam que: a curva tipo I é onde a água está fortemente ligada ao produto; na curva tipo II, a água está pouco ligada ao produto, estando presente de forma mais significativa em pequenos capilares; na curva tipo III, a água está em grandes capilares e pode ser considerada água livre; as curvas IV e V indicam que a adsorção máxima ocorre em uma pressão inferior à pressão de vapor do gás.

Autores como Al-Muhtaseb, Mcminn, Magee (2002) alertam que nos sólidos, o tamanho dos poros torna-se uma limitante para adsorver água, mas que biomateriais apresentam isothermas sigmóides.

Figura 2 - Cinco tipos de isotermas de sorção de Van Der Waals



Fonte: (BRUNAUER *et al.*, 1940)

Diversos modelos matemáticos são propostos na literatura a fim de avaliar o conteúdo de umidade nas isotermas de sorção. Estes modelos são classificados em teóricos, semi-empíricos e empíricos (BARBOSA-CÁNOVAS *et al.*, 2007). Jowitt *et al.* (1987) alertam que modelos baseados na cinética da monocamada, multicamada e camada condensada estão dentro dos modelos teóricos. A diferença entre eles e os modelos empíricos e semi-empíricos é que suas constantes são propriedades do material. Porém, alguns modelos assumem que para cada tipo de material e sua composição, a atividade de água influencia no valor das constantes.

3.2.1.3.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo é o mais utilizado, uma vez que se assume que a natureza interativa entre o adsorvato e a fase sólida é química. Além disso, a teoria clássica de Langmuir é largamente utilizada para uma análise qualitativa do processo.

Para a utilização do modelo, parte-se das seguintes hipóteses:

- A superfície é dita homogênea, possuindo apenas um tipo de sítio de adsorção;
- A adsorção é limitada à monocamada;
- O processo de adsorção é reversível;
- A solução metálica é diluída;
- A energia de adsorção é igual em todos os sítios;
- Apenas uma espécie pode ser adsorvida por um sítio;

- Não há competição entre as espécies a serem adsorvidas.

A velocidade de adsorção é representada pela equação (1)

$$r_{ad} = \frac{dq}{dt} = k_{ad}C(1 - \theta) - k_d\theta \quad (1)$$

onde C é a concentração de adsorvato; $(1-\theta)$ e θ são a fração de sítios não ocupados e a fração de sítios ocupados, respectivamente; k_{ad} e k_d são as constantes cinéticas de adsorção e dessorção, respectivamente.

No equilíbrio, a velocidade de adsorção é nula, resultando na equação (2):

$$\theta_e = \frac{K_e C_e}{1 + K_e C_e} \quad (2)$$

Definindo $\theta = q/q_m$ e $K = k_{ad}/k_d$, a equação (3) descreve o modelo matemático de Langmuir, onde q_{eq} é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente); q_m é a capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente); C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (ppm) e K é a constante de dissociação (RIZVI, 2005).

$$q_{eq} = \frac{q_m C_e}{K + C_e} \quad (3)$$

A linearização da equação é uma ferramenta bastante utilizada e conhecida. Esta técnica permite a determinação dos parâmetros como q_m e K . Alguns autores, porém, preferem a utilização do método não-linear. Ho (2006) afirma que as linearizações da equação de Langmuir provocam uma discordância entre os parâmetros.

Além disso, linearização implica em uma alteração de erros e viola as suposições de variâncias e normalidade do método dos mínimos quadrados (LIMA, 2009). Os métodos de Gauss-Newton e Levenberg-Marquadt são os algoritmos mais utilizados para otimizações não lineares (MAZUCHELLI; ACHCAR, 2002).

Entretanto, a simplicidade do método linear faz com que este método se torne eficiente na maioria das vezes, uma vez que o coeficiente de correlação se aproxime da unidade.

3.2.1.3.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é empírico e representado pela equação (4):

$$q_{eq} = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Nesta equação q_{eq} é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente); q_m é a capacidade máxima do adsorvente (mg de metal/g de adsorvente); C_e é a concentração do soluto no equilíbrio (ppm), k e n são constantes de Freundlich.

Comumente a equação (4) é linearizada, tornando-se a equação (5):

$$\log(q_{eq}) = \log(k) + \frac{1}{n}C_e \quad (5)$$

O modelo de Freundlich é considerado o que possui melhor ajuste dentro dos modelos empíricos (RUTHVEN, 1984). Além disso, o modelo considera o sólido heterogêneo, aplicando uma distribuição exponencial que caracteriza vários sítios de adsorção com diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906 apud FEBRIANTO, 2009).

Analisando os pressupostos e a equação do modelo, algumas conclusões são feitas. O modelo não possui qualquer exigência de que a cobertura deva ser um valor constante à medida que C_e aumenta. A forma da equação sugere que o valor de q pode aumentar à medida que C_e aumenta. Dados experimentais revelam que esta segunda suposição é fisicamente impossível, colocando, assim, uma limitação no modelo de Freundlich: elevados valores de C_e não se ajustam bem a esse modelo (COONEY, 1999).

Cooney (1999) também comenta que, experimentalmente, as distribuições de energia não sejam estritamente exponenciais. Desta forma, considera-se que existem sítios bastante energéticos com ligações fortes do material adsorvido e sítios pouco energéticos com ligações mais fracas.

3.2.1.4 Modelos Cinéticos

O estudo cinético é uma ferramenta importante em qualquer indústria, uma vez que auxilia no projeto e *scale-up* de um processo. Para a adsorção, os modelos cinéticos comumente avaliados são: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo cinético de Elovich.

3.2.1.4.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem foi proposta por Lagergren em 1898 e é utilizada amplamente nos dias atuais. Esta equação é utilizada para sistemas de adsorção sólido-líquidos. Este modelo avalia se a cinética independe da concentração de adsorvato e se o processo é majoritariamente controlado por difusão externa (MALIK, 2003).

Shek *et al.* (2009) afirmam que esta equação é mais adequada nos primeiros estágios da adsorção, até 20% do soluto ser adsorvido. As mudanças na concentração e na disponibilidade de sítios ativos afetam a aplicabilidade do modelo no processo.

A equação (6) representa o modelo:

$$\ln (q_e - q) = \ln q_e - k_1 t / 2,303 \quad (6)$$

onde q_e e q são a quantidade de metal adsorvido (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e k_1 é a constante de Lagergren (min^{-1}).

3.2.1.4.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

Blanchar *et al.* (1994) propuseram a equação de pseudo-segunda ordem, sendo aprimorada por Ho e McKay, (1999) com a inclusão da quimiossorção na análise. Este modelo assume que a cinética depende da quantidade de metal adsorvido na superfície do adsorvente. A equação (7) descreve o modelo, onde k_2 é a constante de adsorção de segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$):

$$t/q = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (7)$$

3.2.1.4.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo de Elovich é bastante utilizado para representar o processo de adsorção em sistemas com superfícies heterogêneas (WU; TSENG; JUANG, 2009). Este modelo sugere que as superfícies do sólido são energeticamente heterogêneas. (RUDZINSKI, 1992). Cheung *et al.* (2000) descreve a equação como:

$$q = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (8)$$

onde α ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) e β ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) são a taxa de adsorção inicial e a constante de dessorção, respectivamente

4 METODOLOGIA

4.1 Matéria Prima

As fibras de coco foram extraídas de frutos adquiridos em mercados locais na região de São Luís.

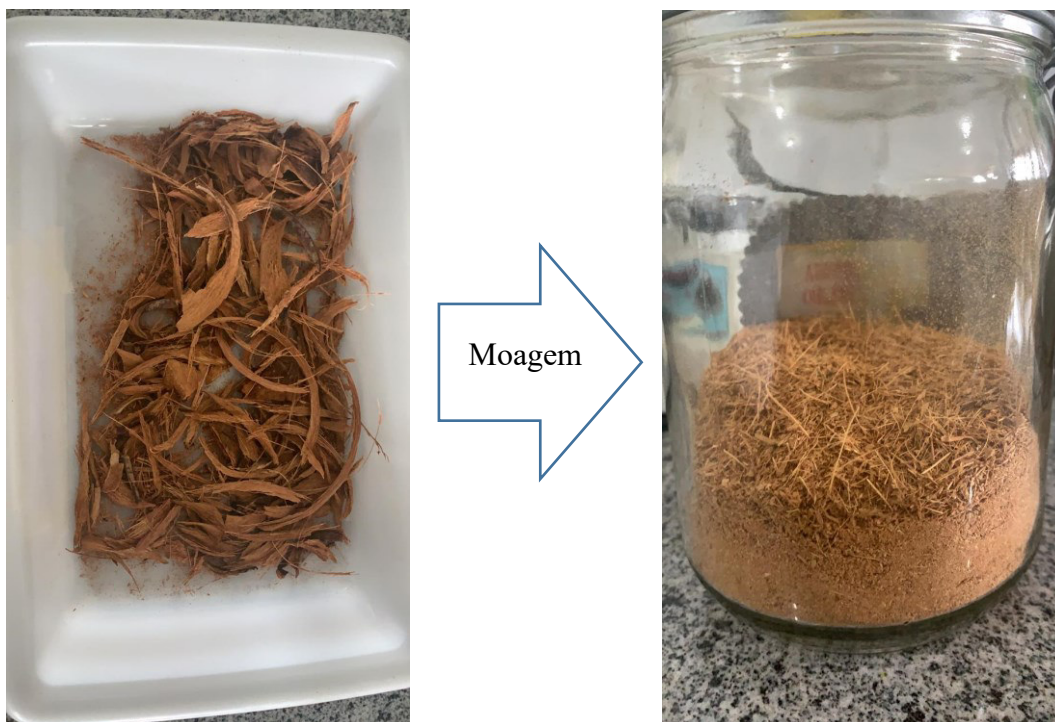
4.2 Preparação do sistema adsorvente

As fibras de coco foram extraídas do mesocarpo, parte espessa fibrosa do fruto que apresenta uma elasticidade superior a outras fibras vegetais. As fibras então foram levadas a uma estufa para serem secas. O processo de secagem se deu por 6 horas à temperatura de aproximadamente 60°C.

Após a secagem, as fibras foram levadas para serem trituradas, com a finalidade de se obter um estado em pó. O moinho de martelos utilizado foi o TECNAL modelo TE-330. A figura 3 representa as fibras antes e depois de serem moídas.

Figura 3 – Fibras de coco antes e depois de serem moídas

Fonte: Próprio autor(2019)



4.3 Preparação das soluções

4.3.1 SOLUÇÃO ESTOQUE DE FERRO

Três soluções estoque de ferro foram preparadas: de 3mg/L, de 5mg/L e de 7mg/L de Fe(II). Inicialmente, todas as impurezas das vidrarias utilizadas foram removidas por lavagem com ácido nítrico a 2%. Pesou-se as quantidades correspondentes de Ferro em uma balança analítica e então diluiu-se cada uma delas em 1 L de água destilada. Um agitador magnético foi usado para a mistura uniforme da solução.

4.3.2 SOLUÇÃO DE CLORIDADO DE HIDROXILAMINA A 10% (M/V)

Dissolveu-se cerca de 40g de hidroxilamina em 200ml de água deionizada. A solução foi transferida para um balão volumétrico e o volume foi completado com água deionizada, resultando em um total de 400ml de solução. A solução foi conservada em refrigeração.

4.3.3 SOLUÇÃO TAMPÃO DE ACETATO DE SÓDIO

Dissolveu-se 5g de acetato de sódio em cerca de 30ml de água deionizada. A solução foi transferida para um balão volumétrico e o volume foi completado com água deionizada, resultando em um total de 400ml de solução.

4.3.4 SOLUÇÃO DE 1,10 FENANTROLINA A 0,1%(M/V)

Dissolveu-se 0,25g de 1,10 fenantrolina monohidratada em 25ml de água deionizada sob agitação e aquecimento a 80°C. Feito isso, foram adicionadas 5 gotas de ácido clorídrico concentrado. A solução resultante foi transferida para um balão volumétrico e completado o volume com água deionizada, resultando em 250ml de solução. Após o preparo das soluções, adicionou-se nas soluções estoque de ferro as seguintes quantidades: para a solução de 5mg/L, adicionou-se 10mL de cloridrato de hidroxilamina, 100mL de acetato de sódio e 50mL de 1,10 fenantrolina; para a solução

de 3mg/L, adicionou-se 6mL de cloridrato de hidroxilamina, 60mL de acetato de sódio e 30mL de 1,10 fenantrolina; para a solução de 7mg/L, adicionou-se 14mL de cloridrato de hidroxilamina, 140mL de acetato de sódio e 70mL de 1,10 fenantrolina;

4.4 Curva de Calibração no Espectrofotômetro

A partir da solução estoque de ferro (5mg/L), foram preparadas amostras de diluídas nas seguintes concentrações (mg/L): 0.25, 0.5, 1.25, 2, 2.5, e 5, como mostrado na figura 4. Em cada uma delas foram adicionados 1mL da solução de hidroxilamina, 10mL de acetato de sódio e 10ml de fenantrolina. As leituras de absorbância foram feitas a 510nm, em triplicata.

Figura 4 - Diluições do meio sintético de metal pesado com 0,25, 0,50, 1,25, 2,0, 2,50 e 5 ppm (da esquerda para direita).



Fonte: Próprio autor (2019)

4.5 Experimentos de Cinética de Adsorção

Para os experimentos da cinética de adsorção, o adsorvente foi colocado em contato com a solução de Ferro, em uma velocidade de rotação de 100 rpm, variando os seguintes parâmetros:

- Concentração inicial de Fe(II): 3mg/L, 5mg/L e 7mg/L;
- Concentração de adsorvente: 50mg/100mL, 100mg/100mL, 150mg/100mL e 200mg/100mL;

- Retirando amostras de 15 em 15 minutos, por 150 minutos.

As análises de adsorção do metal foram verificadas através das medidas de absorvância das soluções. Para isso, foi utilizado um espectrofotômetro digital UV-VIS 190 a 1000nm, modelo WM51. As análises foram feitas em triplicata.

4.6 Caracterizações

4.6.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FT-IR)

Nesse estudo foram feitas análises utilizando-se a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier acoplada a um elemento de reflexão total atenuada (ATR), para verificar a composição química da amostra. Lopes *et al.* (2017) afirmam que cada molécula possui uma vibração característica, sendo possível identificá-la através do valor de energia de radiação infravermelho absorvida. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Spectrum One FT IR Thermo Scientific, Nicolet 6700, EUA (resolução 4 cm^{-1} , 100 varreduras) no modo ATR, em uma faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.6.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A fim de analisar como se comporta a degradação da massa em função da temperatura, realizou-se a análise termogravimétrica (TGA). Para esta análise, utilizou-se um TGA 7HT Perkin Elmer, de 25 a 1000°C a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em uma atmosfera de ar sintético.

4.6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para o estudo da morfologia das fibras de coco foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens das estruturas foram analisadas utilizando-se o MEV-FEG, JSM 6330F do Laboratório de Microscopia Eletrônica do laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/LNLS). As características do JSM 6330F usado no LME são:

- Canhão de elétrons com emissão por efeito de campo, trabalhando em baixa temperatura.
- Voltagem de aceleração de 0,1 a 25 kV.
- Detectores de elétrons secundários e retroespalhados.
- Resolução de 1,5 nm em 25 kV para elétrons secundários.
- Aquisição de imagem digital com 1280 X 1024 pixels de resolução.
- Porta-amostra motorizado em dois eixos (x, y) e na rotação.

Nas amostras analisadas a voltagem de aceleração aplicada foi de 10 kV. Para a análise no MEV-FEG de amostras, foi utilizado um porta-amostra de alumínio que serviu como suporte e permitiu obter melhor contraste entre as regiões analisadas.

4.7 Análises de regressão não linear (χ^2)

A função do Qui-Quadrado foi calculada, com o objetivo de observar a concordância dos dados experimentais com os teóricos. O software Microsoft Excel foi utilizado para determinação dos valores desta função.

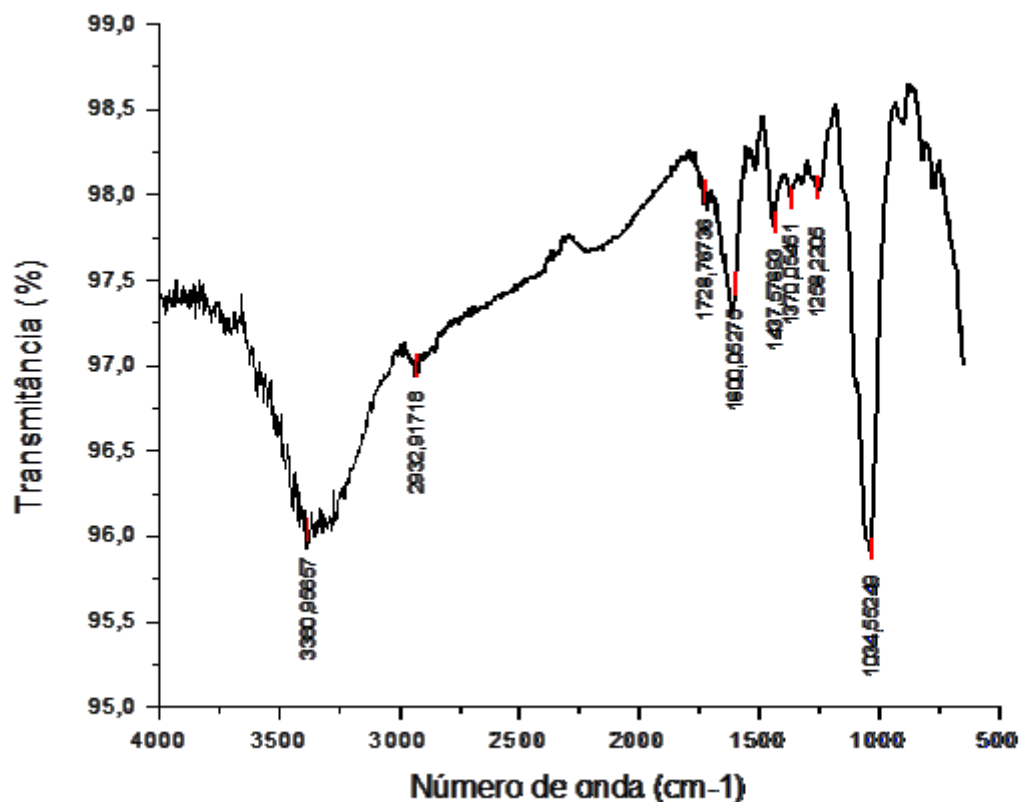
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações

5.1.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FT-IR)

A figura 5 mostra os resultados do FT-IR das fibras de coco e as diversas bandas referentes a estrutura química representada no espectro. A banda $\approx 3380 \text{ cm}^{-1}$ indica vibrações no grupo OH e ligações H (ESMERALDO *et al.*, 2010) referentes à lignina e polifenóis. A banda $\approx 2933 \text{ cm}^{-1}$ indica vibrações de ligações C-H (Csp_3 -H) próprias de ácidos carboxílicos de fenóis. A banda $\approx 1729 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a vibrações do grupo carbonila de ácidos carboxílicos aromáticos conjugados, e está de acordo com o estudo dos autores Ramirez *et al.* (2011), que desenvolveram biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibras de coco verde. O pico $\approx 1600 \text{ cm}^{-1}$ indica a existência de vibrações de ligação C-C conjugadas (de núcleo aromático) que estão relacionadas com estruturas fenólicas da lignina e também podem estar associadas com as vibrações OH fora do plano. O grupo de bandas próximo ao pico mais pronunciado, $\approx 1438 \text{ cm}^{-1}$, indica vibrações associadas com deformações angulares das ligações C=O e O-H, que correspondem a deformações axiais em ácidos carboxílicos presentes na lignina. A banda $\approx 1370 \text{ cm}^{-1}$ mostra vibrações das ligações hidrogênio O-H característica de compostos taninos e dímeros de ácidos carboxílicos presentes na lignina. O pico $\approx 1258 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao grande número de grupos carbonilas (C=O) típicos de arilos-O-CH₂ presentes nas ligninas das fibras de coco. Por fim, a banda $\approx 1034 \text{ cm}^{-1}$ sugere a deformação axial de ligações C-O de anel heterocíclicos presentes nos taninos condensados.

Figura 5 - Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier para fibras de coco

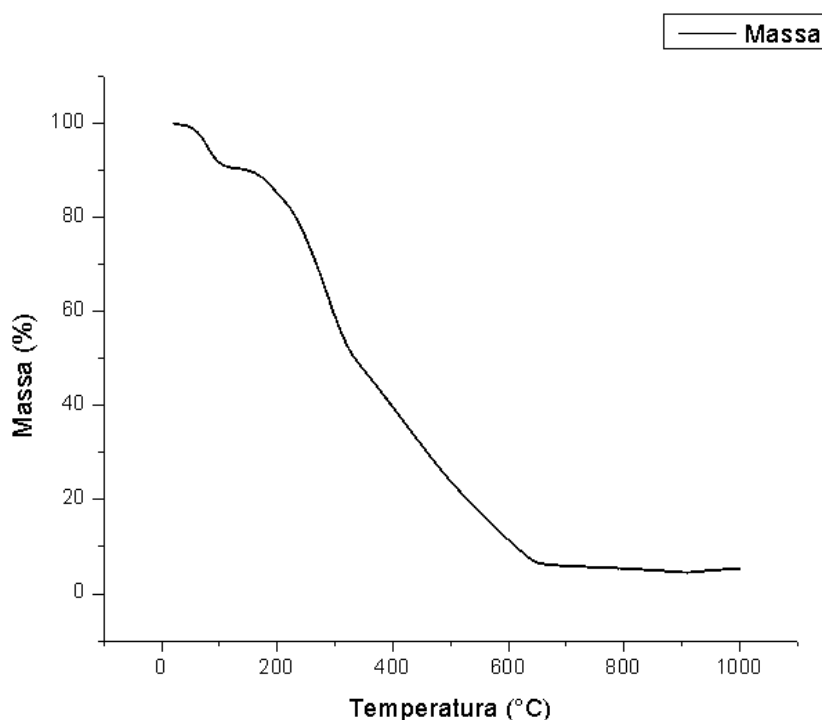


Fonte: Próprio autor (2019)

5.1.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A figura 6 abaixo representa a análise de decomposição térmica da amostra de fibras de coco em função da temperatura. Percebe-se que a amostra perde cerca de 10% de massa na faixa de 0-100 graus Celsius. A partir de 200 graus Celsius a decomposição se dá de forma mais violenta e evidente, de forma que, quando se chega a 600 graus Celsius, cerca de 90% da massa já tinha sido perdida.

Figura 6 - Análise Termogravimétrica da fibra de coco

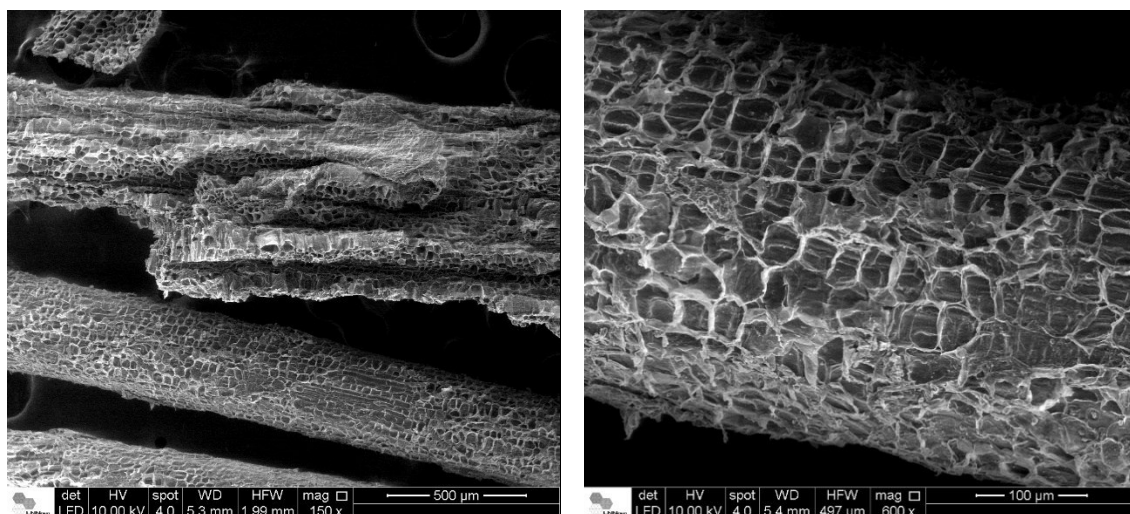


Fonte: Próprio autor (2019)

5.1.3 MICRISCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Figura 7 mostra a camada rugosa da fibra, provavelmente de ceras com baixo peso molecular (SANTOS *et al.* 2018). Esta rugosidade auxilia na remoção de compostos sólidos, favorecendo, portanto a adsorção. Pela análise da micrografia eletrônica foi possível estimar um valor aproximado dos diâmetros dos poros, que variaram entre 10 e 50 μ m. Segundo o modelo de Dollimore-Heal, estes poros são classificados como macroporos (>500 Å), e de acordo com a literatura, não possuem o tamanho ideal, classificado como microporos, onde a adsorção acontece de maneira mais intensa (RUTHVEN, 1984). Outra informação relevante, é que de acordo com Brunauer (1940), adsorventes com macroporos devem seguir a isoterma do tipo II, mostrada na Figura 2.

Figura 7 - Microscopia Eletrônica de Varredura das fibras de coco com uma aproximação de: (a) 150X e (b) 600X.



Fonte: Próprio autor (2019)

5.2 Estudo da adsorção

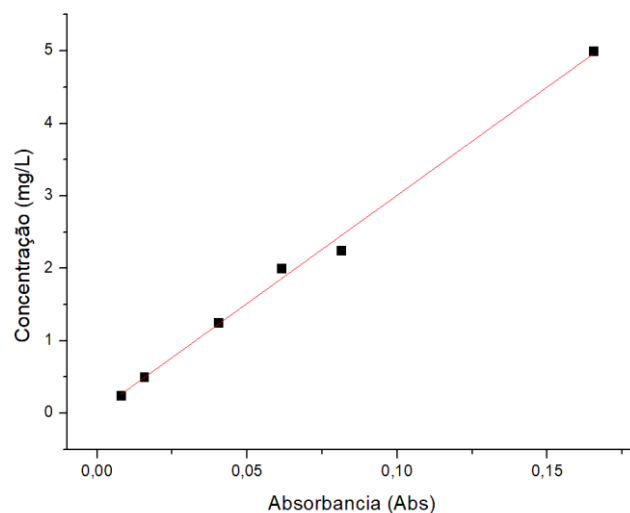
5.2.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO

A seguir são apresentados os valores de absorvância de cada amostra diluída, como apresentada na metodologia. A figura 8 representa a curva de calibração que determina a relação entre concentração e absorvância, apresentando um coeficiente de correlação R^2 de 0,99459, ajustando adequadamente os pontos experimentais determinados.

A equação 9 abaixo representa a relação da concentração (C) pela absorvância (Abs):

$$C = 29,8526 * Abs + 0,02413 \quad (9)$$

Figura 8 - Curva de calibração entre concentração e absorvância para solução de ferro.



Fonte: ROUMIÉ *et al.* (2019)

5.2.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A análise cinética e das isotermas de adsorção partiu do estudo prévio realizado, conforme o planejamento experimental fatorial 2^3 , descrito na Tabela 1, por Roumié *et al.*, 2019. No planejamento foi analisado a velocidade de agitação (rpm) da solução padrão (5mg/L) na presença do adsorvente, concentração de adsorvente (mg/mL) e tempo de contato (min). A concentração do metal nas soluções aquosas foi quantificada por espectrofotômetro (GREGG; SING, 1982) e a capacidade de adsorção q (mg/g) foi obtida da seguinte forma:

$$q = \left[\frac{(C_o - C_f)V}{m} \right] \quad (10)$$

A porcentagem de remoção foi calculada usando a seguinte equação:

$$\text{Metal Removido (\%)} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100 \quad (11)$$

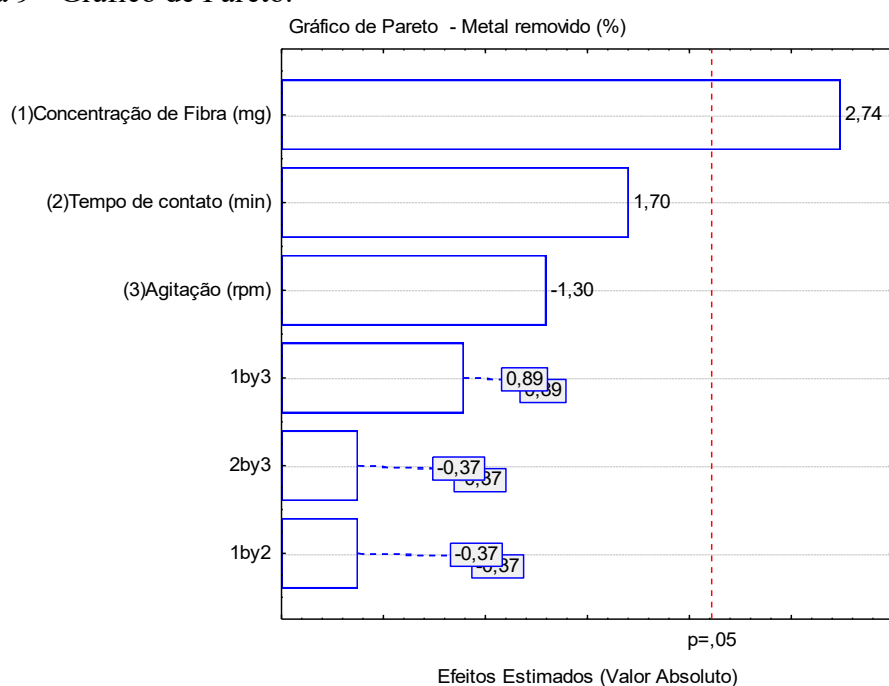
Tabela 1: Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial 2³ completo.

Variável	Nível (-1)	Nível (+1)
Tempo de contato (min)	20	120
Concetração de adsorvente (mg/mL)	2	4
Velocidade de agitação (rpm)	50	150

Fonte: ROUMIÉ *et al.* (2019)

Como resultados, para baixas concentrações de adsorvente (2mg/mL) em solução de Fe(II), a quantidade adsorvida chegou, em média, a 57,23%, relatando em alguns casos uma adsorção máxima de 67%. O aumento da quantidade de fibras para 4mg/mL para solução fez com que esta média chegasse a 62,01%, revelando que uma maior quantidade de adsorvente reflete em uma maior quantidade de metal adsorvido. A figura 9 mostra a análise estatística do gráfico de Pareto referente ao planejamento fatorial experimental 2³ proposto, com o objetivo de avaliar a significância estatística das variáveis nos resultados de adsorção. Pode-se perceber que, para uma significância de 95%, apenas a variação na concentração de adsorvente influenciou significativamente nos resultados. As variáveis tempo de contato e velocidade de agitação não possuem relevância estatística nos resultados, e como consequência, as combinações dois-a-dois entre os parâmetros também não apresentaram relevância.

Figura 9 - Gráfico de Pareto.

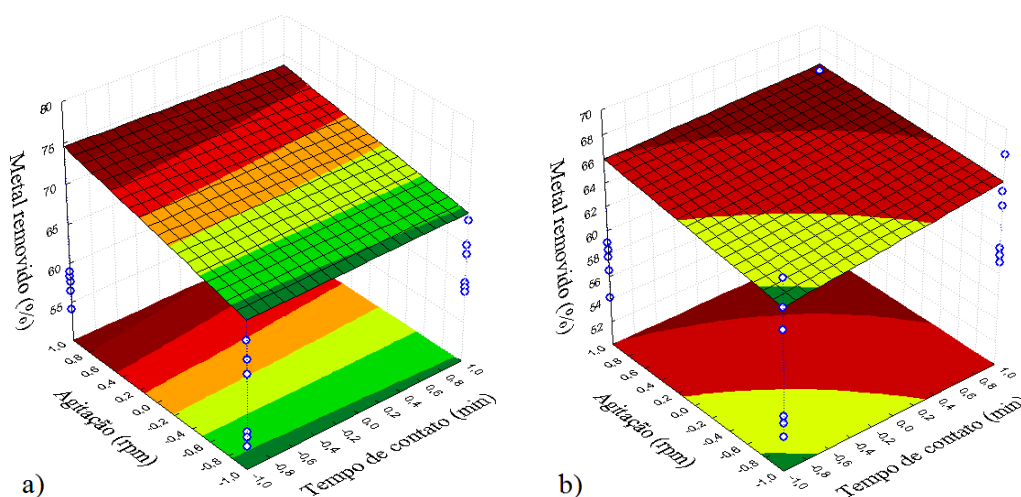


Fonte: ROUMIÉ *et al.* (2019)

A Figura 10 mostra os gráficos de superfície de resposta, para as diferentes concentrações de fibra, que indicam as melhores orientações experimentais para a otimização das propriedades de adsorção na solução. A superfície vermelha corresponde à combinação ideal entre duas variáveis que levam ao aumento de adsorção do metal.

Os gráficos nos mostram que, para a concentração de 2mg/mL, o tempo de contato apresentou uma influência muito baixa na remoção de metal da solução, enquanto que a velocidade de agitação influenciou de forma direta: aumentando a velocidade de agitação, aumentou-se a porcentagem de remoção. Já para as soluções com concentrações mais elevadas de adsorvente (4mg/mL), ambas as variáveis influenciaram: quanto maior o tempo de contato e maior a velocidade de agitação, maior será a quantidade removida de metal da solução.

Figura 10 - Superfície de resposta para as concentrações: (a) 2mg/mL e (b) 4mg/mL.



Fonte: ROUMIÉ *et al.* (2019)

Do estudo foram tiradas algumas conclusões a respeito das variáveis estudadas. Para a velocidade de agitação, foi percebido que velocidades moderadas são mais favoráveis, uma vez que velocidades altas diminuem a fronteira de espessura da camada do adsorvente, bem como sua resistência (ASLAN *et al.*, 2006). Portanto, para o estudo atual, a velocidade de agitação escolhida foi de 100rpm. Para o tempo de contato, não houve mudança significativa na faixa estudada, pois a literatura consultada constata que o tempo de equilíbrio da adsorção do ferro está entre 60 e 120 minutos (CARVALHO, 2005; DA SILVA *et al.* 2015). Já para a concentração inicial de metal, decidiu-se por expandir a faixa de estudo, para valores maiores e menores que a concentração estudada.

Namasivayam (2007) e da Silva *et al.* (2018) estudaram a remoção de Cromo e Chumbo, respectivamente. Em ambos os estudos os autores avaliaram soluções com diferentes concentrações iniciais dos metais, e concluíram que esta variável afeta o processo de adsorção.

5.2.3 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO, CONCENTRAÇÃO DE FIBRAS E CONCENTRAÇÃO INICIAL DE FE(II).

Pela análise das figuras 11, 12 e 13, pode-se observar que a remoção do metal na solução aumentou com o aumento do tempo de contato (respeitando o equilíbrio do processo), concentrações intermediárias de fibras de coco (100mg/100mL) e concentrações mais baixas de ferro (3mg/L). Observou-se que o tempo de equilíbrio foi dependente tanto da concentração inicial de fibras quanto da concentração inicial do metal. Em média, o equilíbrio foi atingido aos 75min, 90min e 115min para as amostras com 7mg/L, 5mg/L e 3mg/L, respectivamente. A maior porcentagem de remoção (93%) ocorreu com a combinação de 3mg/L de Ferro e 100mg/100mL de fibra,

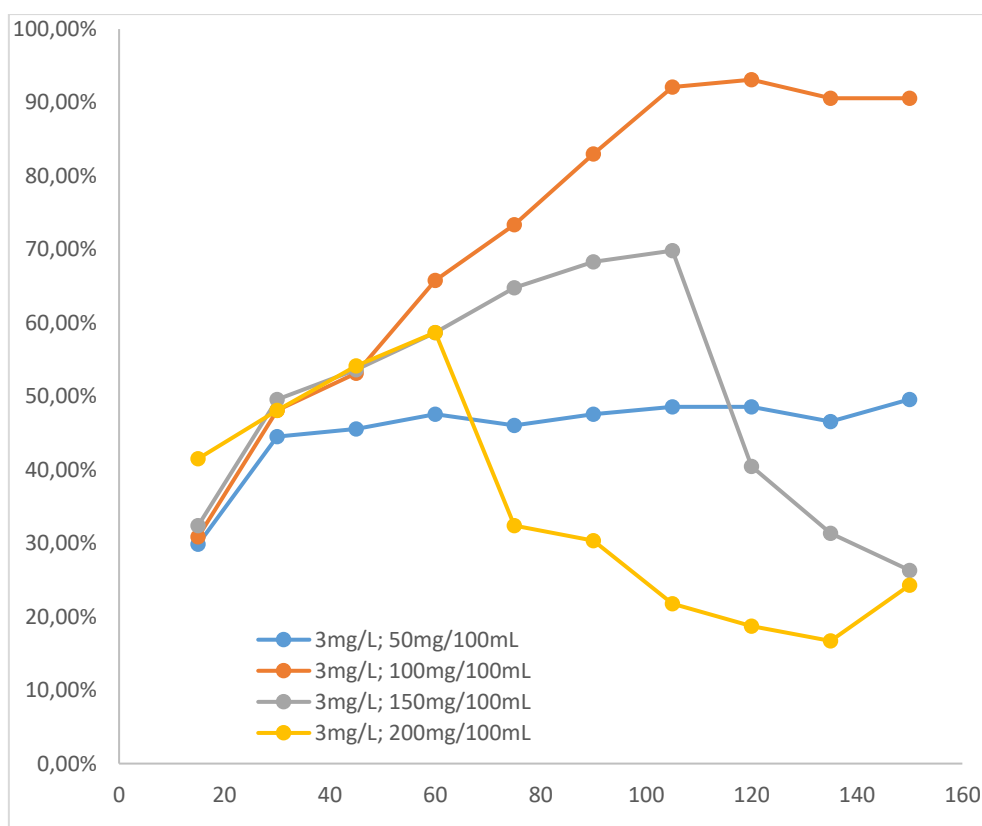
A literatura consultada (PERIC *et al.*, 2004; MOREIRA, 2010) concorda com o fato de se utilizar um tempo coerente para que o processo em estudo entre em equilíbrio. No caso de Peric *et al.* (2004), o esquema experimental ficou em agitação constante por um período de 72 horas. Moreira (2010) avaliou a adsorção para os intervalos de 10, 30 e 60 minutos, não havendo diferença expressiva entre os resultados de 30 e 60 minutos, concluindo então que o equilíbrio estava perto de ser atingido na faixa dos 30 minutos. De uma forma geral, a taxa de adsorção aumenta com o tempo, sendo excessivamente lenta após ter atingido o equilíbrio.

Ermekyapar *et al.* (2012) avaliaram a remoção de chumbo, utilizando biomassa de líquens em diferentes concentrações, e verificaram neste estudo, que a adsorção aumenta com o aumento da concentração de adsorvente (chegando a valores de adsorção maiores que 80%), não estando completamente de acordo com os resultados obtidos, uma vez que um aumento significativo da concentração de fibras prejudicou as leituras de concentração. Teoricamente, quanto maior a quantidade de adsorvente, maior será a taxa de remoção do metal (RUTHVEN, 1984). Porém, no estudo foi observado que o aumento da concentração de fibras de coco implicou em uma coloração amarelada das soluções, que pode ter sido originada por reações indesejáveis ou simples transferência de cor pelo

próprio adsorvente. Além disso, o método de determinação da concentração de ferro é baseado em princípios ópticos (espectrofotômetro), de forma que qualquer mudança de cor pode influenciar. Namasivayam (2007), concluiu que a adsorção de Cromo (VI) por casca de coco resultou, dentre outras coisas, a redução do íon para Cromo (III). Tal fato evidencia que o adsorvente tem capacidade de provocar reações químicas indesejáveis, que influenciarão na leitura correta da absorvância. O aumento da concentração de fibras potencializa essa possibilidade.

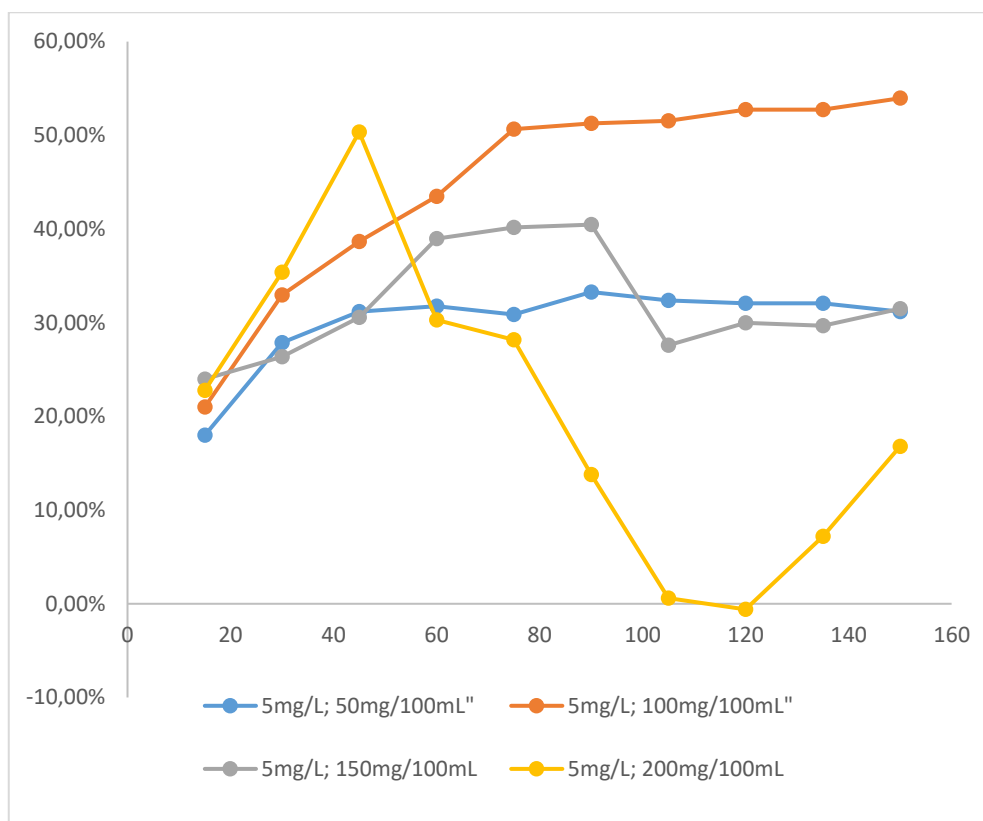
Em relação à concentração inicial de metal, os resultados estão em total concordância com a literatura consultada. Carvalho (2005) avaliou, dentre outros processos, a adsorção do ferro com mesocarpo do coco tratado com albumina e concluiu que baixas concentrações iniciais do metal contribuem para uma maior taxa de adsorção, pois há uma maior taxa de sítios ativos disponíveis por átomos do metal.

Figura 11 - Remoção de metal em função do tempo, para concentração inicial de Ferro de 3mg/L e diferentes concentrações de fibras de coco.



Fonte: Próprio autor (2019)

Figura 12 - Remoção de metal em função do tempo, para concentração inicial de Ferro de 5mg/L e diferentes concentrações de fibras de coco.



Fonte: Próprio autor (2019)

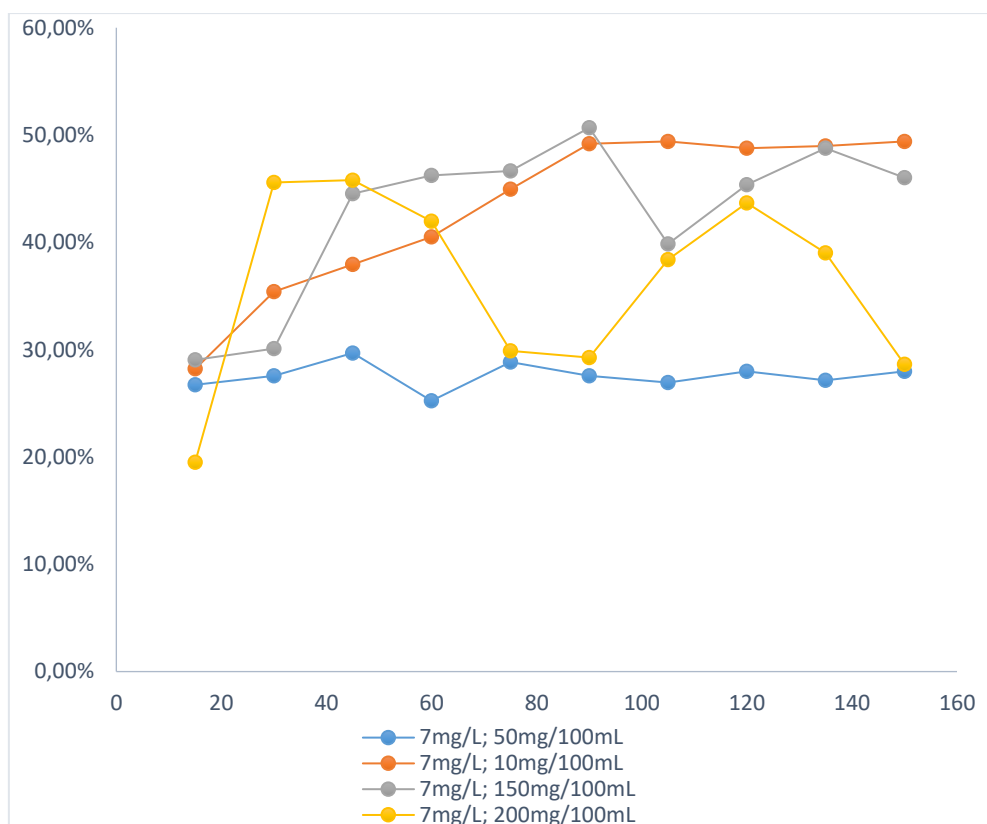
5.3 Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção foi avaliada para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich. Para todos os modelos cinéticos, os ensaios que continham 2mg/mL de fibra foram os que apresentaram melhores resultados e melhores ajustes. Por esse motivo, a Tabela 2 apresenta os valores referentes à essa condição, por se tratarem de dados com maior confiabilidade.

5.3.1 MODELO CINÉTICO PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

Os valores de q_e e k_1 da equação (6) foram encontrados plotando o gráfico de $\log(q_e - q)$ vs t . A figura 14 abaixo representa a plotagem para o modelo de pseudo-primeira ordem para as concentrações de fibras de 0,5mg/mL, 1,0mg/mL, 1,5mg/mL e 2mg/mL. Os valores das constantes se encontram na Tabela 2.

Figura 13 - Remoção de metal em função do tempo, para concentração inicial de Ferro de 7mg/L e diferentes concentrações de fibras de coco.



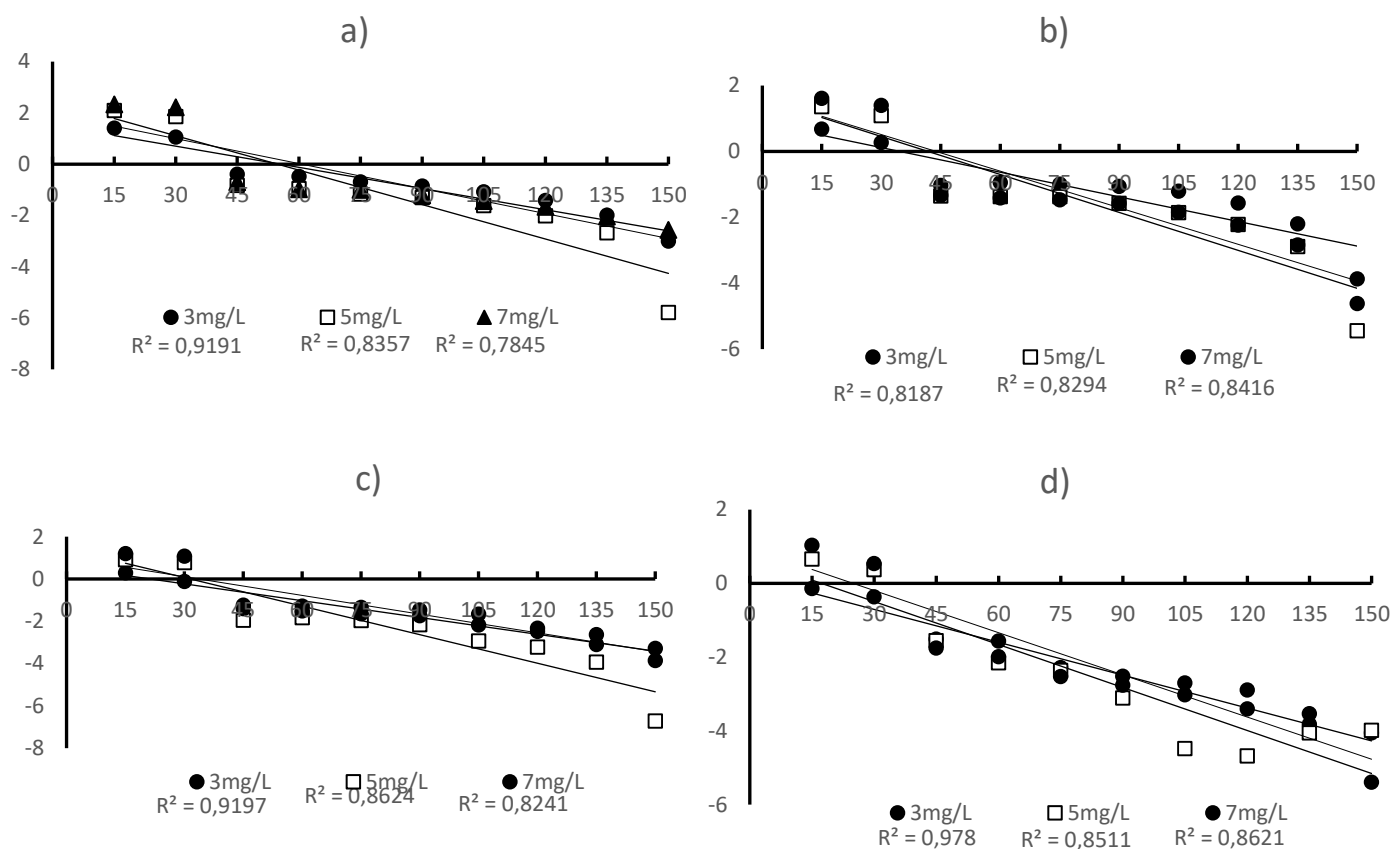
Fonte: Próprio autor (2019)

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) sugerem que o processo não se comporta como uma função de primeira ordem. Os maiores coeficientes ocorreram com os ensaios contendo 3mg/L de ferro, sugerindo um melhor ajuste para esse parâmetro.

Na Tabela 2 é possível perceber, também, que os valores encontrados para q_e através do modelo pseudo-primeira ordem não correspondem aos valores teóricos calculados. Tal fato evidencia, portanto, o não ajuste do sistema para este modelo. A literatura consultada está de acordo com os resultados obtidos, uma vez que Namasivayam (2007) e da Silva *et. al* (2018) estudaram a adsorção com casca de coco de Cromo e Chumbo, respectivamente, e ambos concluíram que o modelo de pseudo-segunda ordem possui melhor ajuste, pois o adsorvente, apesar de se tratar de um componente orgânico, tende a favorecer a troca de elétrons, determinando a quimiossorção como etapa limitante do processo (HO;MCKAY,1997).

Figura 14 - Modelo pseudo-primeira ordem para diferentes concentrações de fibras:

a) 0,5mg/mL, b) 1,0mg/mL, c) 1,5mg/mL, d) 2mg/mL



Fonte: Próprio Autor (2019)

5.3.2 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

As constantes k_2 e q_e calculados para o modelo de pseudo-segunda ordem foram obtidos através da plotagem do gráfico de t/q vs t . A Figura 15 representa os gráficos para cada concentração inicial de fibra. Percebe-se que os coeficientes de correlação são maiores se comparados com o modelo de pseudo-primeira ordem. Portanto, é dito que a adsorção do Fe(II) com fibras de coco se ajusta melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. Porém, é possível notar que, embora os dados tenham se ajustado melhor para este modelo, os valores experimentais de q_e também não coincidiram com os valores teóricos. Tal fato sugere que o processo de adsorção deste metal se comporte como um modelo ainda não avaliado e necessita de um estudo mais aprofundado.

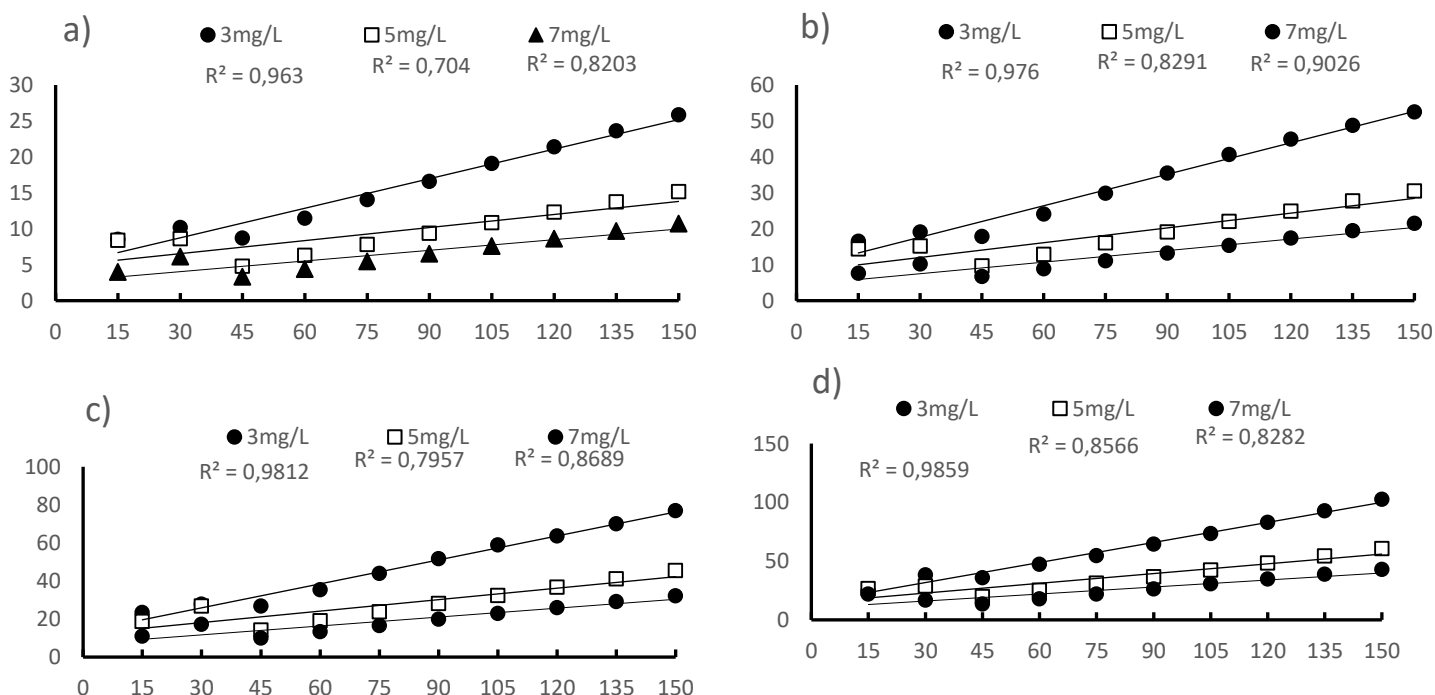
Os resultados para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são parecidos. Estes resultados estão de acordo com da Silva *et al.* (2015), que

estudou a remoção de Fe(III) com carvão de casca de coco. A diferença é que nesse estudo o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou melhor ao sistema, indicando que, neste caso, a adsorção física prevalece em relação à quimiossorção (HO;MCKAY,1997). O estado físico do adsorvente (casca de coco e fibra de coco) pode ter sido um fator relevante no ajuste em relação aos modelos estudados.

Em ambos os modelos, os valores da capacidade de adsorção da fibra de coco ficaram baixos, se comparados com literaturas que utilizaram o mesmo adsorvente (DA SILVA *et al.*, 2018; CARVALHO, 2005). Em todos esses estudos, o adsorvente passou por um tratamento prévio, com o objetivo de reduzir o teor de tanino, composto este que dificulta a adsorção, pois diminui a troca de elétrons em solução. Carvalho (2005) utilizou a albumina presente no ovo, da Silva *et al.* (2018) utilizaram o formaldeído polimerizado. Da Silva *et al.* (2015), por outro lado, decidiram fazer carvão vegetal a partir da fibra de coco, aumentando seu potencial de adsorção. Todos os estudos concluíram que o adsorvente fibra de coco possui uma capacidade de adsorção maior quando é tratada previamente.

Figura 15 - Modelo pseudo-segunda ordem para diferentes concentrações de fibras:

a) 0,5mg/mL, b) 1,0mg/mL, c) 1,5mg/mL, d) 2mg/mL



Fonte: Próprio autor (2019)

Tabela 2: Comparação entre os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, com diferentes concentrações iniciais de Fe(II)

Parâmetro	Modelo pseudo-primeira ordem				Modelo pseudo-segunda ordem			
	q_e (exp) (mg.g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	q_e (calc.) (mg.g ⁻¹)	R ²	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (calc.) (mg.g ⁻¹)	R ²	
Conc. Inicial de Ferro(mg.L ⁻¹) ^a								
3,00	1.46	0.0684	1.203	0.978	0.022	1.76	0.986	
5,00	2.48	0.0895	1.95	0.851	0.0053	3.61	0.857	
7,00	3.50	0.0878	2.59	0.862	0.0039	5.03	0.828	

^a- Condições: 25°C; concentração de adsorvente: 200mg/100mL

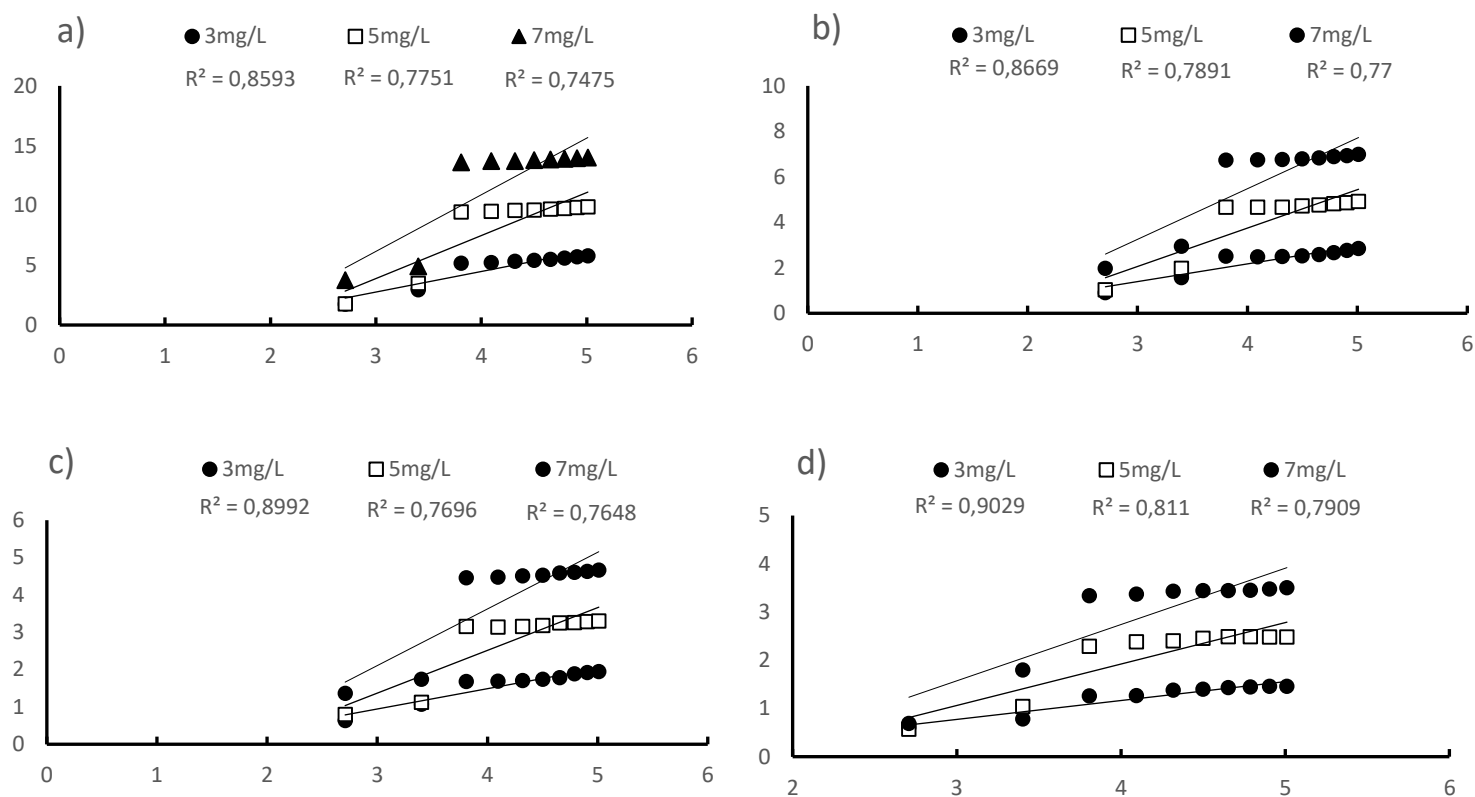
Fonte: Próprio autor (2019)

5.3.3 MODELO DE ELOVICH

Para este modelo, as constantes foram obtidas pela plotagem de q vs $\ln t$. A figura 16 representa os gráficos obtidos destas plotagens para as diferentes concentrações de adsorvente. Os baixos valores de R² sugerem que o processo de adsorção do Fe(II) com fibras de coco não se ajustam ao modelo de Elovich. Isto sugere que o adsorvente possui uma superfície homogênea. Tal resultado não está de acordo com a literatura consultada (DA SILVA *et al.*, 2015), que concluiu que a casca de coco possui um bom ajuste ao modelo de Elovich, revelando uma superfície heterogênea. O tratamento prévio utilizado pelo autor (confeção de carvão vegetal a parti da fibra de coco), pode ter contribuído para o ajuste. Tal fato também ocorre com da Silva *et al.* (2018), que utiliza a fibra de coco tratada com formaldeído polimerizado. Logo, o adsorvente em sua forma natural não possui superfície de adsorção heterogênea.

Figura 16 - Modelo de Elovich para diferentes concentrações de fibras:

a) 0,5mg/mL, b) 1,0mg/mL, c) 1,5mg/mL, d) 2mg/mL

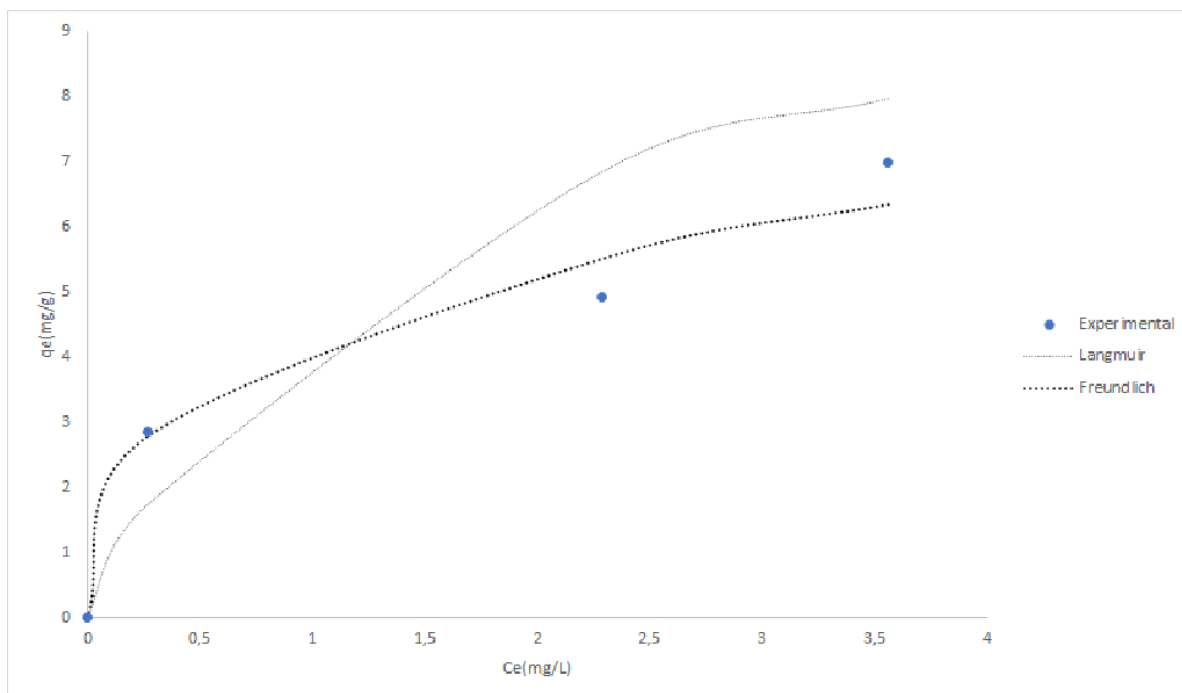


Fonte: Próprio autor (2019)

5.4 Isotermas de adsorção

A Figura 17 apresenta o ajuste dos dados experimentais para as curvas das isotermas de Langmuir e Freundlich, para uma concentração de adsorvente de 100mg/100mL. Para a isoterma de Langmuir, o coeficiente de correlação foi de 0.915 e para a de Freundlich, o coeficiente foi de 0.945. Estes resultados indicam que a adsorção possui bom ajuste para ambos os modelos, sendo melhor ajustado, porém, para o de Freundlich. Da Silva *et al.* (2015) e da Silva *et al.* (2018) também determinaram bons ajustes para ambos os modelos, utilizando a casca de coco como adsorvente. Além disso, o melhor ajuste com o modelo de Freundlich sugere que tal processo de adsorção não se dá apenas na monocamada.

Figura 17 - Comparação entre as isotermas de Langmuir e Freundlich em relação ao procedimento experimental



Fonte: Próprio autor (2019)

Para o modelo de Langmuir, as constantes q_m e K da equação (1) foram 11,28 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,675 mg^{-1} , respectivamente. Já para o modelo de Freundlich, o valor das constantes k e n da equação (3) corresponderam a 4,24 e 3,13, respectivamente. Os valores estão dentro da faixa encontrada na literatura (DA SILVA *et al.*, 2015). Além disso, o fato de n estar entre 1 e 10, isso indica que a adsorção é favorável. A diferença entre os modelos é que Freundlich sugere uma queda na energia de adsorção conforme o soluto vai cobrindo a superfície do adsorvente. Adsorventes com superfícies heterogêneas tendem a se ajustar melhor a este modelo (BOHN *et al.* 1979).

5.5 Análise de regressão não linear

A função Qui-Quadrado foi analisada para cada um dos modelos e cada uma das concentrações iniciais de Fe(II). A tabela 3 representa estes valores. É possível perceber que os valores de χ^2 são muito próximos, indicando uma diferença pequena entre os valores experimentais e os valores teóricos.

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os menores valores para a função, confirmando seu melhor ajuste entre os dados teóricos e experimentais. Da Silva *et al.*

(2015) chegou a valores maiores da função qui-quadrado, sugerindo uma maior disparidade entre os valores. Porém, o mesmo chegou a conclusão de que o modelo com menor fator era também o que melhor se ajustava (pseudo-segunda ordem).

Tabela 3: Análise de regressão não linear para os modelos cinéticos avaliados

Modelo	pseudo-	3mg/L	5mg/L	7mg/L
primeira ordem				
q_e		1.203	1.96	2.587
k_1		0.0684	0.0895	0.0878
χ^2		0,379	1,831	3,197
Modelo	pseudo-			
segunda ordem				
q_e		1,758797	3,61752	5,03346
k_2		0,02201	0,005268	0,003919
χ^2		0,054	0,535	0,844
Modelo de Elovich				
α		0,140232	0,147211	0,223703
β		2,552861	1,164132	0,856917
χ^2		0,088	0,652	0,959

6 CONCLUSÃO

A utilização de biossorventes como solução para o tratamento de efluentes cresce cada vez mais e os resultados do presente trabalho confirmam sua relevância. O estudo cinético e de equilíbrio tornam-se essenciais para desenvolvimento de sistemas de adsorção e aplicação corretas de adsorvente em cada situação. O sistema de adsorção de ferro por fibras de coco se mostrou favorável, principalmente com concentração inicial do metal de 3mg/L. Uma combinação entre essa concentração de ferro, com 1mg/mL de fibras de coco, chegou a remover mais de 90% do metal da solução.

O estudo cinético revelou um melhor ajuste do sistema ao modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficiente de correlação máximo de 0,984. Este fato evidencia o favorecimento da quimiossorção no processo.

O estudo de equilíbrio resultou em melhores ajustes para o modelo de Freundlich, que assume superfícies heterogêneas de adsorção e um declínio na energia de adsorção conforme a superfície vai sendo coberta por soluto. O coeficiente de correlação foi de 0,944 e o valor de n foi de 3,13, indicando adsorção favorável.

REFERÊNCIAS

ABREU, C.A.M.; LIMA FILHO, N. **Adsorção**. Publ. Departamento de Engenharia Química da UFPE, 1999

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. **Moisture sorption isotherm characteristics of food products: a review**. Trans IChemE, Porto, v. 80, p. 118-128, 2002.

AL-RASHDI, B.; SOMERFIELD, C.; HILAL, N. **Heavy metals removal using adsorption and nanofiltration techniques**. Sep. Purif. Rev, v.40, p. 209–259, 2011.

ASLAN, A. et al. **Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of ladonia rangiformis**. Turkey: Department of Environmental Engineering, Atatürk University, 2006

AWUAL, M.R.; ISMAEL, M.; YAITA, T.; SAFTY, S.A.E.; SHIWAKU, H.; OKAMOTO, Y.; SUZUKI, S. **Trace copper(II) ions detection and removal from water using novel ligand modified composite adsorbent**. Chemical Engineering Journal, v. 222, p. 67–76, 2013.

BAILEY, S.E.; OLIN, T.J.; BRICKA, R.M. and ADRIAN, D.D. **A review of potentially low costs sorbents for heavy metals**. *Water Research*, 1999, vol. 33, no. 11, p. 2469-2479.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA, J. A.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. **Water activity in foods: fundamentals and applications**. Ames: Blackwell Publishing Profesional, 2007. -438 p.

BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., MARTIN, G., 1984. **Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites**. *Water Res.* 18, 1501–1507.

BLEDZKI, A. K.; MAMUN, A. A.; VOLK, J. **Barley husk and coconut shell reinforced polypropylene composites: The effect of fibre physical, chemical and surface properties**. *Composites Science and Technology*, v. 70, p. 840-846, 2010.

BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. **Soil chemistry**. New York : Wiley-Interscience, 1979

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TROLLER, E. **On the theory of van der waals adsorption of gases**. Journal of the American Chemical Society, Utah, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CARVALHO, Marilda Nascimento; **Avaliação do processo de remoção de ferro em água de origem subterrânea por adsorção com materiais naturais**. 2005. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

CASTRO R. S. D.; CAETANO, L.; FERREIRA, G.; PADILHA, P.M.; SAEKI, M.J.; ZARA, L.F.; U. MARTINES, M-U.; CASTRO, G. R. **Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Pre-concentration of Metal Ions with a Fruit Waste**. Ind. Eng. Chem. Res. vol. 50, p. 3446–3451, 2011.

CHEUNG, C.W., PORTER, J.E., MCKAY, G., 2000. **Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char**. Sep. Purif. Technol. 19, 55–64.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**, Ed. Moderna, Ed. Univ. S. Paulo, S. Paulo (1981)

COLACIOPPO, Sérgio; **Higiene e Toxicologia Ocupacional – Metais Pesados**; Universidade de São Paulo; Brasil; 2001;

COONEY, D. O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Florida: CRC Press, 1999.

CRINI, G. **Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment**. Progress in Polymer Science, v. 30, p. 38-70, 2005.

DA SILVA, Raquel Talita Seisdedos et al . **Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro , v. 20, n. 4, p. 653-663, Dec. 2015 Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522015000400653&lng=en&nrm=iso>.

DA SILVA, J. E.; RODRIGUES, F. I. L.; PACÍFICO, S. N.; SANTIAGO, L. F.; MUNIZ, C. R.; SARAIVA, G.D.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA NETO, V. **O. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético** Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (5), no prelo. Data de publicação na Web: 5 de novembro de 2018

ESMERALDO, M. A.; Barreto, A. C. H.; Freitas, J. E. B.; Fechine, P. B. A.; Sombra, A. S. B.; Corradini, E.; Mele, G. Maffezzoli, A.; Mazzeto, S. E. **Dwarf-green coconut fibers: a versatile natural renewable raw bioresource**. Treatment, Morphology and Physicochemical Properties, v.5, p.2478-2501, 2010.

EKMEKYAPAR, F.; ASLAN, A.; BAYHAN, Y.K.; ÇAKICI, A. **Biosorption of copper(II) by nonliving lichen biomass of Cladonia rangiformis**, J. Hazard. Mater. vol. 137, p. 293–298, 2006.

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, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FREUNDLICH, H.M.F., 1906. **Über die adsorption in losungen**. Z. Phys. Chem. 57A, 385–470.

FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review**. J. Environ. Manage, vol. 92, p. 407–418, 2011.

GARBADO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e sua dispersão no mar**. PPGQ, UFRN, Natal/RN, 2007.

GIMBERT, F.; VIJVER, M. G.; COEURDASSIER, M.; SCHEIFLER, R.; PEIJNENBURG, W. J. G. M.; BADOT, P.-M.; VAUFLEURY, A. **How Subcellular Partitioning Can Help to Understand Heavy Metal Accumulation and Elimination Kinetics in Snails**. *Environmental Toxicology & Chemistry*, vol. 27, p. 1284-1292, 2008.

GONZALES, M. H.; Araujo, G. C. L.; Pelizaro, C. B.; Menezes, E. A.; Lemos, S. G.; Souza, G. B.; Nogueira, A. R. A. **Coconut Coir as Biosorbent for Cr(VI) Removal from Laboratory wastewater**. J. Hazard. Mater. 2008, 159, 252

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. [S.l.]: Academic Press, 1982. p. 40-48.

GURGEL, L. V. A.; Gil, L. F. **Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from Aqueous Single Metal Solutions by Succinylated Twice Mercerized Sugarcane Bagasse Functionalized with Triethylenetetramine**. *Water Res.* 2009, 43, 4479.

HO, Y. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, v. 15, n. 1, p. 81-86, 2006.

HO, Y. S.; MCKAY, G.; *Process Biochem.* 1999, 34, 451.

HO, Y. S.; MAKAY, G. **Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat.** *Chemical Engineering Journal* 1997,

HOMEM, E. M.; **Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fixo Fluidizado.** Dissertação de Mestrado FEQ / UNICAMP, Campinas – SP, 2001.

HON, DN-S. in **Chemical modification of cellulose**; Hon, DN-S., Ed.; Marcel Dekker: New York, Basel, Hong Kong, 1996

JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTOM, B.; MEFFERT, H. F. T.; SPIESS, W. E. L.; VOS, G. **Physical properties methods of foods.** 2 ed. London: Applied Science Publishers, 1987. -564 p

LIMA, A. C. A. **Adsorção de ânions presente em efluente usando pó da casca de coco verde modificado.** 2009.

LOPES, I. A.; SANTOS JR J.; DA SILVA D. C.; DA SILVA L. J. S.; BARROS A. K.; VILLA-VÉLEZ H. A.; SANTANA A. A.; **“Characterization of Pectin Biofilms with the Addition of Babassu Mesocarp and Whey Protein Concentrate”.** *American Journal of Materials Science*, p. 64-70, v. 7, n. 3, 2017.

LUI, C.; BAI, R.; LY Q.S. **Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms.** *Water Res.* vol. 42, p. 1511–1522, 2008.

Malik, P.K. **Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow.** *Dyes and Pigments* 2003, 3, 56.

MAZUCHELLI, J.; ACHCAR, J. A. **Algumas considerações em regressão não linear.** *Acta Scientiarum*, Maringá, v. 24, n. 6, p. 1761-1770, 2002.

MOBASHERPOUR, I.; SALAHI, E.; EBRAHIMI, M. **Removal of divalent nickel cations from aqueous solution by multi-walled carbon nano tubes: equilibrium and kinetic processes.** Res. Chem. Intermed. vol. 38, p. 2205–2222, 2012.

MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia.** 2010

NAMASIVAYAM, C.; SURESHKUMAR, M.V. **Removal of chromium (VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent** Bioresour. Technol., 99 (2007), pp. 2218-2225

OGP, **The International Association of Oil & Gas Producers. Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment.** Report 364. February, 2005, 36p.

PERIC, J.; TRGO, M.; MEDVIDOVIC, N.V. **Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite-a comparison of adsorption isotherms,** Water Res. vol. 38, p. 1893–1899, 2004.

RAMÍREZ, M. G. L. R. **Desenvolvimento de biocompósitos de amido termoplástico reforçados por fibra de coco verde.** Curitiba: UFPR 2011. 148. Tese Doutorado

RIZVI, S. S. H. **Thermodynamic Properties of Foods in Dehydration.** In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K. eds. Engineering Properties of Foods. 3 ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. 1-88 p

ROE U. **Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in North Sea.** Chemosphere, vol. 39, p. 2593-2606, 1999.

ROUMIÉ, João Pedro Rizzi; DANTAS, Gabriel; COELHO, Paulo Henrique da Silva Leite; VILLA-VELEZ, Harvey Alexander. **Estudo de um sistema de adsorção de metais pesados por filtros de fibra de coco.** In: xxxix congresso brasileiro de sistemas particulados ENEMP 2019, 2019, Belém. Anais eletrônicos... Campinas, GALOÁ, 2019. Disponível em: <<https://proceedings.science/enemp-2019/papers/estudo-de-um-sistema-de-adsorcao-de-metais-pesados-por-filtros-de-fibra-de-coco>>

RUDZINSK, W.; EVERETT. D. H.; **Adsorption of gases on heterogeneous surfaces,** Academic Press: London, 1992.

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

SANTOS, I. C. DE A.; MONTEIRO, L. P. C.; MAINIER, F. B. **Tratamento de efluentes aquosos contendo cádmio, chumbo e cobre, a partir da técnica de eletrodeposição**. Augustus 2015, 12, 40.

SHEK TH, MA A, LEE VKC, MCKAY G (2009) **Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin**. Chem Eng J 146:63–70.

TOLEDO, B. I. *et al.* **Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry**. Environmental Science Technology, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005.

VAGHETTI, J.C.P.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; BRASIL, J.L.; CUNHA, B.M.; SIMON, N.M.; CARDOSO, N.F.; NOREÑA, C.P.Z. (2008) **Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution - Kinetics and equilibrium study**. Biochemical Engineering Journal , v. 42, p. 67-76

WANG, S. A.; LI, H. A.; XIE, S. B.; LIU, S. B.; XU, L. B. **Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment**. Chemosphere, v. 65, p. 82-87, 2006.

WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. (2001) **Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan**. Water Research v. 35, p. 613-618.

YOKEI, RA; **The Speciation of Metals in Mammals Influences their Toxicokinetics and Toxicodynamics and Therefore Human Health Risk Assessment**. Journal of Toxicology and Environmental Health-Part B-Critical Reviews. vol. 9, p. 63-85, 2006.