



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

FERNANDA PAIVA FRANGUELLI

**POTENCIAL E CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE POR
FIBRA DE COCO *in natura* (*Cocos nucifera*)**

**POTENTIAL AND ADSORPTION KINETICS OF HEXAVALENT CHROMIUM
BY RAW COCONUT FIBER (*Cocos nucifera*)**

CAMPINAS - SP

2018

FERNANDA PAIVA FRANGUELLI

**POTENCIAL E CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE CROMO HEXAVALENTE POR
FIBRA DE COCO *in natura* (*Cocos nucifera*)**

**POTENTIAL AND ADSORPTION KINETICS OF HEXAVALENT CHROMIUM
BY RAW COCONUT FIBER (*Cocos nucifera*)**

*Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção
do título de Mestra em Engenharia Química*

Orientadora: PROF^a. DR^a. KATIA TANNOUS

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA FERNANDA
PAIVA FRANGUELLI, E ORIENTADA PELA PROFA.
DRA. KATIA TANNOUS

CAMPINAS - SP

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 133856/2017-8; CAPES, PROEX 0566/2017

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla – CRB 8/8129

F851p Franguelli, Fernanda Paiva, 1991-
Potencial e cinética de adsorção de cromo hexavalente por fibra de coco *in natura* (*Cocos nucifera*) / Fernanda Paiva Franguelli. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Katia Tannous.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Cinética. 3. Isotermas. 4. Biomassa. 5. Tratamento de efluentes. I. Tannous, Katia, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Potential and adsorption kinetics of hexavalent chromium by raw coconut fiber (*Cocos nucifera*)

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Kinetic

Isotherms

Biomass

Wastewater treatment

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Katia Tannous [Orientador]

José Roberto Guimarães

Romeu Cantusio Neto

Data da defesa: 31-07-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Fernanda Paiva Franguelli e aprovada em 31 de Julho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Katia Tannous

Prof. Dr. José Roberto Guimarães

Prof. Dr. Romeu Cantusio Neto

A ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus por ter me permitido chegar até esta etapa.

Agradeço à minha família, pelo apoio e incentivo nas horas difíceis, o que permitiu que eu alcançasse todas as minhas conquistas. Em especial, aos meus pais Lauro e Walkíria, e aos meus avós que sempre acreditaram em mim, e sempre foram companheiros em todos os momentos.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Katia Tannous, pela disponibilidade e orientação durante as etapas deste trabalho.

A todos os meus amigos do Laboratório de Tecnologia de Partículas e Processos Multifásicos (LAPROM), pela companhia, conselhos e momentos de descontração.

À equipe do LRAC, à Prof^a. Dr^a Meuris Gurgel Carlos da Silva e aos alunos Thiago e Nilza, do Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA), pela ajuda com as análises de BET da biomassa.

À Carolina Cione Coppi e a QuimiQuali Laboratório de análise de água, efluentes e resíduos, por toda ajuda e disponibilidade técnica para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa (processo n^o. 133856/2017-8) e à CAPES pelo suporte financeiro.

À Faculdade de Engenharia Química, FEQ/UNICAMP, por disponibilizar toda a infraestrutura e informações necessárias ao desenvolvimento deste trabalho.

E à todos aqueles que, embora não citados, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência de remoção e capacidade de adsorção da fibra de coco *in natura* a partir de soluções aquosas sintéticas de cromo hexavalente baseando-se na concentração real de um efluente da indústria de galvanoplastia. Os ensaios experimentais de adsorção foram realizados em batelada sob temperatura ambiente ($24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$), cujos efeitos de pH (1,0-7,0), concentração de adsorvente (2 g/L – 12 g/L), tempo de contato (5 min – 300 min) e concentração inicial de metal (25 mg/L – 250 mg/L) foram avaliados. O diâmetro da partícula entre duas peneiras consecutivas (359 μm) e velocidade de agitação do sistema (250 rpm) foram mantidos constantes. As condições ótimas estabelecidas para a adsorção do Cr (VI) pela fibra de coco *in natura* foram de pH 2, tempo de contato de 270 min e 10 g de adsorvente/L de solução. A eficiência de remoção para as soluções aquosas sintéticas de Cr (VI), nas concentrações de 25-50 mg/L, foi de 99,2%. A capacidade máxima de adsorção encontrada experimentalmente foi de 18,60 mg/g, sendo este valor coerente com os apontamentos da literatura. No entanto, a remoção diminuiu de 96,3% para 74,4% quando as soluções de Cr (VI) variaram de 100 mg/L para 250 mg/L. Os ajustes dos modelos cinéticos e isotérmicos pela regressão não-linear foram mais adequados para descrever os mecanismos associados à adsorção. A cinética de adsorção apresentou um bom ajuste para os modelos de pseudosegunda ordem nas concentrações de Cr (VI) de 25-50 mg/L com $R^2 > 0,995$ e baixos valores de χ^2 (<0,02 mg/g), $MPSD$ (<1,95%), ERM (<0,044%) e $ERMA$ (<1,55%). Para as concentrações acima de 100 mg/L o modelo de Elovich foi o de melhor ajuste com $R^2 > 0,996$, $\chi^2 < 0,10$ mg/g, $MPSD < 2,48\%$, $ERM < 0,014\%$ e $ERMA < 1,710\%$, os quais sugerem uma adsorção química. A condição de equilíbrio mostrou bons ajustes para a isoterma de Redlich-Peterson $R^2 > 0,997$, $\chi^2 (0,18$ mg/g), $MPSD (11,20\%)$, $ERM (-1,33\%)$ e $ERMA (5,59\%)$, indicando uma adsorção favorável e recobrimento em monocamada. Em conclusão, pode-se prever que a fibra de coco apresentou um bom potencial na remoção do Cr (VI) mostrando a sua aplicabilidade na remoção deste metal.

Palavras-chave: adsorção, cinética, isotermas, biomassa, tratamento de efluente

ABSTRACT

This work aims to evaluate the removal efficiency and adsorption capacity of raw coconut fiber using hexavalent chromium synthetic aqueous solutions based on a real effluent from electroplating industry. The adsorption experimental assays were carried out in batch method under room temperature ($24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$), which pH effects (1-7), adsorbent dosage (2-12 g/L), contact time (5-300 min), and initial metal concentration (25-250 mg/L) were evaluated. The particle size between two consecutive sieves (359 μm) and agitation speed (250 rpm) were kept constant. The optimum conditions established for Cr (VI) adsorption by raw coconut fiber were pH 2, contact time of 270 min and 10 g of adsorbent dosage/L solution (or 0.5 g of adsorbent/ 50 mL of solution). The removal efficiency of Cr (VI) synthetic aqueous solutions at 25-50 mg/L was 99.2 %. However, the removal decreased from 96.3% to 74.4% when Cr (VI) solutions ranged from 100 mg/L to 250 mg/L. The maximum adsorption capacity found from adsorption tests was 18.60 mg/g, being this value consistent with reports in literature. Upon the adjustment of the isotherms and kinetic models, the nonlinear regression were the most suitable to describe the mechanisms associated with adsorption. The pseudo-second order model was more suitable for describing adsorption kinetics of Cr (VI) at 25-50 mg/L with $R^2 > 0,995$ and low χ^2 ($<0.02\text{ mg/g}$), $MPSD$ ($<1.95\%$), ERM ($<0.044\%$), and $ERMA$ ($<1.55\%$). For Cr (V) solutions above 100 mg/L, the Elovich kinetic model showed better fit with $R^2 > 0.996$, $\chi^2 < 0.10\text{ mg/g}$, $MPSD < 2.48\%$, $ERM < 0.014\%$, and $ERMA < 1.710\%$, suggesting a chemisorption process. The equilibrium conditions showed good agreement by Redlich-Peterson isotherm model with R^2 (0.997), χ^2 (0.18 mg/g), $MPSD$ (11.20 %), ERM (-1.33 %), and $ERMA$ (5.59 %), indicating a favorable adsorption with monolayer coverage. In conclusion, the coconut fiber exhibited a good potential to remove Cr (VI) from aqueous solutions showing its applicability in chromium removal.

Keywords: adsorption, kinetic, isotherms, biomass, wastewater treatment

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama de especiação do Cr (VI)	23
Figura 1.2 Cromo nas formas trivalente e hexavalente em função do Eh (V) e pH em meio aquoso ...	24
Figura 1.3 Processo adsortivo.....	31
Figura 1.4 Adsorção em batelada (a) e em leito fixo (b).....	33
Figura 1.5 Estrutura química das frações da hemicelulose	35
Figura 1.6 Estrutura química da celulose	36
Figura 1.7 Composição da molécula de lignina.....	37
Figura 1.8 Efeito da massa de adsorvente na eficiência de remoção e adsorção do Cr(VI)	43
Figura 1.9 Etapas do modelo de difusão intrapartícula.....	51
Figura 1.10 Principais classes de isotermas de adsorção	54
Figura 1.11 Isotermas de Adsorção	55
Figura 2.1 Solução estoque padrão e diluições nas concentrações desejadas.....	63
Figura 2.2 Amostra da fibra de coco <i>in natura</i> - $dp=359 \mu\text{m}$	66
Figura 2.3 Análise de área superficial do adsorvente.....	68
Figura 2.4 Solução aquosa sintética de Cr (VI) após reação colorimétrica.....	71
Figura 2.5 Fluxograma do preparo da amostra para a leitura conforme método colorimétrico	72
Figura 3.1 Curva de adsorção/dessorção de N_2 conforme método BET na determinação da área superficial	77
Figura 3.2 Eficiência de remoção e capacidade de adsorção do Cr (VI) em função do pH	79
Figura 3.3 Eficiência de remoção e capacidade de adsorção do Cr (VI) em função da massa de adsorvente.....	81
Figura 3.4 Eficiência de remoção do Cr (VI) em função do tempo de contato	83
Figura 3.5 Capacidade de adsorção do Cr (VI) em função do tempo de contato	83
Figura 3.6 Eficiência de remoção e capacidade de adsorção do Cr (VI) em função da concentração inicial de metal.....	86
Figura 3.7 Ajuste linear do modelo cinético de PPO (a) e PSO-1 (b) na adsorção do Cr (VI)	88
Figura 3.8 Modelo de difusão intrapartícula na adsorção de Cr (VI) utilizando a fibra de coco <i>in natura</i>	92
Figura 3.9 Linearização do modelo de difusão de Boyd.....	94
Figura 3.10 Ajuste dos modelos cinéticos por regressão não linear na adsorção de Cr (VI) na fibra de coco <i>in natura</i> nas concentrações de 25-250 mg/L.....	96
Figura 3.11 Dispersão entre os dados experimentais e obtidos pelos modelos (regressão não linear) ..	99
Figura 3.12 Linearização da isoterma de Langmuir – Tipo 2.....	101
Figura 3.13 Ajuste linear da isoterma de Freundlich	102
Figura 3.14 Ajuste linear da isoterma de Temkin.....	104
Figura 3.15 Ajuste não-linear da isoterma de Temkin	104
Figura 3.16 Ajuste linear da isoterma de Redlich-Peterson	105
Figura 3.17 Ajuste não-linear das isotermas de adsorção de dois e de três parâmetros	109
Figura 3.18 Dispersão da capacidade de adsorção obtida pelos modelos em função dos valores experimentais no equilíbrio	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Metais tóxicos presentes nas atividades industriais	21
Tabela 1.2 Propriedades físicas do cromo	21
Tabela 1.3 Diferenças entre a adsorção física e adsorção química	32
Tabela 1.4 Levantamento da literatura referente a metais tóxicos adsorvidos em biomassas naturais ..	34
Tabela 1.5 Composição química da fibra e da casca do coco <i>in natura</i>	39
Tabela 1.6 Variáveis do processo de adsorção do Cr (VI) em adsorventes sem tratamento prévio	40
Tabela 1.7 Variáveis do processo de adsorção do Cr (VI) em adsorventes com tratamento prévio	41
Tabela 1.8 Formas linearizadas do modelo de pseudossegunda ordem	50
Tabela 1.9 Modelos de isotermas considerados para avaliar a adsorção do Cr (VI).	57
Tabela 1.10 Formas linearizadas do modelo de isoterma de Langmuir	59
Tabela 2.1. Condições operacionais e de pré-tratamento para a análise da área superficial	69
Tabela 2.2 Diluições realizadas para a determinação da concentração de Cr (VI)	72
Tabela 3.1 Análise de área superficial mediante método BET	76
Tabela 3.2 Efeito do pH na remoção de Cr (VI) na fibra de coco <i>in natura</i>	79
Tabela 3.3 Efeito da quantidade de material adsorvente na remoção de Cr (VI) na fibra de coco <i>in natura</i> (t = 60 min).....	81
Tabela 3.4 Efeito do tempo de contato da fibra de coco <i>in natura</i> na remoção de Cr (VI) para pH 2 em diferentes concentrações	85
Tabela 3.5 Efeito do tempo de contato da fibra de coco <i>in natura</i> na capacidade de adsorção de Cr (VI) para pH 2 em diferentes concentrações	85
Tabela 3.6 Efeito da concentração inicial de Cr(VI) na capacidade de adsorção do metal na fibra de coco	86
Tabela 3.7 Parâmetros do modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) obtidos por regressão-linear.....	89
Tabela 3.8 Parâmetros do modelo de pseudossegunda ordem (PSO) obtidos por regressão linear.....	90
Tabela 3.9 Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula determinados pelo ajuste linear na adsorção de Cr (VI) na fibra de coco <i>in natura</i>	93
Tabela 3.10 Parâmetros do modelo de difusão de Boyd	94
Tabela 3.11 Parâmetros do modelo de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich determinados por regressão não-linear na adsorção de Cr (VI) na fibra de coco <i>in natura</i>	97
Tabela 3.12 Parâmetros da isoterma de Langmuir conforme ajustes linear e não-linear.	101
Tabela 3.13 Comparação entre a regressão linear e não-linear de Langmuir sob a adsorção de Cr (VI)	102
Tabela 3.14 Parâmetros do modelo de Freundlich obtidos por regressão linear e não-linear	103
Tabela 3.15 Parâmetros do modelo de Temkin obtidos pelos ajustes linear e não-linear	104
Tabela 3.16 Parâmetros obtidos através do ajuste linear da isoterma de Redlich-Peterson	105
Tabela 3.17 Parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson obtidos pela regressão linear e não-linear ..	106
Tabela 3.18 Estimativa dos parâmetros das isotermas através regressão não-linear	108

LISTA DE ABREVIações

ASAP	Análise de Área Superficial e Porosidade
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer, Emmet e Teller
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cr (VI)	Cromo Hexavalente
ERM	Erro Relativo Médio
ERMA	Erro Relativo Médio Absoluto
FEA	Faculdade de Engenharia de Alimentos
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
LEA	Laboratório de Engenharia Ambiental
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração
MPSD	Desvio Percentual de Marquadt's
OMS	Organização Mundial da Saúde
PA	Padrão Analítico
PPO	Pseudoprimeira Ordem
PSO	Pseudossegunda Ordem
SAE	Soma Absoluta dos Erros
SQE	Soma Quadrática dos Erros
SMEWW	Métodos Padrão para o Exame de Água e Esgoto/ <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i>
APA-EUA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
VMP	Valor Máximo Permitido

NOMENCLATURA

b_{to}	Constante da isoterma de Toth	[mg/L]
b_T	Calor de adsorção	[J/mol]
C	Constante de resistência à difusão	[mg/g]
C_e	Concentração do metal no equilíbrio	[mg/L]
C_o	Concentração inicial	[mg/L]
C_f	Concentração final	[mg/L]
C_{onc}	Concentração da solução	[Molar]
D	Constante relacionada ao calor de adsorção	[kJ/mol]
e	Espessura da camada de adsorbato	[cm]
Eh	Potencial Redox	[V]
ΔE_1	Calor de adsorção na primeira camada	[kJ/mol]
ΔE_L	Calor de liquefação do adsorbato	[kJ/mol]
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem	[1/min]
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem	[g/mg.min]
k_{dif}	Constante de difusão intrapartícula	[mg/g.min ^{1/2}]
K_F	Constante de adsorção de Freundlich	[m/g (L/mg) ^{1/n_F}]
K_L	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir	[L/mg]
K_{RP}	Constante de adsorção de Redlich-Peterson	[L/mg]
K_S	Constante de Sips	[L/g]
K_T	Constante de ligação no equilíbrio	[L/mg]
m	Massa	[g]
MM	Massa molar	[g/mol]
n_F	Fator de heterogeneidade	[-]
n_s	Expoente de Sips	[-]
n_T	Parâmetro de heterogeneidade	[-]
N	Número de Avogadro	[1/mol]
P	Pressão medida no estado de equilíbrio	[mmHg]
P_o	Pressão inicial do sistema	[mmHg]
p^*	Pressão crítica de condensação	[mmHg]
q_e	Capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio	[mg/g]

q_t	Capacidade de adsorção no tempo t	[mg/g]
q_m	Capacidade máxima de adsorção na monocamada	[mg/g]
$q_{e,calc}$	Capacidade de adsorção teórica obtido à cada modelo cinético	[mg/g]
$q_{e,exp}$	Capacidade de adsorção experimental	[mg/g]
r_m	Raio médio da curvatura do menisco	[cm]
r_p	Raio do poro cilíndrico	[cm]
R_{cug}	Constante universal dos gases	[J/K.mol]
R	Eficiência de remoção	[%]
R_L	Fator de separação de Langmuir	[-]
t	Tempo	[min]
T	Temperatura (Equação 1.14)	[K]
V	Volume (Equação 2.4)	[L]
V_a	Volume adsorvido	[cm ³ /g]
V_m	Volume adsorvido na pressão infinita	[cm ³ /g]
V_p	Volume de poro	[cm ³]
w	Área ocupada por uma molécula de adsorbato	[m ²]

Letras Gregas

α_{RP}	Constante de afinidade	[mg/L]
β_{RP}	Parâmetro de heterogeneidade de Redlich-Peterson	[-]
β	Constante de dessorção de Elovich	[g/mg]
γ	Tensão superficial	[J/m ²]
θ	Ângulo de contato entre a fase sólida e a condensada	[graus]
ρ	Massa específica	[g/mL]
χ^2	Teste chi-quadrado	[mg/g]

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIACÕES	x
NOMENCLATURA	xi
INTRODUÇÃO	17
Objetivo Geral.....	18
Objetivos Específicos	19
CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA	20
1.1. Contextualização e problemática do cromo	20
1.2. Processos da indústria de galvanoplastia	22
1.2.1. Cromação	22
1.2.2. Toxicidade do cromo	23
1.3. Casos de contaminação por cromo hexavalente.....	25
1.3.1. Fontes Naturais	25
1.3.1.1. No mundo	25
1.3.1.2. Brasil	25
1.3.2. Fontes Antropogênicas.....	25
1.3.2.1. No mundo	25
1.3.2.2. Brasil	26
1.4. Legislação nacional e internacional.....	27
1.5. Tratamentos convencionais	28
1.5.1. Troca iônica.....	28
1.5.2. Osmose reversa.....	28
1.5.3. Redução química	28
1.5.4. Precipitação Química.....	29
1.5.5. Adsorção	30
1.6. Adsorção em tanque batelada e leito fixo	32
1.7. Adsorventes convencionais e bioadsorventes	33

1.8.	Componentes dos materiais lignocelulósicos.....	35
1.8.1.	Hemicelulose.....	35
1.8.2.	Celulose.....	36
1.8.3.	Lignina.....	36
1.9.	Coco-verde.....	37
1.10.	Variáveis que influenciam o processo de adsorção.....	38
1.10.1.	Parâmetros do adsorvente.....	38
1.10.1.1.	Granulometria.....	38
1.10.1.2.	Massa de adsorvente.....	42
1.10.2.	Parâmetros do adsorbato.....	44
1.10.2.1.	pH da solução.....	44
1.10.2.2.	Concentração do soluto (ou adsorbato).....	44
1.10.3.	Parâmetros do processo de adsorção.....	46
1.10.3.1.	Tempo de contato do metal com o adsorvente.....	46
1.10.3.2.	Velocidade de agitação do sistema.....	47
1.11.	Modelos da cinética de adsorção e de difusão.....	48
1.11.1.	Modelo cinético de pseudoprimeira ordem (PPO).....	48
1.11.2.	Modelo cinético de pseudossegunda ordem (PSO).....	49
1.11.3.	Modelo cinético de Elovich.....	50
1.11.4.	Modelo de difusão intrapartícula.....	51
1.11.5.	Modelo de Boyd.....	52
1.12.	Isotermas de Adsorção.....	53
1.12.1.	Isotermas de adsorção com dois e três parâmetros.....	56
1.12.1.1.	Isoterma de Freundlich.....	56
1.12.1.2.	Isoterma de Langmuir.....	58
1.12.1.3.	Isoterma de Temkin.....	59
1.12.1.4.	Isoterma de Sips.....	60
1.12.1.5.	Isoterma de Redlich-Peterson.....	61
1.12.2.	Isoterma de Toth.....	62
CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS.....		63
2.1.	Materiais.....	63
2.1.1.	Solução aquosa sintética de cromo.....	63
2.1.1.1.	Solução estoque de cromo (VI).....	63

2.1.1.2.	<i>Diluição da solução estoque de cromo (VI)</i>	63
2.1.1.3.	<i>Solução para ajuste de pH</i>	64
2.1.1.4.	<i>Solução de 1,5-difenilcarbazida</i>	65
2.1.2.	Biomassa estudada.....	65
2.1.3.	Pré-tratamento da biomassa	66
2.2	Métodos.....	66
2.2.1	Caracterização da biomassa	67
2.2.1.1	<i>Área Superficial</i>	67
2.2.2	Determinação de diferentes variáveis sobre o processo de adsorção	69
2.2.2.1	<i>Análise do pH sobre a adsorção</i>	69
2.2.2.3	<i>Análise do tempo de contato</i>	70
2.2.2.4	<i>Análise da concentração inicial da solução Cr (VI)</i>	70
2.2.3	Determinação de Cr (VI) mediante método colorimétrico	71
2.2.4	Cinética do processo de adsorção.....	73
2.2.5	Isotermas de adsorção	73
2.2.6	Análise estatística	73
CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO		76
3.1	Propriedade Física do Adsorvente - Área superficial	76
3.2	Efeito dos parâmetros experimentais na adsorção do Cr (VI).....	78
3.2.1	Efeito do pH na remoção de Cr (VI).....	78
3.3	Efeito da quantidade de material adsorvente.....	80
3.4	Efeito do tempo de contato.....	82
3.5	Efeito da concentração inicial de Cr (VI)	86
3.6	Estudo cinético de adsorção	87
3.6.1	Ajuste linear dos modelos cinéticos de adsorção	87
3.6.2	Ajuste não-linear dos modelos cinéticos.....	95
3.6.3	Comparação entre os ajustes linear e não-linear	98
3.7	Ajuste das isotermas de adsorção	100
3.7.1	Ajuste dos modelos de isotermas de dois parâmetros.....	100
3.7.1.1	Langmuir	100
3.7.1.2	Freundlich	102
3.7.1.3	Temkin	103
3.7.2	Ajuste dos modelos de isotermas de três parâmetros	105

3.7.2.1 Redlich-Peterson.....	105
3.7.2.2 Isotermas de Sips e Toth	106
CONCLUSÃO.....	112
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
APÊNDICE A.....	131
APÊNDICE B.....	133
ANEXO C	134

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem sido crescente a preocupação com a qualidade dos recursos naturais, sobretudo dos corpos hídricos. A contaminação ambiental em decorrência do lançamento de efluentes industriais tem contribuído para a intensificação do estágio de degradação e desequilíbrio dos ecossistemas naturais. Dentre os compostos de maior preocupação presente nesses efluentes, estão os metais tóxicos, que devido às suas características de bioacumulação, alto tempo de permanência no meio e baixa capacidade de especiação do cromo podem se mostrar nocivos ao ambiente, colocando em risco a saúde da população e da biota aquática. Entende-se por bioacumulação, a acumulação ativa de metais nos tecidos dos organismos vivos no decorrer da cadeia trófica. Este processo é dependente da atividade metabólica das células dos seres vivos, as quais podem ser afetadas pela presença de íons metálicos (VOLESKY, 1995).

Uma das atividades industriais responsáveis pela geração de uma quantidade expressiva de efluentes contendo metais tóxicos tem sido o setor da galvanoplastia. Neste âmbito, a elevada carga tóxica do efluente é devida principalmente à presença de sais de cianeto e íons de cromo, níquel e cobre presentes tanto na forma solúvel como insolúvel. O cromo também pode ser encontrado em altas concentrações nos efluentes gerados pelas atividades da indústria de curtimento de couro, refino de petróleo e fabricação de tintas e pigmentos.

No meio ambiente natural, o cromo pode ser encontrado em diversos estados de oxidação, os quais variam de -2 a +6, sendo as formas trivalente Cr (III) e hexavalente Cr (VI) as mais abundantes. Devido à alta mobilidade que esse metal apresenta em meio aquoso, a sua presença, principalmente em altas concentrações, pode desencadear em diversos problemas de saúde. O Cr (VI) também tem sido encontrado em concentrações acima do limite de potabilidade (0,05 mg/L) em aquíferos confinados, conforme preconizado pela Organização Mundial de Saúde (OMS). Isso tem sido evidenciado em regiões de formação rochosa ultramáfica, comum na Califórnia (EUA), península de Ática na Grécia e no Vale do Rio do Peixe (Aquífero Bauru), no Brasil. Tal anomalia é decorrente das reações geoquímica redox que convertem o Cr (III) em Cr (VI).

Com o intuito de minimizar os impactos causados pela presença de contaminantes em altas concentrações, principalmente em efluentes industriais, diversos órgãos ambientais

têm estabelecido padrões cada vez mais restritivos. Diante desta realidade, técnicas de tratamento mais eficazes precisam ser incorporadas aos sistemas de tratamento convencionais.

Dentre os métodos de tratamento utilizados para a remoção de metais estão: a precipitação química, adsorção, troca iônica, osmose reversa e redução química. Com relação ao emprego desses métodos, vinculam-se algumas desvantagens como baixa eficiência de remoção, alto consumo de energia, custos elevados, uso de uma grande quantidade de agentes químicos além dos problemas relacionados à disposição do lodo, este último gerado principalmente pelo processo de precipitação química.

Atualmente, os principais métodos empregados para a remoção de metais em efluentes líquidos têm sido a precipitação química e a adsorção, sendo que o primeiro método impossibilita a recirculação dos metais no processo e acaba por gerar quantidades significativas de lodo. Para o processo de adsorção, normalmente utiliza-se carvão ativado, denominado por um nome comercial dado a um grupo de carvões de boa estrutura porosa e elevada área superficial, sendo os principais precursores, as madeiras de pinus e eucalipto. Embora seja um adsorvente com alta eficiência na remoção de contaminantes, a alta demanda energética requerida para o seu preparo acaba por elevar os custos vinculados ao tratamento, o que pode inviabilizar o seu uso no tratamento de efluentes industriais.

Nesse sentido, estudos têm sido realizados para a aplicação e desenvolvimento de bioadsorventes, principalmente os advindos de fontes naturais como é o caso dos subprodutos de processamentos agroindustriais, os quais possuem boa capacidade de remoção dos contaminantes, além de serem amplamente disponíveis e possuírem baixos custos. Dentre os resíduos que vem sendo estudados nos processos de adsorção de metais tóxicos, os materiais lignocelulósicos (casca de arroz, palha de trigo, casca de banana, bagaço de uva, talo de milho, casca de frutas, fibra de coco e espiga de milho) tem sido amplamente empregados, devido ao fato de apresentarem uma baixa valorização econômica e elevado potencial para o tratamento de efluentes. A incorporação da biomassa residual tem sido vista como uma boa alternativa e se justifica na medida em que soluciona simultaneamente os problemas de destinação desses resíduos e da redução dos custos vinculados ao tratamento dos efluentes, além da sua abundância, disponibilidade e natureza renovável.

Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a influência de diferentes parâmetros experimentais na eficiência de remoção do Cr (VI) e na capacidade de adsorção da fibra do

coco *in natura* em soluções aquosas sintéticas, bem como representar o mecanismo de adsorção mediante modelos cinéticos e de isothermas.

Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades texturais (área superficial) da fibra de coco *in natura* mediante técnicas analíticas de Brunauer, Emmet e Teller (BET)
- Avaliar diferentes parâmetros experimentais no sistema em batelada, a saber: pH, massa de material adsorvente e tempo de contato, na adsorção do cromo hexavalente a partir de soluções aquosas sintéticas;
- Avaliar as concentrações finais de metal em solução após a adsorção na fibra de coco mediante análises em espectrofotômetro UV-Visível;
- Avaliar os modelos cinéticos de n-ésima ordem e de difusão intrapartícula, através de regressões linear e não-linear;
- Avaliar os modelos de isothermas de dois e de três parâmetros através de regressões linear e não-linear, com o intuito descrever o mecanismo de adsorção do sistema.

CAPÍTULO 1: REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão abordados pontos relevantes à temática deste trabalho, tais como: problemática do cromo, métodos de remoção de metais tóxicos, legislação pertinente e mecanismos do processo de adsorção frente ao uso do bioadsorvente natural escolhido, a fibra de coco-verde.

1.1. Contextualização e problemática do cromo

O cromo é um elemento natural, obtido do minério cromita (FeCr_2O_4), e pode ser encontrado sob a forma de nove (9) estados de oxidação distintos, os quais variam de -2 a +6. Dentre estes, o cromo metálico, Cr, trivalente, Cr(III), e hexavalente, Cr(VI), apresentam estabilidade no ambiente, sendo a de maior estabilidade, a primeira forma citada (JACOBS e TESTA, 2005).

O Cr (III) é a forma mais comum de ser encontrada e é tido como um elemento essencial para o organismo dos mamíferos, uma vez que está envolvido no metabolismo de carboidratos, lipídeos e proteínas. Este estado de oxidação contribui principalmente no aumento da eficiência da insulina. Quando da sua deficiência, tem sido evidenciada a não regulação nas taxas de glicose e modificações nos perfis de lipídeos saudáveis (LEWICKI et al., 2014). Quando em excesso, o Cr (III) pode ocasionar erupções cutâneas (ATSDR, 2012)

O Cr (VI) tem sido classificado por diversas agências regulatórias como um potencial carcinogênico. Pode decorrer de formação natural se o meio geoquímico apresentar potencial de oxidar o Cr (III) para o Cr (VI). Do contrário, sua formação consiste essencialmente por ações antropogênicas, sendo encontrado em altas concentrações nos efluentes de diversas atividades industriais (DERMATAS et al., 2017). Devido a sua alta mobilidade e solubilidade em água, surge preocupações acerca da qualidade da água destinada ao consumo humano e, quando os seus padrões de qualidade são excedidos (MORAETIS et al., 2012).

Muitas atividades industriais são responsáveis pela geração de efluentes contendo altas concentrações de cromo, como é o caso dos processos industriais de curtimento de couro, galvanoplastia, mineração, metalurgia, fabricação de aço e pigmentos da indústria têxtil (BAYAZIT e KERKEZ, 2014). Na Tabela 1.1 são apresentados os metais de maior recorrência nas atividades industriais.

Tabela 1.1 Metais tóxicos presentes nas atividades industriais

Atividade	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Pb	Sn	Zn	Ni
Acabamento metálico			x	x	x						x	
Aço		x	x	x		x			x		x	x
Curtimento de couro				x								
Fertilizantes	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x
Polpa e papel				x	x		x		x		x	x
Produtos químicos orgânicos	x	x	x	x		x	x		x	x	x	
Refino de Petróleo		x		x	x	x			x		x	x
Têxtil				x								

Fonte: *Adaptado de* Mohan e Pittman (2006)

As indústrias do segmento de galvanoplastia e metal mecânico têm sido consideradas como uma das principais fontes geradoras de efluentes contendo metais tóxicos, como é o caso do cromo. Nos processos de eletrodeposição, na indústria de galvanoplastia, o uso de um volume considerável de água de lavagem e soluções metálicas contendo principalmente os metais cromo, cobre, zinco, níquel, chumbo e cádmio; em altas concentrações, podem ocasionar contaminação em águas superficiais e subterrâneas além de suas propriedades tóxicas e capacidade de acumulação em tecidos vivos ao longo da cadeia alimentar (MOHAMMED et al., 2011).

Entre os metais presentes no efluente do processamento galvânico, o cromo na sua forma hexavalente tem sido enquadrado como o de maior potencial de poluição e contaminação, estando presente geralmente na forma de cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (OLIVEIRA, 2013). Na Tabela 1.2 estão apresentadas as propriedades do cromo.

Tabela 1.2 Propriedades físicas do cromo

Massa Específica (g/cm^3)	7,2
Massa Molar (g/mol)	51,996
Ponto de Ebulição ($^\circ\text{C}$)	2642,22
Ponto de Fusão ($^\circ\text{C}$)	1900

Fonte: *Adaptado de* National Center for Biotechnology Information (2017)

1.2. Processos da indústria de galvanoplastia

O processo da indústria de galvanoplastia consiste em uma sequência de banhos da superfície de um material visando o aumento de sua durabilidade, sendo também, aplicado para fins decorativos. O recobrimento do material ocorre através da transferência de íons metálicos presente em uma solução para a superfície desejada, seja metálica ou não (LIU et al., 2016).

O preparo do material para o tratamento galvânico pode ser dividido em quatro etapas. A primeira delas condiz ao polimento do material, cuja finalidade é proporcionar uma superfície mais lisa e homogênea sob o ponto de vista microscópico, com o intuito de diminuir a possibilidade de acúmulo de íons que possam vir a oxidar a peça em pontos específicos. A segunda etapa é referente ao desengraxe para que se tenha a remoção de materiais gordurosos. A etapa seguinte consiste na decapagem da superfície do material, a fim de se remover impurezas e óxidos por meio de soluções ácidas apropriadas. E por fim, tem-se a etapa de lavagem na qual o material é mergulhado em solução alcalina e posteriormente, em água (TEIXEIRA, 2015).

O processo de eletrodeposição, após o preparo da superfície do material, consiste em uma série de banhos distintos, como a cobreação, cromação, niquelação e zincagem, de acordo com as características e propriedades finais desejadas.

1.2.1. Cromação

A deposição do cromo na superfície de outros materiais é feita principalmente por meio de uma solução aquosa de ácido crômico (H_2CrO_4) na presença de catalisadores, sendo comumente utilizados, o sulfato e o fluoreto. (RAMANATHAN, 1990).

O processo de cromação pode ser dividido entre as classes de cromo decorativo e cromo duro. O cromo decorativo consiste na aplicação de uma fina camada de metal sobre a superfície de outros materiais previamente tratados (banhos de cobre e níquel brilhante) com o objetivo de prevenir a formação de manchas e aumentar sua resistência. Já o cromo duro consiste na deposição de uma camada de metal mais grossa sob a superfície do material visando melhorar as propriedades de dureza e melhorar a resistência à corrosão, abrasão e calor. Esse processo tem sido utilizado em rolamentos, anéis, cilindros, eixos e ferramentas de corte (RAMANATHAN, 1990; LASHERAS et al., 2014).

1.2.2. Toxicidade do cromo

O cromo hexavalente Cr (VI) tem sido classificado como carcinogênico por algumas agências regulatórias, sendo estas a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2017) e Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (APA, 2018), devido às suas propriedades tóxicas. Os riscos à saúde associados à exposição desse metal estão ligados diretamente aos seus estados de oxidação, sendo o Cr (VI) quinhentas vezes mais tóxico que o Cr (III), podendo causar também mutações e teratogênese em organismos vivos (SUKSABYE e THIRAVETYAN, 2012; WILBURG et al., 2012; CHEN et al., 2015).

A maior toxicidade apresentada por este estado de oxidação é devida à sua alta mobilidade e solubilidade em água. Já o cromo trivalente, apresenta imobilidade e seus óxidos e hidróxidos também se caracterizam por apresentar baixa solubilidade.

O cromo hexavalente, Cr (VI), pode estar presente sob diferentes formas iônicas em águas contaminadas e em soluções aquosas, a depender principalmente do pH do meio (ZHOU et al., 2016). A seguir estão apresentadas as principais reações (a-d) que regem o diagrama de especiação do Cr (VI) sob diferentes pH, conforme apresentado na Figura 1.1.

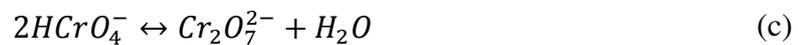
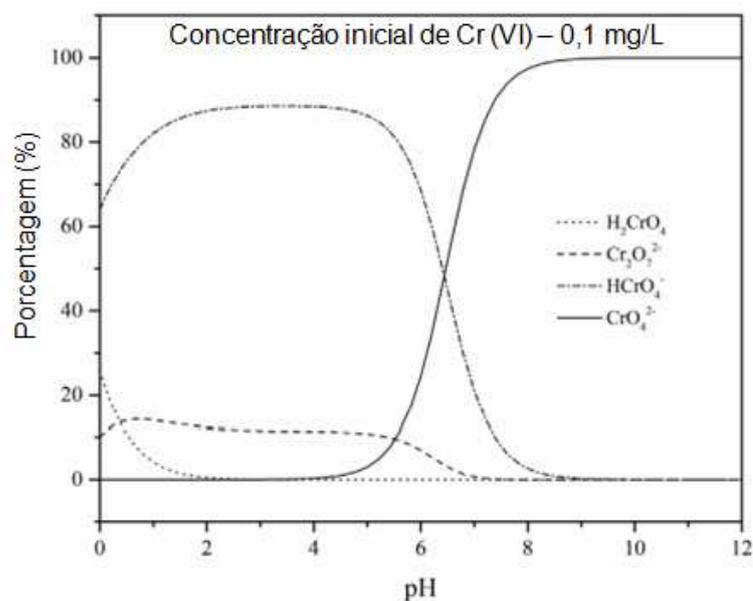


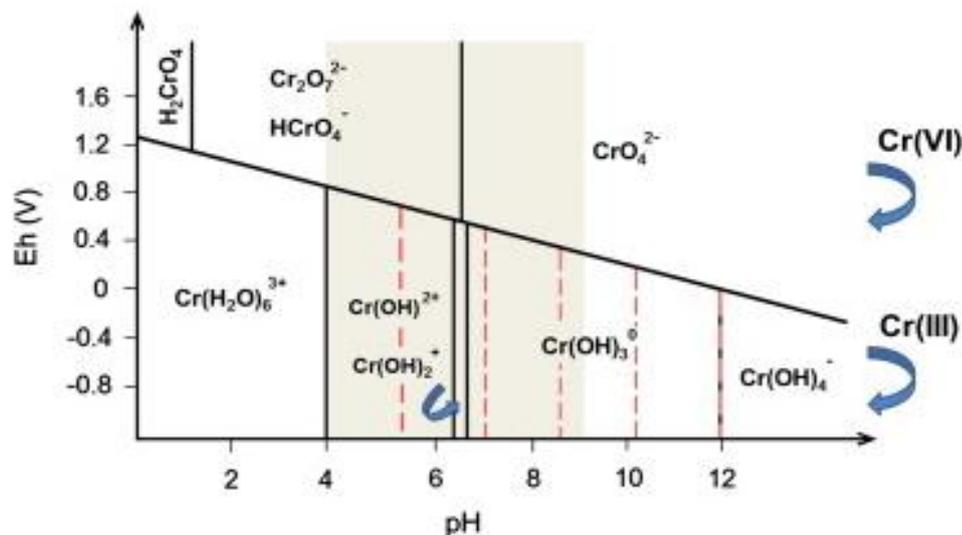
Figura 1.1 Diagrama de especiação do Cr (VI)



Fonte: Adaptado de Zhou et al. (2016)

O potencial redox (Eh) das espécies químicas e o pH do meio aquoso são fundamentais na interconversão das formas estáveis do cromo, Cr (III) e Cr (VI), como mostrado na Figura 1.2. Na condição de alta acidez (pH 1-4), o Cr (VI) apresenta Eh (V) superior a 1,2, o que o caracteriza como um forte agente oxidante. Dessa forma, pode ser facilmente reduzido por meio de doadores de elétrons, como por exemplo, a matéria orgânica ou compostos inorgânicos, amplamente difundidos em sistemas aquáticos. Na condição de pH neutro (pH 7), a interconversão das espécies Cr (III) e Cr (VI) se mantém estável e dependem diretamente da oxigenação do meio. Em meio alcalino (pH > 9), o Cr (VI) apresenta um potencial oxidante menos efetivo, Eh (V) inferior a 0,4; e assim, tende a permanecer nesse estado (MARKIEWICZ et al., 2015).

Figura 1.2 Cromo nas formas trivalente e hexavalente em função do Eh (V) e pH em meio aquoso



Fonte: Adaptado de Markiewicz et al. (2015)

Devido à propriedade de alta mobilidade do cromo hexavalente em meio aquoso, este metal pode desencadear em diversos problemas de saúde tais como: irritação de pele, irritação nasal, ulceração, danos no fígado e carcinoma pulmonar (MISHRA e BHARAGAVA, 2016; SRIVASTAVA et al., 2017), principalmente quando encontrado em altas concentrações. Além disso, o Cr (VI) na concentração de 0,1 mg/g de massa corporal, pode ser altamente letal ao indivíduo (KAKAVANDI et al., 2014). O fato de não apresentar a capacidade de biodegradação e ser potencialmente tóxico faz com que seja necessária a

aplicação de métodos de tratamento adequados e eficientes previamente ao despejo de efluentes industriais no ambiente.

1.3. Casos de contaminação por cromo hexavalente.

1.3.1. Fontes Naturais

1.3.1.1. No mundo

Na região nordeste da península de Ática/Grécia, no ano de 2008, foram encontradas concentrações elevadas de cromo acima do limite de potabilidade (0,05 mg/L). Estudos revelaram que as fontes geogênicas da região (formação de rochas ultramáficas compostas por perioditos e piroxenitos) são capazes de produzir concentrações consideráveis de cromo hexavalente nas águas subterrâneas. O Cr (III) geralmente está presente nas cromitas e magnetitas, bem como em materiais silicatados (piroxena e olivina), que a depender do pH do meio e dos níveis de intemperismo, acabam por formar o Cr (VI). Outras regiões também apresentaram concentrações significativas deste metal tóxico, como é o caso da Califórnia (EUA), Zimbábwe e Itália (MORAETIS et al., 2012).

1.3.1.2. Brasil

No Brasil, a ocorrência do cromo na água subterrânea do município de Urânia-SP é conhecida desde o ano de 1977, no qual foram evidenciadas concentrações muitas vezes acima do limite de potabilidade (0,05 mg/L). Tal formação é devido às reações geoquímicas redox, que convertem o Cr (III) presente nos segmentos rochosos em Cr (VI). O diopsídeo cromífero foi identificado como o provável mineral geoquimicamente mais reativo que contribuiu para esta anomalia na região (BERTOLO et al., 2011).

1.3.2. Fontes Antropogênicas

1.3.2.1. No mundo

Nos Estados Unidos, na cidade de Hinkley – Califórnia, durante a década de 50 (1952-1956) a empresa de gás e energia - Pacific Gas and Electric Company (PG&E) foi responsável pela maior contaminação ambiental da história do país decorrente do despejo ilegal das águas de lavagem no solo. A solução de cromo hexavalente era utilizada na limpeza dos equipamentos das suas instalações. Tal lançamento tornou as águas subterrâneas contaminadas, as quais eram utilizadas para o abastecimento público, o que expôs a população

a altos riscos de desenvolvimento de câncer de mama, pulmão, cérebro, gastrointestinal, tumores renais, ovarianos, aborto espontâneo e doença de Hodgkin (CHEIS, 2013).

A cidade de Kanpur, na Índia, é tida como um centro industrial de curtumes e indústrias de fabricação de sulfato básico de cromo, as quais geravam cerca de 1500 toneladas métricas de sulfato de cromo como resíduo. Este resíduo foi despejado em buracos, campos abertos e em rios ao longo de décadas. No ano de 1997, foi identificado que as concentrações de cromo hexavalente excediam os limites preconizados pela Organização Mundial de Saúde (OMS, 2017), que é de 0,05 mg/L, em até 250 vezes. Isso resultou em rios com aspectos amarelados e houve relatos de problemas gastrointestinais e doenças de pele, pelos moradores da região (SHARMA et al., 2012).

A China já foi considerada como a maior produtora de escória de cromo do mundo, com uma média anual em torno de 450.000 toneladas. Devido suas restritas regulações ambientais, requer a descontaminação do resíduo antes de sua disposição no ambiente. Em 13 de Agosto de 2011 houve uma séria contaminação em Quijing pelo despejo ilegal de cerca de 5.000 toneladas de escória não tratada no entorno do Rio Nanpan, sob responsabilidade da empresa *Lyliang Chemical Industry Co.* O acidente resultou em concentrações de cromo hexavalente cerca de 2.000 vezes acima do limite permitido (0,05 mg/L). Alguns efeitos decorrentes do acidente já foram observados, e outros ainda se perpetuarão por muitos anos. Foram constatadas pelo menos sete mortes por câncer, sendo estas em moradores da vila mais próxima do complexo industrial. Ainda nesta localidade, foram encontradas no total, setenta e sete (77) vacas e ovelhas que morreram devido ao consumo da água contaminada pelo cromo hexavalente (GAO e XIA, 2011).

1.3.2.2. Brasil

No Brasil, no ano de 2001, um caso chamou a atenção em uma área rural de movimentos sociais conhecida como Assentamento Monte Alegre, localizada no município de Motuca (SP). Neste local, era comum a prática de agricultura familiar, onde havia o plantio de frutas, leguminosas e criação de animais. Devido ao despejo ilegal de cerca de 200 toneladas de resíduo de curtumes contendo sais de cromo e, pelo desconhecimento da procedência e composição deste material por parte dos assentados, os quais acabaram incorporando as aparas no solo e nas cavas de plantio com o intuito de fertilizar o solo, acabaram por contaminar o ambiente subterrâneo (HELENE et al., 2016).

1.4. Legislação nacional e internacional

Para que seja garantida a efetiva proteção do meio natural, medidas de controle ambiental devem ser aplicadas principalmente nas atividades ligadas ao setor industrial, em vista de atender aos parâmetros estabelecidos pela legislação no que concerne ao lançamento de efluentes nos corpos receptores.

A legislação federal brasileira do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) – Resolução N° 430/2011 dispõe sobre as condições e padrão de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução N° 357 de 17 de março de 2005. De acordo com o Artigo 3º, os efluentes, de qualquer fonte poluidora, somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. O valor máximo permitido (VMP) para o lançamento do efluente nas condições descritas é de 0,1 mg/l.

No Estado de São Paulo, o Decreto N° 54.487/09 aprova o Regulamento da Lei n°. 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente. O Artigo 18 deste decreto determina os padrões de lançamento de efluentes, de forma direta ou indireta, nas coleções de água, sendo as concentrações máximas permitidas de 0,1 mg/L para o cromo hexavalente. Pelo Artigo 19-A, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados em sistema de esgotos, provido de tratamento com capacidade e de tipo adequado. Segundo este artigo, a concentração máxima permitida para o cromo hexavalente é de 1,5 mg/L.

A Portaria de Consolidação N° 5, de 28 de Setembro de 2017, que revoga a Portaria 2.914/2011 do Ministério da Saúde, consolida as normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Conforme consta no Anexo 7 do Anexo XX, o padrão de potabilidade para o cromo é de 0,05 mg/L.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) e a Organização Mundial de Saúde (OMS) definiram a concentração máxima de cromo hexavalente, referente ao consumo humano, como sendo de 0,1 mg/L e 0,05 mg/L, respectivamente.

Recentemente, publicada em fevereiro de 2018, a Organização Mundial da Saúde (OMS) lançou através da Diretiva 2017/0332 uma proposta de reformulação sobre a qualidade da água destinada ao consumo humano, na qual discute a concentração de diversos metais, dentre eles, o Cr (VI). Para este metal, a proposta foi de uma redução em 50% do limite atual, dentro de um período de dez anos, o qual deverá ser de 0,025 mg/L (EC, 2018).

Nesse sentido, fica evidente a importância de adequar não somente os sistemas convencionais de tratamento de efluentes industriais e das estações de tratamento de água, mas também, o desenvolvimento de novas técnicas que possibilitem reduzir a carga poluidora.

1.5. Tratamentos convencionais

Vários métodos de tratamento convencionais têm sido utilizados para a remoção de metais presentes em efluentes industriais e em corpos hídricos, a saber: troca iônica, osmose reversa, redução química, precipitação eletroquímica, precipitação química e adsorção (NAG et al., 2017).

1.5.1. Troca iônica

A troca iônica consiste de um processo de superfície através do contato entre um sólido iônico e uma solução eletrolítica. Normalmente são utilizadas resinas poliméricas de troca iônica, as quais devem apresentar as seguintes características: hidrofobicidade, solubilidade desprezível, estabilidade física, resistência a meio ácidos e básicos e deve ser constituída por um material inerte. Tais características agregam altos custos ao material, o que faz com que o seu uso para o tratamento seja inviável (SHARMA e BHATTACHARYA, 2017; NAG et al., 2017).

1.5.2. Osmose reversa

A osmose reversa é conhecida por se tratar de um processo de separação através do uso de uma membrana semipermeável, operada a uma pressão superior à pressão osmótica. Esta técnica é capaz de remover uma grande variedade de espécies químicas que se encontram dissolvidas na água. No entanto, a sensibilidade da membrana, os altos níveis de pressão e os custos elevados associados à instalação e manutenção dos equipamentos, inviabilizam o seu uso no tratamento de efluentes industriais e da água para o abastecimento público (FU e WANG, 2011; AZIMI et al., 2017)

1.5.3. Redução química

O método da redução química, para o tratamento do Cr (VI), consiste em transformar a forma hexavalente para a trivalente mediante condições ácidas. No âmbito industrial, tem sido comumente utilizado os agentes redutores bissulfito de sódio, sulfato

ferroso e sulfito de sódio na condição de alta acidez, os quais possibilitam converter o Cr (VI) em Cr (III).

O uso do bissulfito de sódio, na redução da forma hexavalente, requer um tratamento subsequente com hidróxido de sódio para que ocorra a precipitação do cromo trivalente, resultando em um meio líquido praticamente livre de íons de cromo. No entanto, há a formação de uma quantidade expressiva de lodo (resíduo perigoso), que necessita de destinação ambientalmente adequada (BARRERA-DÍAZ et al., 2012).

Ao considerar o sulfato ferroso como agente redutor, tem-se a formação do hidróxido férrico na forma sólida, Fe(OH)_3 , o qual necessita de uma disposição subsequente. A elevação do pH do meio aquoso para valores próximos a 7 tem sido uma alternativa, uma vez que resulta na formação de hidróxido de cromo, Cr(OH)_3 , e hidróxido ferroso, Fe(OH)_2 , sendo este último essencial na imobilização do fosfato. Além disso, o Fe(OH)_2 não apresenta toxicidade para o meio aquoso (CUI et al., 2016).

Com relação ao uso do sulfito de sódio, em condições ácidas, tem-se a formação do dióxido de enxofre, SO_2 (tóxico, odorífero e volátil), considerado como um grande potencial poluidor do ambiente atmosférico (BARRERA-DÍAZ et al., 2012).

Portanto, o uso destes agentes redutores não tem sido considerado adequado para o tratamento de soluções de Cr (VI) em concentrações superiores a 100 mg/L, visto serem necessárias grandes quantidades destes reagentes, o que acaba por inviabilizar o tratamento (BARRERA-DÍAZ et al., 2012).

1.5.4. Precipitação Química

A precipitação química tem sido utilizada largamente na remoção de metais tóxicos de águas residuárias contaminadas. Para a sua efetividade, são empregadas substâncias químicas cujo intuito é a modificação do estado físico dos sólidos dissolvidos e suspensos em solução, a fim de facilitar a remoção através dos processos de sedimentação e/ou filtração (SALAVERRY et al., 2016).

Para o tratamento, tem sido comumente empregado o hidróxido de sódio como reagente para o processo de precipitação, que acaba por formar hidróxidos metálicos insolúveis, e assim, formando a fase precipitada. A fase líquida tratada passa pelo processo de decantação e o material precipitado é concentrado em quantidades significativas de lodo, que deve ser tratado adequadamente antes do descarte (ONCEL et al., 2013).

A precipitação química é considerada como um método ideal para o tratamento de efluentes que contenham concentrações elevadas de metais, sendo estas com concentrações acima de 100 mg/L. Embora seja recomendado nestas condições, o tratamento pode não ser totalmente eficiente e a fase líquida tratada apresentar concentração dos íons metálicos acima do limite permitido pela legislação (NAG et al., 2017). Isso pode estar relacionado principalmente ao fato de que para um dado valor de pH, poder ocorrer concomitantemente a precipitação e a solubilização dos metais presentes no efluente, devido à especificidade de cada componente presente em solução (FU e WANG, 2011).

A eficiência do tratamento pode estar relacionada também com a composição química do efluente, visto que reações paralelas podem vir a ocorrer em decorrência das interações com os reagentes utilizados no processo de tratamento. Nesse sentido, devido às limitações desse método, a adsorção tem sido estudada e empregada na remoção de metais em efluentes líquidos (SALAVERRY et al., 2016; CHWASTOWSKI et al., 2017; KUMAR e TAMILARASAN, 2017).

1.5.5. Adsorção

O fenômeno de adsorção consiste em uma operação unitária que considera o contato entre um sólido e um fluido pelo qual ocorre a transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido.

De acordo com Weber (1972), a adsorção caracteriza-se por ser um fenômeno de superfície que envolve duas grandes forças no processo de adsorção de um sistema adsorvente-sólido e/ou solvente-soluto, a saber: o grau de solubilidade da substância dissolvida como fator determinante e afinidade do soluto pelo adsorvente.

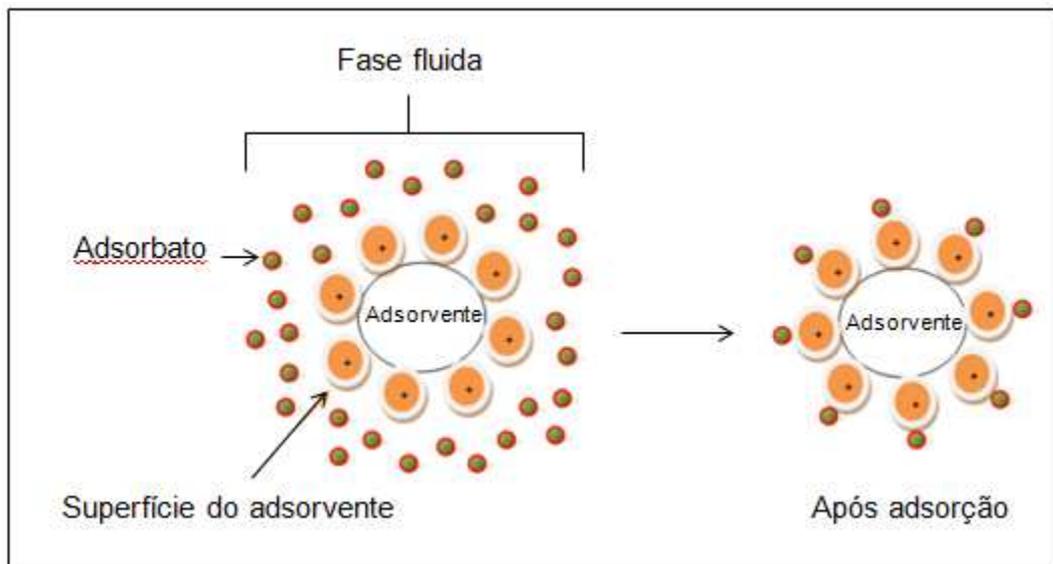
Bencheikh-Lehocine (1989) define a adsorção como sendo um acúmulo de íons em uma interface líquido-sólido, que pode ser quantificada pela relação de concentração do soluto adsorvido em função da concentração de equilíbrio do soluto em solução. A força motriz da adsorção relaciona-se à diferença de concentrações entre a fase fluida e o componente adsorvido na fase sólida.

A Figura 1.3 apresenta de uma forma esquemática o processo de adsorção em uma interface líquido-sólido, sendo a fase sólida denominada de adsorvente e o componente adsorvido na fase sólida denominado de adsorbato.

De acordo com Ruthven (1984), o mecanismo de adsorção pode ser físico ou químico, sendo a maior parcela dos processos adsorptivos definida pela adsorção física. Esta é descrita pela presença de forças intermoleculares de natureza fraca, as quais incluem as forças

de Van der Waals e as interações eletrostáticas. As contribuições de Van der Waals estão sempre presentes, enquanto que as contribuições eletrostáticas ocorrem somente na presença de um adsorvente de estrutura iônica. Dentre as vantagens da adsorção física está a facilidade de recuperação do adsorbato e reutilização do adsorvente (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Figura 1.3 Processo adsortivo



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

Já a adsorção química ou quimissorção, conta com a formação de ligações químicas entre a superfície do adsorvente com o adsorbato (RUTHVEN, 1984). Neste tipo de adsorção, a força de interação pode apresentar variação, sendo esta maior que a força presente na adsorção física, além de apresentar uma alta liberação de calor. Em muito dos casos, trata-se de um processo altamente seletivo e irreversível. De acordo com Foust et al. (1982), na adsorção física pode ocorrer a formação de camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química, somente uma camada molecular é formada. A Tabela 1.3 reúne as principais diferenças entre a adsorção física e adsorção química.

A efetividade da adsorção pode estar relacionada a algumas variáveis de processo, sendo estas referentes à temperatura do sistema, polaridade do metal, pH da solução e área superficial do material adsorvente.

Tabela 1.3 Diferenças entre a adsorção física e adsorção química

	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção	Baixo (< 20 kJ/mol)	Alto (> 20 kJ/mol)
Ligações	Van der Waals (fracas)	Covalente (fortes)
Camadas adsorvidas	Monocamada ou multicamada	Monocamada
Dissociação de espécies adsorvidas	Nenhuma	Pode ocorrer
Temperatura de ocorrência	Baixas	Baixas a altas (ampla faixa de ocorrência)
Cinética	Rápida e reversível	Pode ser lenta e irreversível
	Sem transferência de elétrons, podendo ocorrer polarização do adsorbato	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorbato e adsorvente

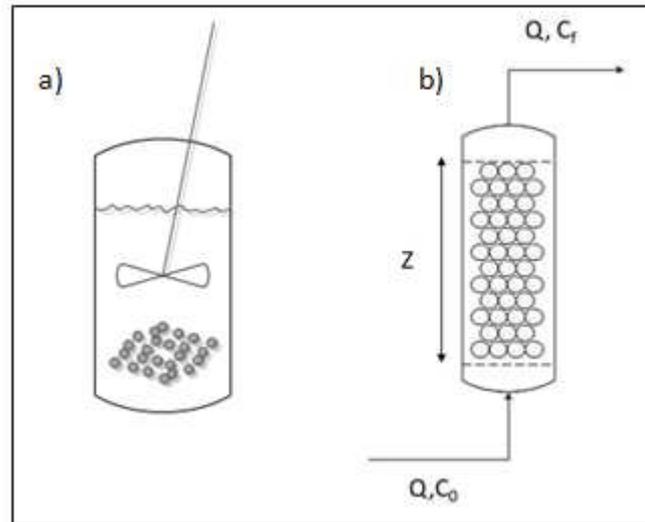
Fonte: *Adaptado de Ruthven (1984)*

1.6. Adsorção em tanque batelada e leito fixo

Os estudos de adsorção são iniciados normalmente por sistemas em batelada (Figura 1.4a). Nestes sistemas, o adsorvente é posto em contato com um volume constante de fluido contaminado, sendo auxiliado por um sistema de agitação cuja função é manter a transferência de massa uniforme (DICHIARA et al., 2015). Assim, o processo de adsorção é iniciado até que seja atingida a condição de equilíbrio, onde a capacidade de adsorção do adsorvente, q_e (mg/g) e a concentração do soluto na solução, C_e (mg/L) sejam constantes em um dado intervalo de tempo.

De acordo com Reynolds e Richards (1995), os processos de adsorção utilizando colunas de leito fixo são os mais utilizados em escala industrial, uma vez que possibilitam o melhor aproveitamento da capacidade de adsorção do material adsorvente. De um modo geral, o fluido a ser tratado entra no leito a uma vazão conhecida e constante, percolando o material sólido por toda a coluna. Uma representação de um sistema de leito fixo é ilustrada pela Figura 1.4b.

Figura 1.4 Adsorção em batelada (a) e em leito fixo (b)



Fonte: *Adaptado* de Franco (2016)

1.7. Adsorventes convencionais e bioadsorventes

Os adsorventes são materiais porosos de alta capacidade adsorptiva, os quais contêm propriedades importantes como área específica superficial, volume de poros e estrutura química funcional, podendo influenciar no processo de adsorção da partícula de interesse (RUTHVEN, 1984). A capacidade de adsorção de um adsorvente está relacionada principalmente a sua área superficial e porosidade. No entanto, a química de superfície do material também mostra importância para o entendimento das afinidades iônicas (SHEN et al., 2010; MALIK et al., 2017a).

Dentre os adsorventes mais utilizados em sistemas de tratamento estão o carvão ativado, as zeólitas, a sílica gel e a alumina ativada, por apresentarem elevados valores de área superficial e alta capacidade de remoção de compostos orgânicos e inorgânicos (SHARMA e BHATTACHARYA, 2017). Devido ao fato desses materiais serem de alto custo, estudos têm sido realizados na busca por materiais alternativos que minimizem os custos vinculados ao tratamento. Na literatura diversos estudos tem mostrado o potencial de alguns resíduos agroindustriais em sistemas de adsorção, sendo estes considerados como bioadsorventes (MALIK et al., 2017b).

Na Tabela 1.4 estão apresentados alguns materiais empregados na remoção de diversos contaminantes em efluentes líquidos e soluções aquosas.

Tabela 1.4 Levantamento da literatura referente a metais tóxicos adsorvidos em biomassas naturais

Adsorvente	Metal	Autores
Casca e fibra de coco ativada	Cr (VI)	GUPTA et al. (2011a)
Casca de coco	Mn, Fe, Ni e Cu	PIRAJÁN et al. (2011)
Madeira e palha de milho	Cu (II) e Zn (II)	CHEN et al. (2011)
Fibra de coco e carvões derivados	Cr (VI)	SHEN et al. (2012)
Casca de banana	Cr (VI)	LÓPEZ-GARCIA et al. (2013)
Carvão ativado de casca de coco	Cr (VI) e Ni (II)	WU et al. (2013a)
Mistura de resíduos florestais	Cu (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II) e Cr (VI)	ROSALES et al. (2015)
Casca de <i>Cupressus lusitanica</i>	Cr (VI)	MUÑOZ et al. (2015)
Casca de amendoim	As (III) e Cd (II)	MASSIE et al. (2015)
Folhas de chá verde	Cr (VI)	JEYASEELAN e GUPTA (2016)
Bagaço de cana-de-açúcar	Pb (II)	PALIN Jr et al. (2016)
Casca da fruta de jatobá	Pb (II) e Cd (II)	SOUZA et al. (2017)
Casca de coco	Pb (II), Cu (II), Ni (II) e Zn (II)	MALIK et al. (2017a)
Polpa de beterraba	Zn (II)	CASTRO et al. (2017)
Macro-algas marinhas	Cu, Zn	SON et al. (2018)
<i>Chlorellavulgaris</i>	Fe (II), Mn (II) e Zn (II)	AHMAD et al. (2018)

Entende-se por bioadsorventes os materiais orgânicos de origem animal, microbiana (ex: leveduras) ou vegetal, os quais podem ser incorporados como adsorventes de baixo custo e que apresentam uma eficiência significativa na remoção de moléculas contaminantes indesejáveis na água, dentre estas, os metais tóxicos (MALIK et al., 2017b). Dentre os materiais que tem sido estudado na adsorção de substâncias poluentes estão as algas, os microrganismos, os materiais compósitos e os materiais lignocelulósicos, os quais podem ser encontrados diretamente na natureza (sem intervenção antrópica) ou na forma residual, oriundo de processamentos industriais e agroindustriais.

Os materiais de composição lignocelulósica caracterizam-se por ser uma fonte de biomassa natural, renovável e abundante, no qual estão compreendidos as plantas aquáticas, gramíneas, vegetais e resíduos agrícolas. Constituem-se basicamente por hemicelulose,

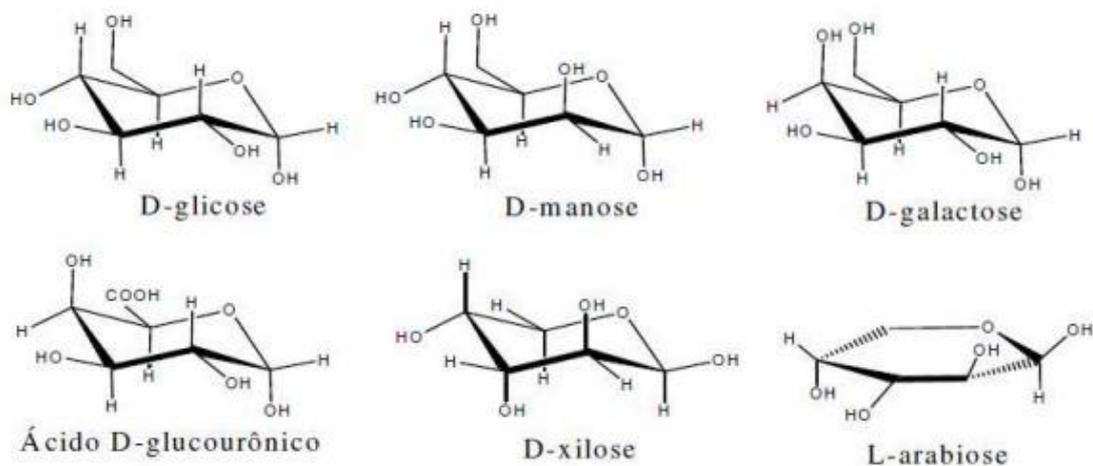
celulose e lignina e cuja proporção está na ordem de 20-40%, 40-60% e 10-25%, respectivamente, sendo estes denominados de macrocomponentes. Os microcomponentes incluem os compostos orgânicos (álcoois, ésteres, esteroides e outros) e os compostos inorgânicos (carbonatos, oxalatos, silicatos e sulfatos) (FAROOQ et al., 2010). A celulose e lignina são biopolímeros com capacidade de adsorção de metais tóxicos (Lv et al., 2012). De acordo com Vidal et al. (2016), os grupos funcionais presentes nos materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina), em especial o grupamento hidroxila, auxiliam na adsorção de contaminantes presentes na água, o que proporciona seu uso como bioadsorventes. Esses componentes serão melhor apresentados na seção 1.8.

1.8. Componentes dos materiais lignocelulósicos

1.8.1. Hemicelulose

A hemicelulose é um biopolímero composto principalmente por cadeias heterogêneas de hexoses (manose, galactose e glicose), pentoses (xilose e arabinose) e ácidos urônicos, sendo estes polissacarídeos de baixa massa molar, os quais são geralmente insolúveis em água, com exceção para as cadeias que apresentam ácidos urônicos em suas constituições (Malik et al., 2017b). As diferentes unidades dos açúcares, que formam a hemicelulose, conferem ao material uma estrutura ramificada e amorfa (GUILHERME, 2014). Na Figura 1.5 é mostrada a estrutura dos principais componentes da hemicelulose conforme Assis (2012).

Figura 1.5 Estrutura química das frações da hemicelulose

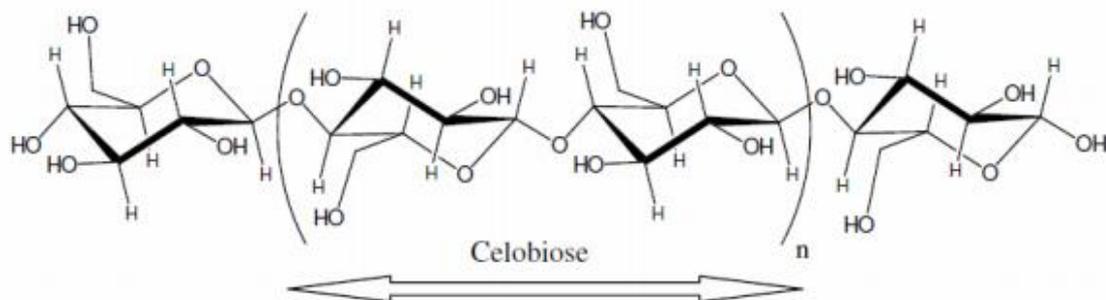


Fonte: Adaptado de Assis (2012)

1.8.2. Celulose

A celulose é considerada o polímero de maior abundância do planeta Terra constituída por uma cadeia linear longa, de alta massa molar, formada por unidades repetidas de celobiose (β -(1,4), unidades de glicose ligadas). A celulose, constituinte importante da parede celular do vegetal, é geralmente insolúvel em água e está presente conjuntamente com a hemicelulose e a lignina (IOELOVICH, 2008). Na Figura 1.6 é apresentada a estrutura química da celulose.

Figura 1.6 Estrutura química da celulose



Fonte: Adaptado de Assis (2012)

A estrutura molecular da celulose confere boas propriedades ao adsorvente, tais como: degradabilidade, hidrofiliçidade, quiralidade e uma ampla variedade química devido à elevada reatividade dos grupamentos hidroxila. Tais grupos também são responsáveis pela multiplicidade de morfologia e estruturas parcialmente cristalinas, devido à ocorrência de ligações intramoleculares e intermoleculares (LI et al., 2018).

Dentre os materiais contendo altas proporções de celulose em sua constituição, estão as fibras vegetais, as madeiras, as hastes, os caules, as cascas, as palhas e as gramíneas (MALIK et al., 2017b).

1.8.3. Lignina

A molécula de lignina constitui-se por uma rede polimérica tridimensional com grupos metoxilas, arilpropanos e hidroxifenóis apresentando resistência à hidrólise. Sua estrutura química difere das composições da celulose e hemicelulose na medida em que é a única a apresentar funcionalidade aromática, composta por três monômeros diferentes: álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (Figura 1.7), os quais estão presentes em proporções variadas a depender da espécie vegetal (MALIK et al., 2017b).

Devido às diferentes formas de interação entre as unidades precursoras da molécula de lignina, a sua estrutura química torna-se mais complexa que as estruturas da celulose e hemicelulose. Acredita-se que o principal mecanismo de adsorção é devido à interação entre íons metálicos e os grupos funcionais do adsorvente, a qual ocorre nos sítios ativos disponíveis. Estes possuem a capacidade de formação de complexos mais fortemente ligados, decorrendo na formação de estruturas quelantes (anéis), os quais estão presentes nas moléculas de lignina (AHMARUZZAMAN, 2011).

Figura 1.7 Composição da molécula de lignina



Fonte: *Adaptado de* Calvo-Flores e Dobado (2010)

1.9. Coco-verde

O Brasil é responsável por cerca de 30% da produção mundial de coco, e com uma produção anual de três milhões de toneladas, ocupa a quarta posição no ranking, ficando atrás da Indonésia, Filipinas e Índia. Quando considerada apenas a produção de água de coco, o país torna-se líder mundial. A massa sólida remanescente do fruto, após a extração da água, foi correspondente a 80-85% (CABRAL et al., 2016). Segundo Vale et al. (2004), cerca de 10% das cascas de coco são utilizadas em processamentos industriais, e o restante, torna-se resíduo.

Estudos têm mostrado a aplicabilidade dos resíduos do coco para o tratamento de efluentes industriais, principalmente na retenção de metais tóxicos via adsorção (GUPTA et al., 2011a; SHEN et al., 2012; WU et al., 2013b; MALIK et al., 2017a), à qual se relaciona diretamente à composição química e física do material.

A composição química do coco é dependente de alguns fatores que influenciam no crescimento e produção do fruto, estando entre eles o tipo de solo, a sazonalidade e a

quantidade de chuvas. Na Tabela 1.5 são apresentadas as frações de celulose, hemicelulose e lignina encontradas na fibra de coco de acordo com a literatura.

Os grupos funcionais presentes na superfície do material são tidos como os responsáveis pela adsorção dos metais. Para Gonzalez et al. (2008) e Shen et al. (2010), os grupos fenólicos presentes na lignina são os de maior reatividade entre o metal em solução e superfície do material adsorvente. Para Gupta e Rastogi (2009), os grupos funcionais $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$ são essenciais para que ocorra a interação entre os íons do metal cromo em solução com a superfície do material adsorvente.

Em Suksabye et al. (2007) e Suksabye et al. (2009), os quais avaliaram a adsorção de Cr (VI) em extratos de lignina, α -celulose e holocelulose da fibra de coco, extratos de α -celulose de madeira e xilanas de madeira e de aveia, encontraram maiores teores de adsorção nos extrativos de lignina, o que indica que esse componente desempenha uma importante função na remoção desse metal.

Dessa forma, o alto teor de lignina presente nas fibras do coco, conforme apresentado na Tabela 1.5, possibilita o seu uso como bioadsorvente na remoção de cromo hexavalente.

1.10. Variáveis que influenciam o processo de adsorção

O fenômeno da adsorção está associado diretamente às propriedades do soluto e química de superfície (grupos funcionais, tais como: grupos carboxílicos, grupo fenol, grupo carbonilo, entre outros) do material adsorvente. Entretanto, os parâmetros do adsorvente (ex.: granulometria e massa do material), do adsorbato (ex: pH e concentração), e do processo de adsorção (ex.: tempo de contato e agitação) também devem ser avaliados, uma vez que interferem na capacidade de adsorção do adsorvente (ROCHA et al., 2012). Na Tabela 1.6 e 1.7 estão mostrados alguns estudos de remoção do Cr (VI) em diferentes adsorventes.

1.10.1. Parâmetros do adsorvente

1.10.1.1. Granulometria

De acordo com Han et al. (2016), as taxas da cinética de adsorção, capacidade de adsorção e eficiência de remoção de um determinado soluto sobre a superfície de um material adsorvente, tendem a ser mais elevadas em partículas de diâmetros menores. Isso se deve principalmente ao fato de que nessas condições terem sido observadas áreas superficiais mais elevadas, o que possibilita maiores interações entre o par adsorbato-adsorvente.

Tabela 1.5 Composição química da fibra e da casca do coco *in natura*

Material	Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)	Extrativos (%)	Referência
Fibra do coco	19,79 ± 1,34	27,96 ± 1,61	41,06 ± 0,22	1,33 ± 1,67	8,60 ± 0,97	LEÃO (2012)
	11,7 ± 0,7	51,3 ± 1,1	30,7 ± 0,4	5,7 ± 0,4	0,6 ± 0,1	DOREZ et al. (2014)
	7,80	55,17	29,91	0,89	-	CABRAL et al. (2016)
	19,8 ± 5,5	42,0 ± 5,5	35,6 ± 0,8	2,39 ± 0,14	-	HIGUCHI e TANNOUS (2016)
Casca do coco	22,19 ± 0,28	40,15 ± 0,35	39,90 ± 0,07	2,45 ± 0,01	19,62 ± 0,39	ARAÚJO (2016)

Tabela 1.6 Variáveis do processo de adsorção do Cr (VI) em adsorventes sem tratamento prévio

Material	Adsorvente		Adsorbato		Processo		R (%)	q _e (mg/g)	Referência
	\bar{d}_p (mm)	Dosagem (g/L)	Cr (VI) (mg/L)	pH	Tempo de contato (min)	VA (rpm)			
<i>In Natura</i>									
FC	-	62,5	200	1-5 (ot. 2)	0-30 (ot. 30)	200	>95	6,3	GONZALEZ et al. (2008)
PM				ot.2	ot.180			12,17	
CA	0,30	1-10 (ot. 10)	5-300	1-9 ot. 1,5	0-410 ot.360	110-125	>95	11,40	SINGHA et al. (2011)
CC				ot. 2	ot.300			18,69	
CB	-	1-6 (ot. 4)	3-15	2-12 (6)	0-120 (ot. 60)	300	45	3,36	ALI e SAEED (2014)
CAM	0,09	5-25 (ot. 10)	30-40	2-7 (ot. 2)	0-360 (ot. 360)	130	90	1,0 – 3,5	AHMAD et al. (2017)
FC	-	25	25-125	4,5	0-4320 (ot. 4320)	150	87	4,71	CHWASTOWSKI et al. (2017)
CC	0,20	0,5-10 (ot. 5)	10-100	1-7 (ot. 2)	0-240 (ot. 240)	110-120	90	8,73	NAG et al. (2017)
PCM	0,12	2-20 (ot. 8)	25-300	2-9 (ot. 2)	0-600 (ot. 600)	-	60<R<100	5,0 – 42,2	PAKADE et al. (2017)

Legenda: FC: Fibra de coco; CA: casca de arroz; CAM: casca de amendoim.; CB: casca de banana; CC: casca de coco; PCM: pó da casca de Macadâmia; PM: palha de milho. Ot: condição de operação ótima; VA: velocidade de agitação

Tabela 1.7 Variáveis do processo de adsorção do Cr (VI) em adsorventes com tratamento prévio

Material	Adsorvente		Adsorbato		Processo		R (%)	q _e (mg/g)	Referência
	\bar{d}_p (mm)	Dosagem (g/L)	Cr (VI) (mg/L)	pH	Tempo de contato (min)	VA (rpm)			
<i>Tratamento Químico</i>									
FP (H ₂ SO ₄)	-	2-10 (ot. 5)	20	1-5 (ot. 1,5)	0-360	120	350	4,00	ISA et al. (2008)
			50			150		10,00	
			100			210		20,00	
			150			300		29,98	
			200			300		39,98	
<i>Tratamento Térmico</i>									
CFC (270 °C)	0,3 1,0	2-12 (ot. 10)	10-50	2-12 (ot. 2)	0-80 (ot. 60)	150	75-67	-	GUPTA et al. (2011a)
CCC (270 °C)	0,3 1,0						2-12 (ot. 8)		
CCA (800 °C)	2,0	4-20 (ot. 4)	50 100	2-10 (ot. 2)	0-140 (ot. 100)	200-350 (ot. 300)	84,8 52,4	8,7 13,1	SUGASHINI e BEGUM (2015)
CCN (450 °C)		-	0,08-4,8 (ot. 2,56)	10-65	2-9 (ot. 2)	0-240 (ot. 60)	-	80,47	ALTUN e KAR (2016)

Legenda: FP: Fibra de palma; CFC: carvão da fibra de coco; CCC: carvão da casca de coco; CCA: carvão da casca de arroz; CCN: carvão da casca de noz; VA: velocidade de agitação

Sousa (2007) avaliou a remoção dos íons Pb (II), Cd (II), Ni (II), Cu (II) e Zn (II) sobre a superfície de pó da casca de coco verde, nas faixas granulométricas de 60-99 mesh (0,250-0,150 mm) , 100-149 mesh (0,150-0,106 mm), 150-199 mesh (0,106-0,075 mm) e de 200-235mesh.(0,075-0,063 mm) O autor observou que não houve aumento significativo na remoção com a redução do tamanho da partícula, uma vez que as faixas consideradas englobaram partículas de baixa granulometria. O autor considerou como ideal, a granulometria na faixa de 60-99 mesh ($\bar{d}_p = 0,200$ mm) para a adsorção dos íons metálicos.

Rocha et al. (2012) estudaram a adsorção do corante cinza reativo BF-2R em mesocarpo de coco verde, nas faixas de granulometria de <0,419 mm; 0,419-0,592 mm e 0,592-0,837 mm onde observaram a maior área superficial (13,3 m²/g) e maior volume de poro (2,7.10⁻³ cm³/g) para as granulometrias <0,419 mm, resultando na maior adsorção de corante por massa de adsorvente.

Conforme apresentado pela Tabela 1.7, Gupta et al. (2011a) apresentaram o estudo da variação da granulometria sobre a eficiência de remoção do metal. Os autores encontraram maiores eficiências de remoção do Cr (VI) para o menor diâmetro de partícula considerado (0,3 mm), as quais variaram de 75 a 67% para o carvão da fibra do coco e de 85 a 76% para o carvão da casca do coco nas concentrações de 10-50 mg/L. Os apontamentos da literatura acerca da granulometria do material adsorvente evidenciam que baixos diâmetros de partícula tem resultado em maiores eficiências de remoção do soluto de interesse.

1.10.1.2. Massa de adsorvente

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que analisam o efeito da massa de adsorvente na remoção de metais tóxicos. Na Tabela 1.6 e Tabela 1.7 estão apresentados alguns estudos que verificam o efeito deste parâmetro na remoção do Cr (VI).

De acordo com Isa et al. (2008) e Gupta et al. (2010), o aumento em massa do adsorvente resultou em uma maior disponibilidade de sítios disponíveis para a adsorção. Assim, a eficiência de remoção (%) será mais elevada na condição de uma quantidade maior de massa de adsorvente.

Isa et al. (2008) observaram a influência da quantidade de material adsorvente na remoção do Cr (VI) sobre a fibra de palma ativada quimicamente. A eficiência de remoção do metal passou de 52% para 97% quando a concentração de adsorvente foi variada de 2 g/L para 10 g/L, como pode ser observado na Figura 1.8. É possível notar que não houve uma tendência linear crescente na eficiência de remoção à medida que a massa de adsorvente foi

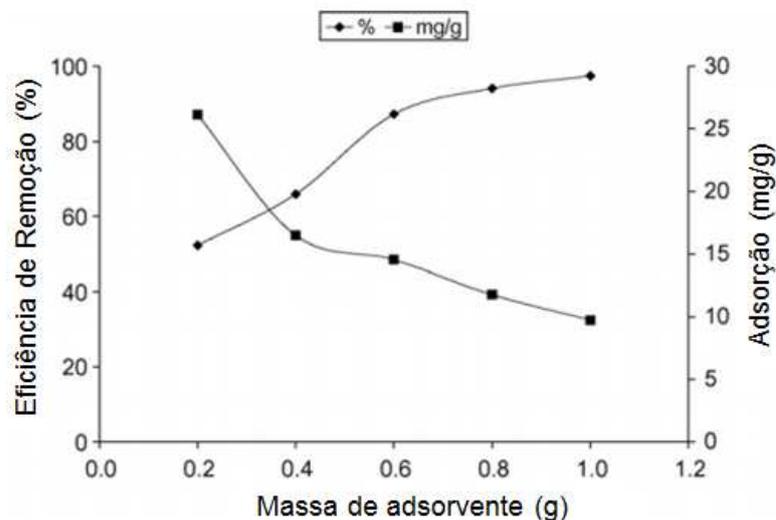
aumentada. Partindo das considerações observadas, os autores definiram como condição ótima, a concentração de 5g/L.

Gupta et al. (2011a) não observaram variações significativas na remoção do Cr (VI), quando a concentração de adsorvente foi variada de 2 g/L para 12 g/L. As maiores remoções de metal (ideais) foram encontradas quando considerados 0,8 g de carvão da casca do coco e 1 g de carvão da fibra do coco em 100 mL de solução.

Sugashini e Begum (2015) observaram um aumento de 4% na remoção do Cr (VI), embora não muito significativo, aplicando carvão da casca de arroz à medida que aumentou a massa de material adsorvente de 4 g/L para 20 g/L.

Altun e Kar (2016) observaram um aumento na eficiência de remoção do Cr (VI) à medida que a massa do adsorvente (carvão da casca de noz) foi aumentada de 0,8 g/L para 2,56 g/L. Acima desta dosagem, não foram observadas influências significativas, sendo assim esta definida como a massa ótima para a adsorção do metal. Ali e Saeed (2014) obtiveram um aumento de 51% na remoção do Cr (VI) quando a dosagem de adsorvente foi aumentada de 1 g/L para 4 g/L, não sendo observadas alterações significativas acima dessa condição.

Figura 1.8 Efeito da massa de adsorvente na eficiência de remoção e adsorção do Cr(VI)



Fonte: Adaptado de Isa et al. (2008)

Comportamentos semelhantes foram relatados por Singha et al. (2011), Ahmad et al. (2017), Nag et al. (2017) e Pakade et al. (2017), cujos valores ótimos de dosagem de material adsorventes estão apresentados na Tabela 1.6.

Considerando os trabalhos apresentados pela Tabela 1.6 referente ao uso de materiais lignocelulósicos *in natura* na adsorção do Cr (VI), pode-se observar que a casca de banana (Ali e Saeed, 2014) e a casca de macadâmia (Pakade et al., 2017) não foram eficazes

na adsorção, principalmente na condição de altas concentrações de metal (200 – 300 mg/L). Com relação aos adsorventes submetidos a um tratamento prévio (Tabela 1.7), notou-se uma menor eficácia associado ao uso do carvão da casca de arroz (Sugashini e Begum, 2015) na concentração de 100 mg/L de Cr (VI).

1.10.2. Parâmetros do adsorbato

1.10.2.1. pH da solução

De acordo com Zhou et al. (2016), a dependência do pH na adsorção do Cr (VI) pode estar amplamente relacionado aos grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente e ao estado de oxidação do metal em solução. Em pH igual a 1,0, os íons cromo são encontrados na forma de ácido crômico (H_2CrO_4). Sob pH 1,0-6,0, é predominante a forma de cromato ácido (HCrO_4^-) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), e à medida que o pH é elevado, o HCrO_4^- são convertidos em cromato (CrO_4^{2-}), sendo esta forma a mais abundante em pH > 6,0. Este comportamento pode ser observado no diagrama de especiação do cromo (VI) na Figura 1.1 (seção 1.2.2).

A condição de baixo pH resulta na formação de uma força de atração eletrostática entre a carga positiva da superfície adsorvente e os íons de cromo carregados negativamente, fazendo com que os sítios positivos sejam ocupados principalmente pelos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ presentes em solução (Esquema de reação, e) (ALBADRIN et al., 2012).



Ao avaliar os estudos de adsorção do Cr (VI) apresentados pela Tabela 1.6 e Tabela 1.7 percebe-se que o pH 2 foi considerado como ótimo para a maioria dos trabalhos relacionados à remoção do metal neste estado de oxidação. No trabalho de Isa et al. (2008), o pH de 1,5 foi tido como ótimo, o qual resultou na maior eficiência de remoção segundo os autores. Logo, observa-se que os materiais de origem lignocelulósica são mais eficientes na remoção do Cr (VI) para baixos valores de pH.

1.10.2.2. Concentração do soluto (ou adsorbato)

De acordo Srivastava et al. (2006), a concentração inicial do adsorbato fornece a força motriz para que ocorra a transferência de massa entre o par adsorvente entre a fase

sólida e a fase líquida. Segundo os autores, concentrações iniciais mais elevadas possibilitam maiores interações com o adsorvente, resultando em capacidades de adsorção mais elevadas.

Singha et al. (2011) estudaram diversos materiais lignocelulósicos onde destaca-se o uso da palha de milho, casca de arroz e casca do coco na adsorção do metal. Os autores encontraram uma eficiência de remoção significativa e similar à Gonzalez et al. (2008), para as concentrações de 5-300 mg/L, o que resultou em uma capacidade de adsorção na faixa de (11,39-18,69 mg/g). Estes valores foram superiores ao reportado por Gonzalez et al. (2008) uma vez que estes autores consideraram uma concentração única de metal (200 mg/L), com uma elevada massa de material adsorvente (62,5 g/L).

Ali e Saeed (2014) e Ahmad et al. (2017) avaliaram baixas concentrações de Cr (VI), as quais foram de 3-15 mg/L e 30-40 mg/L em casca de banana e casca de amendoim, respectivamente. Ambos os trabalhos resultaram em baixas capacidades de adsorção do adsorvente.

Chwastowski et al. (2017) e Nag et al. (2017) avaliaram concentrações semelhantes do Cr (VI), estas compreendidas entre 10-125 mg/L (Tabela 1.6). As capacidades de adsorção encontradas mostraram-se semelhantes na proporcionalidade, uma vez que a dosagem de adsorvente considerada pelos primeiros autores foi cerca de cinco vezes mais elevada em relação as considerações do segundo trabalho.

A maioria dos estudos reportados na literatura não apresentam a capacidade de adsorção específica para cada concentração de metal avaliada. Como pode ser observado na Tabela 1.6, os estudos de Ahmad et al. (2017) e Pakade et al. (2017) descreveram apenas as capacidades mínima e máxima de adsorção obtidos pela casca de amendoim e pó da casca de macadâmia. Sob concentrações mais elevadas de metal, maior foi a capacidade de adsorção associada à retenção do mesmo pelos adsorventes considerados.

Nos estudos de Gupta et al. (2011a) e Sugashini e Begum (2015) foram observadas diminuições na eficiência de remoção à medida que a concentração do metal foi aumentada. No primeiro trabalho foi observada uma diminuição 11% para o carvão da fibra e da casca do coco nas granulometria de 0,3 mm e de 22% para a granulometria de 1,0 mm à medida que a solução tornou-se mais concentrada (Tabela 1.7). De acordo com os autores, em concentrações mais elevadas, maior é a quantidade de íons não adsorvidos, devido à saturação dos sítios de adsorção. O mesmo comportamento foi observado no segundo trabalho, os quais apresentaram uma diminuição de 60% quando a concentração de metal passou de 50 mg/L para 100 mg/L.

Isa et al. (2008) mostraram que variando a concentração inicial de Cr (VI) de 20 mg/L para 200 mg/L, as capacidades de adsorção da fibra de palma variaram de 4,0 mg/g para 39,9 mg/g, o que também evidencia a influência deste parâmetro na capacidade de adsorção do material adsorvente. Isto é devido principalmente à maior disponibilidade de íons do metal em solução, os quais proporcionam uma maior interação entre o soluto e a superfície do adsorvente, resultando em uma capacidade de adsorção mais elevada (GUPTA et al., 2010).

1.10.3. Parâmetros do processo de adsorção

1.10.3.1. Tempo de contato do metal com o adsorvente

O tempo de contato entre a solução de metal e o adsorvente também tem sido avaliado nos processos de adsorção, uma vez que este deve garantir a remoção do soluto a valores estáveis e significativos (CECHINEL et al., 2014). Na literatura tem sido observado que, para concentrações mais elevadas de metal, maior é o tempo requerido para que o equilíbrio cinético seja estabelecido. Na Tabela 1.6 é apresentada a condição ótima referente ao efeito do tempo de contato na remoção do cromo hexavalente em materiais adsorventes diversos.

De um modo geral, na Tabela 1.6 e Tabela 1.7 são mostrado que nos estudos que avaliam concentrações mais elevadas do Cr (VI) foram considerados tempos de contato elevados entre o metal e o material adsorvente, conforme apresentado por Isa et al. (2008), Singha et al. (2011), Chwastowski et al. (2017), Nag et al. (2017) e Pakade et al. (2017). Esses autores avaliaram as concentrações máximas de 200 e de 300 mg/L de Cr (VI), em um intervalo de tempo de até 360, 410 e 600 min, respectivamente.

Gonzalez et al. (2008), ao utilizarem uma massa elevada de material adsorvente, observaram uma remoção acima de 95% ao considerar um tempo de apenas 30 minutos.

Ahmad et al. (2017), embora tenham avaliado baixas concentrações do cromo hexavalente (30 – 40 mg/L), obtiveram uma máxima remoção do metal (90%) em 360 min de ensaio. Este tempo tem sido constatado para a remoção de concentrações mais elevadas, conforme observado em Isa et al. (2008). Vale lembrar, que as características do adsorvente e todos os parâmetros do sistema de adsorção apresentam influência para a retenção do soluto.

Gupta et al. (2011a), Ali e Saeed (2011) e Altun e Kar (2016), estabeleceram como ótimo um tempo de contato de 60 min, ao considerarem baixas concentrações de Cr (VI), sendo estas de 10-50, 3-15 e 10-65, respectivamente. Estes autores obtiveram remoções acima de 70% nas condições avaliadas.

1.10.3.2. Velocidade de agitação do sistema

Entende-se por velocidade de agitação, a operação de produzir movimentos induzidos em um fluido, geralmente circulares, no interior de um recipiente. A agitação pode ser conduzida por impelidores de fluxo, impulsores de escoamento axial, radial ou rotativos lentos. A sua unidade de medida é comumente expressa em rotações por minuto (rpm), sendo esta equivalente a radianos por segundo (rad/s) no sistema internacional de medidas (GAUTO e ROSA, 2013).

De acordo com Nandi et al. (2009), a espessura da camada limite em torno do material adsorvente é influenciada pela agitação do sistema. Acréscimos na velocidade de agitação refletem na diminuição da espessura da camada limite e como consequência, acaba por favorecer a transferência de massa do soluto na interface adsorbato-adsorvente.

Na literatura tem sido avaliada a adsorção de metais considerando principalmente as velocidades de agitação compreendidas entre 150 rpm e 300 rpm, conforme apresentado pela Tabela 1.6. Tem sido considerado o uso de agitadores magnéticos, mesas agitadoras, incubadoras shaker e agitadores rotativos nos sistemas de adsorção em batelada.

Nos trabalhos de Gonzalez et al. (2008), Ali e Saeed (2014), Ahmad et al. (2017), e Chwastowski et al. (2017) não foram encontradas informações acerca dos equipamentos utilizados no sistema de agitação. Estes autores consideraram uma velocidade de agitação constante, a qual foi de 200, 300, 130 e 150 rpm respectivamente.

Nos estudos de Isa et al. (2008) e Gupta et al. (2011a) também foi observada a definição de uma agitação constante, sendo esta de 350 e 150 rpm respectivamente. Estes autores fizeram uso do shaker orbital nos seus ensaios de adsorção.

Singha et al. (2011) e Nag et al. (2017) definiram a agitação nos intervalos de 110-125 e 110-120 rpm respectivamente. Em ambos os trabalhos foi considerado um sistema de agitação sob o uso de shaker orbital.

Sugashini e Begum (2015) avaliaram a agitação entre 200 e 350 rpm, encontrando uma maior remoção (95%) para 300 rpm, a qual foi definida como ideal. Neste trabalho foi considerado o agitador magnético no sistema de adsorção em batelada.

Nos trabalhos acima mencionados não foram encontradas muitas informações a respeito dos dispositivos utilizados nos sistemas de agitação em batelada, tais como dimensão da placa de agitação e tamanho/tipo do recipiente utilizado no sistema de adsorção, o que dificulta o entendimento da influência deste parâmetro.

1.11. Modelos da cinética de adsorção e de difusão

A fim de interpretar os dados experimentais de adsorção, modelos cinéticos e de difusão têm sido aplicados para avaliar a cinética de adsorção e compreender a etapa limitante da velocidade referente à transferência de massa do soluto para o material adsorvente. O termo “pseudo” encontrado em alguns modelos empíricos de n-ordem é referente a uma concentração inicial em excesso de um dos reagentes em solução (CORBETT, 1972). A seguir são apresentados os principais modelos de adsorção encontrados na literatura.

1.11.1. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem (PPO)

O modelo de pseudoprimeira ordem proposta por Lagergren (1898) tem por objetivo descrever a cinética de adsorção em sistemas de interface líquido-sólido. Este modelo (Equação 1.1) baseia-se na capacidade de adsorção de sólidos e poluentes (íons metálicos e compostos orgânicos contaminantes). Ao integrar a Equação 1.1 com as condições limites de $t=0$ para $t=t$ e, $q_t=0$ para $q_t=q_t$, obtêm-se a Equação 1.1a. Este modelo considera que a taxa de variação da adsorção do adsorbato em função do tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida para um dado tempo (Equação 1.2).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.1)$$

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k_1 \int_0^t dt \quad (1.1a)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.2)$$

na qual k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (1/min); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e em função do tempo, respectivamente e t é o tempo (min) referente à cada alíquota.

Sua forma linearizada está apresentada pela Equação 1.3. Utilizando-se da regressão linear, é possível determinar os parâmetros cinéticos q_e (coeficiente linear) e k_1 (coeficiente angular) através da representação gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t . O valor desta constante está diretamente relacionado à concentração inicial do metal em solução, podendo apresentar variações de um sistema para outro. Seu valor geralmente diminui à

medida que se tem um aumento na concentração inicial de metal em solução (GUPTA et al., 2011b).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.3)$$

1.11.2. Modelo cinético de pseudossegunda ordem (PSO)

O modelo cinético de pseudossegunda ordem, inicialmente proposto por Blanchard et al. (1984) e difundido por Ho e McKay (1999), considera que a velocidade de remoção (dq/dt) é dependente da quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente (q) e da quantidade que é adsorvida no equilíbrio (q_e). Para este modelo a taxa da adsorção do soluto em função do tempo é diretamente proporcional ao quadrado da diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e no tempo t . A etapa limitante da adsorção para este modelo é a quimissorção.

A Equação 1.4 representa a forma diferencial do modelo e integrando-a (Equação 1.4a) nas condições de contorno de $t = 0$ para $t = t$ e, $q_t = 0$ para $q_t = q_t$, obtém-se a Equação 1.5, que consiste em sua forma não linear, na qual k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mg.min).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.4)$$

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 \int_0^t dt \quad (1.4a)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (1.5)$$

A Equação 1.5 pode ser linearizada em pelo menos três (03) diferentes formas, sendo estas apresentadas na Tabela 1.8. (CHOWDHURY e SAHA, 2011).

De acordo com Gupta et al. (2011b), o valor da constante k_2 depende das considerações assumidas, a saber: concentração inicial de metal em solução, pH, temperatura e velocidade de agitação do sistema. Logo, assume-se que quanto mais concentrado estiver o meio, maior será o tempo para que o equilíbrio seja estabelecido, e conseqüentemente, menor será o valor da constante k_2 .

Tabela 1.8 Formas linearizadas do modelo de pseudossegunda ordem

Regressão linear (PSO)	Equação	Representação gráfica	Parâmetros
Tipo 1	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$\frac{t}{q_t} \text{ vs } t$	$q_e = 1/\text{inclinação}$ $k_2 = \text{inclinação}^2/\text{intercepto}$
Tipo 2	$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{1}{t}$	$\frac{1}{q_t} \text{ vs } \frac{1}{t}$	$q_e = 1/\text{intercepto}$ $k_2 = \text{intercepto}^2/\text{inclinação}$
Tipo 3	$q_t = q_e - \frac{1}{k_2 q_e^2} \frac{q_t}{t}$	$q_t \text{ vs } \frac{q_t}{t}$	$q_e = \text{intercepto}$ $k_2 = 1/(\text{intercepto} \times \text{inclinação})$

Fonte: *Adaptado de* Chowdhury e Saha (2011)

1.11.3. Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético proposto por Zeldowitsch (1934), mais conhecido como modelo de Elovich, tem sido aplicado na modelagem de adsorção por quimissorção entre sistemas de interface gás-sólido e líquido-sólido. Este modelo considera que a superfície do material adsorvente é energeticamente heterogênea e que, a cinética de adsorção na condição de baixa cobertura superficial, não sofre influências da dessorção ou de possíveis interações entre as moléculas do adsorbato (PEZOTI et al., 2016).

A Equação 1.6 representa a forma diferencial do modelo e integrando-a nas condições de contorno de $t = 0$ para $t = t$ e, $q_t = 0$ para $q_t = q_t$ obtém-se a Equação e 1.7, que consiste em sua forma não linear.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (1.6)$$

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{\exp(-\beta q_t)} = \int_0^t \alpha dt \quad (1.6a)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (1.7)$$

O modelo em sua forma linear está apresentado pela Equação 1.8, na qual as constantes α (mg/g.min) e β (g/mg) estão relacionadas à taxa de quimissorção e constante de dessorção, as quais são obtidas através do coeficiente linear e angular do gráfico de q_t em função de $\ln(t)$.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (1.8)$$

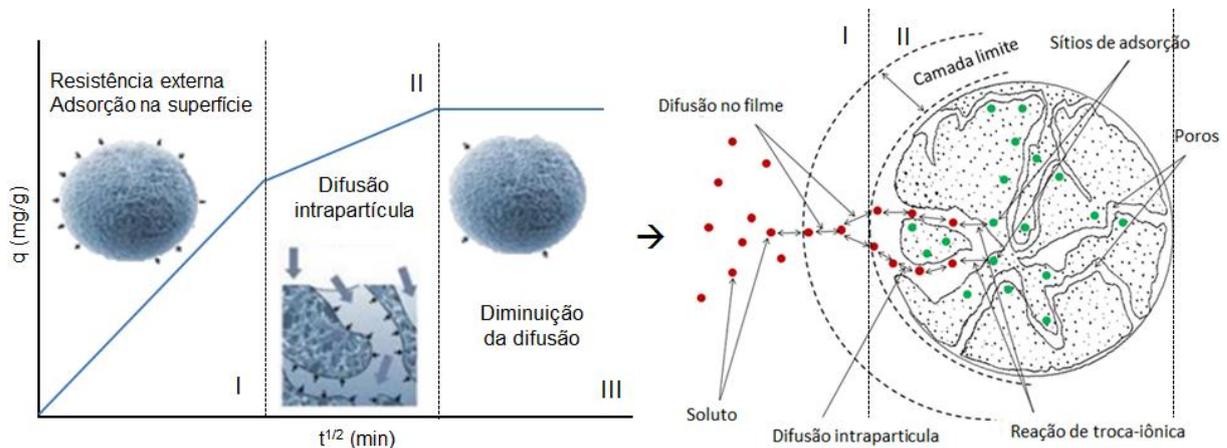
1.11.4. Modelo de difusão intrapartícula

O modelo proposto por Weber e Morris (1963) descreve que a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo quando a difusão intrapartícula passa a ser o fator determinante do processo de adsorção. Este modelo considera a ocorrência da adsorção em três estágios relativos às regiões lineares:

- i) referente à resistência externa e adsorção em superfície;
- ii) referente à difusão intrapartícula das moléculas de soluto no interior dos poros do adsorvente e/ou difusão sob superfície;
- iii) referente à diminuição da difusão devido à baixa concentração de adsorbato em solução e possível saturação dos sítios de adsorção - equilíbrio cinético (BERTAGNOLLI, 2013; AL-JUBOURI e HOLMES, 2017).

Na Figura 1.9 estão representadas estas etapas do modelo de difusão intrapartícula.

Figura 1.9 Etapas do modelo de difusão intrapartícula



Fonte: Adaptado de Bertagnolli (2013); Al-Jubouri e Holmes (2017).

Este modelo é representado pela Equação 1.9 no qual é possível obter a constante de difusão intrapartícula, k_{dif} , (mg/g.min^{1/2}) e C é a constante relacionada à resistência de difusão (mg/g).

$$q_t = k_{dif} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (1.9)$$

Os valores de k_{dif} e C podem ser obtidos através da inclinação e intersecção da curva do gráfico q_t em função de $t^{1/2}$, respectivamente.

O emprego do modelo de difusão intrapartícula possibilita avaliar se a difusão é a etapa determinante da velocidade no processo de transferência de massa (WEBER e MORRIS, 1963). Este modelo indica que o processo de adsorção é controlado pela difusão intrapartícula se o seguimento de reta da representação gráfica interceptar a origem. Também é importante ressaltar que a Equação 1.9 faz uma aproximação da cinética de difusão do soluto nos poros, sem considerar uma possível influência das dimensões dos poros no processo de adsorção (GUPTA et al., 2011b).

1.11.5. Modelo de Boyd

O modelo de difusão proposto por Boyd et al. (1947) é utilizado para avaliar se a taxa de adsorção do soluto é controlada pela transferência de massa externa ou interna. A Equação 1.10 descreve a fração de adsorbato que é retida em um dado instante t e B_t é uma função de F determinada pelas Equações 1.11 e 1.12.

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt), F = \frac{q_t}{q_e} \quad (1.10)$$

$$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{2} \right)} \right)^2 \quad \text{Para } F < 0,85 \quad (1.11)$$

$$B_t = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad \text{Para } F > 0,85 \quad (1.12)$$

O valor de Bt pode ser calculado para cada q_t avaliado. Testes de Bt em função de t são utilizados para avaliar qual etapa é limitante do processo de adsorção, se é determinada pela difusão no poro ou por difusão no filme. Se a representação gráfica resultar em uma linha reta que intercepta a origem, o mecanismo de difusão intrapartícula é confirmado. Do contrário, o processo de adsorção é controlado pela difusão externa na superfície do material (ZHOU et al., 2016).

A constante de Boyd (B) pode ser obtida através da inclinação do gráfico. O coeficiente de difusão (D) relaciona-se à constante de Boyd através da Equação 1.13.

$$B = \frac{(\pi^2 D)}{d^2} \quad (1.13)$$

na qual D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$); d é o diâmetro médio das partículas (cm) e B é a constante de Boyd (-).

Na literatura, tem sido observada a obtenção de parâmetros distintos, quando consideradas diferentes formas linearizadas de um mesmo modelo. Chowdhury e Saha (2011) avaliaram o ajuste linear do modelo de pseudossegunda ordem Tipo 1, Tipo 2 e Tipo 3 (Tabela 1.8) na adsorção do corante Safranina sobre casca de arroz e encontraram parâmetros distintos entre estas avaliações, sendo q_e variando entre 17,39 – 18,33 mg/g e k_2 variando entre $7,45 \times 10^{-3}$ e $7,80 \times 10^{-3}$ (g/mg.min). Os autores observaram um $R^2 > 0,979$ nestas condições. Jorfi et al. (2017), ao avaliarem a adsorção do Cr (VI) em zeólita pelas linearizações Tipo 1 e Tipo 2, obtiveram q_e de 1,26 mg/g e 0,57 mg/g e k_2 de 1,39 g/mg.min e 1,37 g/mg.min, respectivamente. O R^2 encontrado pelos autores foi superior a 0,979.

1.12. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção representam as concentrações na fase sólida e na fase líquida ao considerar a quantidade do adsorbato no material adsorvente e em solução ao se atingir o equilíbrio químico. As moléculas ou íons do adsorbato quando em contato com o material adsorvente tendem a fluir da fase líquida para a superfície do adsorvente até que a concentração do soluto se torne constante (FERREIRA et al., 2015; RAULINO, 2016). Essa relação pode ser representada através do esquema (f) de reação.



Na qual A representa soluto a ser adsorvido, B refere-se ao adsorvente e, A_nB é referente ao par adsorvente-adsorbato após o processo de adsorção.

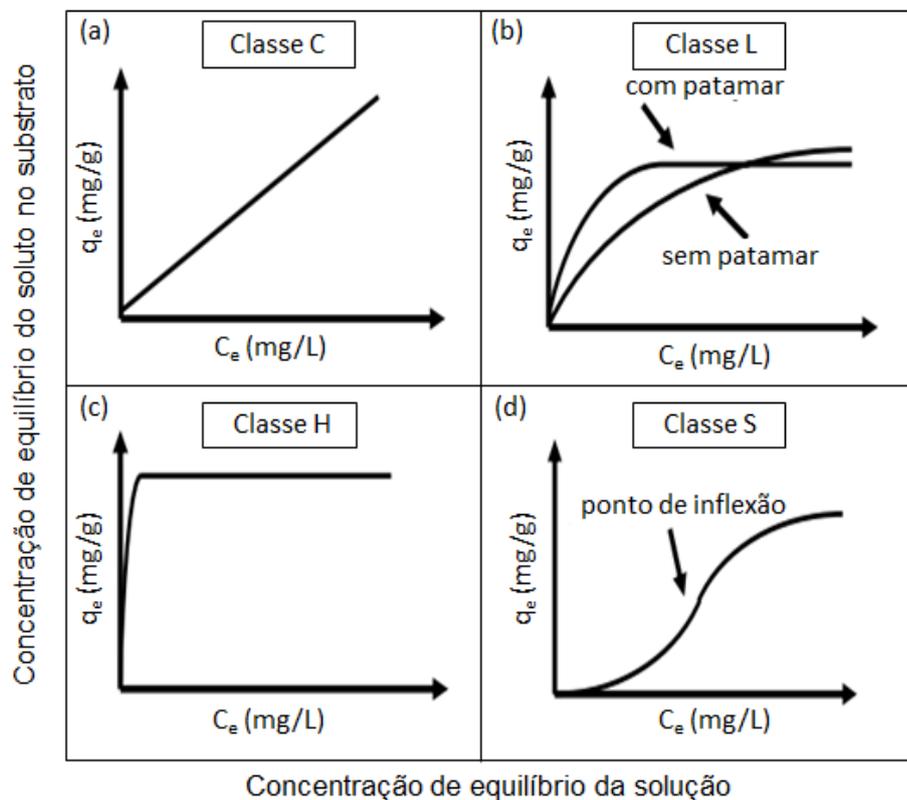
As isotermas auxiliam na descrição do mecanismo de adsorção entre os vários tipos de poluentes e os materiais adsorventes, além de determinar a capacidade máxima de adsorção do material (RAMOS et al., 2015). Giles e Smith (1974) elaboraram uma classificação para as isotermas de adsorção, compreendendo-as em quatro classes principais (Figura 1.10).

A isoterma da classe C (Figura 1.10a) corresponde a uma reta que tem início na origem do gráfico de concentração de equilíbrio do soluto no substrato (q_e) em função da

concentração de equilíbrio da solução (C_e), a qual indica que o número de sítios ativos presente no adsorvente é constante. Essa classe de isoterma define que a quantidade de adsorbato adsorvido é a mesma para qualquer concentração de solução considerada, o que é denominado de “coeficiente de distribuição” ou “coeficiente de partição” (GILES e SMITH, 1974; LIMOUSIN et al., 2007).

A isoterma do tipo L (Figura 1.10b) apresenta uma inclinação não linear e convexa, à qual pode resultar em um patamar e indicar uma possível capacidade máxima de saturação do adsorvente, devido à máxima interação entre adsorbato-adsorvente. No caso de não ser atingida uma saturação perceptível, tem-se uma redução gradativa da inclinação da curva à medida que a interface líquida se torna mais concentrada (GILES e SMITH, 1974)

Figura 1.10 Principais classes de isotermas de adsorção



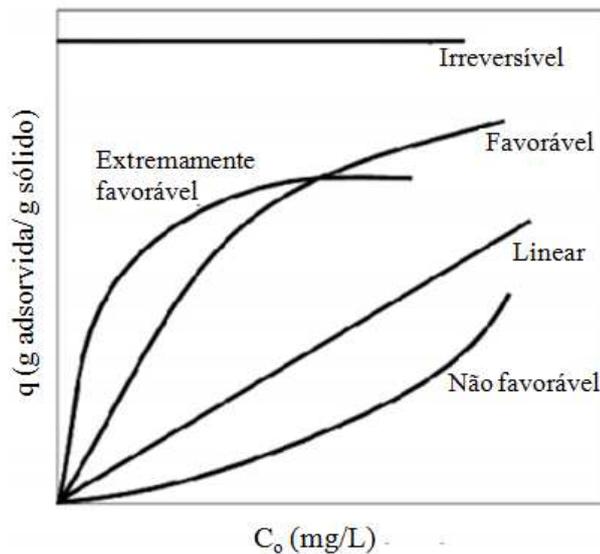
Fonte: Adaptado de Giles e Smith (1974)

A isoterma do tipo H (Figura 1.10c) descreve um caso especial de isoterma classe L, a qual apresenta inicialmente um aumento abrupto que confere a condição de alta afinidade do soluto pelo sólido, principalmente em baixas concentrações. Esta classe de isoterma consiste em uma elevada adsorção inicial, sendo o equilíbrio atingido logo em seguida.

A isoterma da classe S, de forma sigmoideal (Figura 1.10d) descreve que, no início do processo de adsorção há uma maior interação entre os íons metálicos com o solvente em vista da interação entre o adsorbato e o adsorvente. Isso resulta na adsorção superficial, em pequenas quantidades de moléculas de baixa afinidade com o adsorvente. O ponto de inflexão da isoterma consiste em uma adsorção cooperativa (GILES e SMITH, 1974), uma vez que a superfície do sólido já se encontra recoberta por moléculas do adsorbato.

De acordo com McCabe et al. (1993), a isoterma do tipo linear implica em uma adsorção proporcional à concentração do soluto na fase fluida. A isoterma do tipo convexa descreve um processo de adsorção favorável e irreversível, pelo qual é possível obter altas capacidades de remoção mesmo sob condições de baixas concentrações do soluto no meio. Já nas isotermas côncavas a adsorção passa a ser favorável somente em casos em que há altas concentrações do soluto. Na Figura 1.11 estão apresentadas esquematicamente as formas mais comuns de isotermas de adsorção.

Figura 1.11 Isotermas de Adsorção



Fonte: Adaptado de McCabe et al. (1993)

A análise dos modelos de isotermas de adsorção mostra-se importante na medida em que permite quantificar a capacidade de adsorção do adsorvente e prever os principais mecanismos relacionados ao processo de adsorção. Além disso, seus parâmetros são fundamentais para a análise e dimensionamento dos sistemas de adsorção (NAG et al., 2017).

Dentre os modelos de isotermas de adsorção, as isotermas de Langmuir (1918) e de Freundlich (1906), originalmente baseadas na adsorção entre interfaces gás-sólido, são as

mais utilizadas para descrever o equilíbrio de adsorção de poluentes presentes nas águas e em efluentes (ISA et al., 2008; ROSALES et al., 2016). Outras isotermas também têm sido aplicadas para o mesmo fim, sendo estas apresentadas nos próximos itens deste trabalho.

1.12.1. Isotermas de adsorção com dois e três parâmetros

As isotermas de adsorção de dois (02) e de três (03) parâmetros tem sido consideradas para avaliar os mecanismos de adsorção do cromo hexavalente, Cr (VI), em adsorventes naturais. Na Tabela 1.9 estão apresentadas as isotermas de maior recorrência na literatura para fins comparativos.

No presente trabalho foram consideradas as formas originais das isotermas de dois parâmetros propostas por Freundlich (1906), Langmuir (1918) e Temkin (1940). Com relação às isotermas de três parâmetros, foram considerados os modelos de Sips (1948), Redlich-Peterson (1959) e Toth (1971).

1.12.1.1. Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich (Freundlich, 1906) descreve o processo de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas, sendo utilizado para estabelecer uma relação entre a quantidade de soluto incorporado no material adsorvente bem como sua concentração em solução ao atingir o equilíbrio do sistema (BONIOLO, 2010). Considera-se que os sítios de ligação mais fortes são primeiramente preenchidos pelos íons do metal em solução e que a força de ligação diminui à medida que a taxa de adsorção aumenta.

Este modelo (Equação 1.14) não prevê uma saturação do adsorvente e considera a ocorrência da adsorção em multicamadas, sendo esta normalmente a melhor representação teórica mediante a obtenção de dados experimentais. A forma linearizada do modelo é apresentada pela Equação 1.15.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (1.14)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (1.15)$$

nas quais: q_e é a quantidade de adsorbato presente na fase sólida no equilíbrio (mg/g); K_F é a constante de adsorção (mg/g); C_e é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L) e $1/n_F$ corresponde ao fator de heterogeneidade.

Tabela 1.9 Modelos de isotermas considerados para avaliar a adsorção do Cr (VI).

Adsorvente	Cr (VI) mg/L	$q_{e,máx}$ (mg/g)	Isotermas utilizadas	Modelo de melhor ajuste	Referência
Fibra de coco	200	6,3	Freundlich, Langmuir, Toth, Sips e Redlich Peterson	Redlich-Peterson e Toth (não linear)	GONZALEZ et al. (2008)
Carvão da fibra do coco	20-60	38,5	Freundlich e Langmuir	Langmuir (linear)	CHAUDHURI E AZIZAN (2012)
Carvão da casca de coco	20-60	6,69	Freundlich, Langmuir e Dubinin-Radushkevich	Langmuir (linear)	WU et al. (2013a)
Carvão da casca de coco	10-50	5,26		Langmuir (linear)	WU et al. (2013b)
Semente de mamão	10-50	5,85	Freundlich e Langmuir	Langmuir (linear)	CHITHRA et al. (2014)
Casca de Cipreste (<i>Cupressus lusitanica</i>)	10-1200	305,4	Freundlich e Langmuir	Langmuir (não-linear)	MUÑOZ et al. (2015)
Carvão da casca de arroz	50-250	52,13	Freundlich, Langmuir e Temkin	Freundlich (linear)	SUGASHINI et al. (2015)
Fibra de coco	25-125	4,71	Freundlich, Langmuir e Temkin	Langmuir (linear)	CHWASTOWSKI et al. (2017)
Turfa canadense		4,61			
Carvão da casca de Algaroba	20-140	0,40	Freundlich e Langmuir	Langmuir (não-linear)	KUMAR e TAMILARASAN (2017)
Folha de jaca	10-100	32,29	Dubinin-Radushkevich, Freundlich, Langmuir e Temkin	Langmuir (linear)	NAG et al. (2017)
Casca de cebola		19,88			
Casca de alho		9,22			
Folha de bambu		10,76			
Casca de coco-verde		8,73			
Casca de Macadâmia (<i>in natura</i>)	25-300	45,23	Freundlich, Langmuir, Sips e Redlich Peterson	Redlich-Peterson (não linear)	PAKADE et al. (2017)

As constantes K_F e $1/n_F$ podem ser obtidas através do intercepto e inclinação do gráfico de $\log q_e$ em função do $\log C_e$. O parâmetro n_F é um indicativo de favorabilidade do processo de adsorção, quando inserido no intervalo $1 < n_F < 10$ (BRDAR et al., 2012b). O fator exponencial desta isoterma ($1/n_F$) normalmente varia entre 0 e 1, e relaciona-se à intensidade de adsorção e heterogeneidade da superfície do adsorvente, descrevendo um processo mais heterogêneo à medida que o valor se aproxima de zero. Se $1/n_F < 1$, as interações entre adsorvente-adsorbato são mais fortes, caracterizando uma adsorção química. No entanto para $1/n_F > 1$, as ligações entre adsorvente-adsorbato são mais fracas, o que caracteriza uma adsorção física (MATOUQ et al., 2015).

1.12.1.2. Isoterma de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir (Langmuir, 1918) descreve o mecanismo de adsorção em monocamadas e em superfícies energeticamente homogêneas, o qual considera a presença de um equilíbrio dinâmico entre as taxas de adsorção e dessorção do soluto, entre a fase fluida e o material adsorvente. Para a validação do modelo, as considerações apresentadas a seguir devem ser atendidas (VOGEL, 1981; ATKINS e JONES, 2006):

- i) Os sítios disponíveis para a adsorção são equivalentes em termos energéticos e com superfície uniforme, e a capacidade de adsorção de uma molécula em um determinado sítio independe da ocupação dos sítios vizinhos;
- ii) A adsorção deve seguir o recobrimento de uma monocamada;
- iii) Pressupõe-se que não haja interação entre as moléculas que são adsorvidas.

A Equação 1.16 representa o modelo em sua forma não linearizada, na qual, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do material adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_m é a capacidade máxima de adsorção na monocamada (mg/g); K_L é a constante de adsorção (L/mg) e C_e é a concentração no equilíbrio (mg/L).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.16)$$

As formas linearizadas do modelo são apresentadas pelas Equações de 1.17 – 1.21, conforme Tabela 1.10, sendo estas utilizadas para determinar os parâmetros K_L e q_m .

Tabela 1.10 Formas linearizadas do modelo de isoterma de Langmuir

Isoterma	Forma Linear	Representação gráfica	Equação
Langmuir 1	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$	$1/q_e$ vs $1/C_e$	(1.17)
Langmuir 2	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m}$	C_e/q_e vs C_e	(1.18)
Langmuir 3	$q_e = -\frac{1}{K_L} \frac{q_e}{C_e} + q_m$	q_e vs q_e/C_e	(1.19)
Langmuir 4	$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_m$	q_e/C_e vs q_e	(1.20)
Langmuir 5	$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$1/C_e$ vs $1/q_e$	(1.21)

Adaptado de Moroi et al. (2016).

Uma característica essencial desta isoterma é o fator de separação (R_L) o qual indica a favorabilidade do processo de adsorção quando $0 < R_L < 1$, sendo este apresentado pela Equação 22, na qual K_L condiz à constante de adsorção (L/mg) e C_o é referente à concentração inicial do soluto (mg/L) (KUMAR e TAMILARASAN, 2017).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_o} \quad (1.22)$$

Sendo:

- i) Processo de adsorção irreversível se $R_L=0$;
- ii) Adsorção favorável quando $0 < R_L < 1$;
- iii) Adsorção linear se $R_L=1$;
- iv) Adsorção desfavorável se $R_L > 1$.

1.12.1.3. Isoterma de Temkin

O modelo de isoterma proposto por Temkin (Temkin e Phyzev, 1940) considera a interação entre adsorvente-adsorbato, à qual assume um decréscimo linear do calor de adsorção ao passo em que há um aumento da cobertura superficial do material adsorvente pelos íons do soluto, caracterizando a adsorção pela distribuição uniforme das energias de ligação até ser atingida uma energia de ligação máxima (PICCIN et al., 2011).

O modelo de Temkin está apresentado em duas formas, não linearizada e linearizada, através das Equações 1.23 e 1.24, respectivamente, na qual $B = \frac{RT}{b_T}$, K_T é a constante de ligação no equilíbrio (L/mg), que corresponde à máxima energia de ligação; b_T relacionado ao calor de adsorção (J/mol); R_{cug} é a constante universal dos gases (8,314 J/K.mol) e T é a temperatura (K).

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln(K_T \cdot C_e) \quad (1.23)$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (1.24)$$

Pela linearização do modelo, os valores das constantes K_T e RT/b_T podem ser obtidos através do intercepto e inclinação do gráfico de q_e em função de $\ln C_e$.

1.12.1.4. Isoterma de Sips

Sips (1948) propôs um modelo de isoterma de adsorção que correlaciona os modelos de Langmuir e de Freundlich em um único modelo, sendo este conhecido também como isoterma de Langmuir-Freundlich. Nas condições de baixas concentrações de adsorbato, a isoterma assume um comportamento semelhante ao modelo de Freundlich, e, nas condições de altas concentrações de adsorbato, permite prever uma capacidade máxima de adsorção referente à cobertura em monocamada.

O modelo de Sips é apresentado pela equação 1.25.

$$q_e = \frac{q_m (K_s C_e)^{n_s}}{1 + (K_s C_e)^{n_s}} \quad (1.25)$$

na qual,

q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g),

q_m é a capacidade máxima de adsorção teórica em monocamada (mg/g),

C_e é a concentração de soluto no equilíbrio (mg/L),

k_s é a constante de reação de adsorção (L/g) e

n_s é a constante do modelo de Sips.

A constante (n_s) do modelo indica o grau de heterogeneidade energético da superfície do adsorvente. Se $n=1$, o modelo reduz-se à isoterma de Langmuir indicando um sistema homogêneo. Para $n<1$, caracteriza um material energeticamente heterogêneo, no qual o grau de heterogeneidade aumenta à medida que o valor de n vai se tornando reduzido (TOLEDO et al., 2013).

1.12.1.5. Isoterma de Redlich-Peterson

Redlich e Peterson (1959) propuseram um modelo que incorpora as características das isotermas de Langmuir e Freundlich em uma única equação geral de três parâmetros, o qual permite representar o equilíbrio de adsorção sobre uma faixa de concentração mais ampla (BRDAR et al., 2012a).

A Equação 1.26 apresenta o modelo proposto, o qual pode ser considerado para adsorventes de superfícies energeticamente homogêneas e heterogêneas. O modelo reduz-se a uma isoterma linear na condição de baixa cobertura em superfície e, para a isoterma de Langmuir quando β_{RP} se aproximar de um (1). Quando β_{RP} se aproximar ao valor zero (0), o modelo assemelha-se às condições descritas por Freundlich.

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + \alpha_{RP} \cdot C_e^{\beta_{RP}}} \quad (1.26)$$

na qual, k_{RP} é a constante de adsorção (L/mg)

α_{RP} é o coeficiente de afinidade (mg/L)

β_{RP} é o parâmetro de heterogeneidade, sendo este inserido no intervalo entre zero e um ($0 < \beta \leq 1$).

Sua forma linearizada é apresentada pela Equação 1.27, na qual as constantes K_{RP} e α_{RP} podem ser obtidas através do intercepto e inclinação do gráfico de C_e/q_e em função de $C_e^{\beta_{RP}}$, respectivamente.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{\alpha_{RP}}{K_{RP}} C_e^{\beta_{RP}} \quad (1.27)$$

1.12.2. Isoterma de Toth

Toth (1971) propôs um modelo de isoterma de adsorção, originalmente aplicado em sistemas de adsorção gás-sólido, a fim de descrever a sorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo é derivado da teoria potencial e assume que há uma distribuição assimétrica de energias pelos sítios de ligação do material adsorvente. Também considera, que a maioria dos sítios de adsorção apresentam uma energia de adsorção abaixo da energia máxima de adsorção.

O modelo de Toth é apresentado pela Equação 1.28.

$$q_e = q_{to} \left(\frac{b_{to} C_e}{(1 + (b_{to} C_e)^{n_T})^{1/n_T}} \right) \quad (1.28)$$

na qual,

q_{to} corresponde à quantidade máxima de soluto adsorvida (mg/g)

b_{to} é a constante da isoterma de Toth (mg/L)

n_T é o parâmetro de heterogeneidade, o qual varia de 0 a 1. Para $n_T = 1$, a superfície do adsorvente é caracterizada por uma distribuição homogênea dos sítios de adsorção (BRDAR et al., 2012a).

CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

2.1.1. Solução aquosa sintética de cromo

Para este estudo, foi utilizada uma solução padrão do metal cromo hexavalente, visto que o Cr (VI) tem sido encontrado em altas concentrações nos efluentes da indústria do segmento metal-mecânico. Segundo Coppi e Tannous (2015), a concentração de 244,0 mg/L foi encontrada em um efluente de uma indústria de galvanoplastia da região de Campinas, estando acima do permitido pela legislação, conforme CONAMA 430/2011 - artigo 16. O pH 2 é característico da amostra bruta.

2.1.1.1. Solução estoque de cromo (VI)

Para o preparo da solução estoque de cromo (VI) a 1000 mg/L foram dissolvidas quantidades precisas do sal dicromato de potássio P.A ($K_2Cr_2O_7$) (Dinâmica – grau padrão), em balão volumétrico, conforme a relação de 1,4144 g a cada 0,5 L de água destilada, conforme descrito pela norma SMEWW 3500-Cr B. As soluções foram preparadas e quantificadas no dia de execução de cada ensaio.

2.1.1.2. Diluição da solução estoque de cromo (VI)

Para obter as soluções nas concentrações de 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L e 250 mg/L, foram realizadas diluições a partir de uma solução estoque padrão, conforme ilustrado pela Figura 2.1

Figura 2.1 Solução estoque padrão e diluições nas concentrações desejadas



As diluições foram realizadas utilizando-se a Equação 2.1.

$$C_i \cdot V_i = C_d \cdot V_d \quad (2.1)$$

na qual, C_i é a concentração da solução estoque padrão (mg/L); V_i é o volume necessário a ser utilizado da solução estoque padrão (L); C_d é a concentração desejada (mg/L) e V_d é o volume desejado (L).

2.1.1.3. Solução para ajuste de pH

A fim de se ajustar o pH da solução de cromo hexavalente para os ensaios de adsorção, foram preparadas soluções de NaOH e HNO₃ na concentração de 0,1 M.

1. Solução 0,1M de NaOH

Para o preparo da solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1M, foi utilizado o reagente concentrado (Synth, P.A) cujas propriedades são:

- pH = 14,0.
- Massa molar: 40,0 g.

Foram preparados 250 mL da solução de NaOH a 0,1M, sendo a massa necessário de reagente, determinada através da Equação 2.2.

$$Conc = \frac{m}{MM \cdot V} \quad (2.2)$$

na qual, $Conc$ é a concentração da solução (Molar); m é a massa de reagente utilizada (g); MM é a massa molar do reagente (g/mol) e V é o volume da solução (L).

Assim, para o preparo de 250 mL da solução desejada, foram dissolvidos 1,0 g de NaOH em água destilada, e a solução foi avolumada com o uso de balão volumétrico de 250 mL.

2. Solução 0,1M de HNO₃

Para o preparo da solução de ácido nítrico (HNO₃) a 0,1M, foi utilizado o reagente concentrado P.A (Química Moderna Gold, pureza 65%), cujas propriedades são:

- Massa específica = 1,48 g/mL
- Massa molar: 63,0119 g.

Foram preparados 250 mL da solução de HNO₃ a 0,1M, sendo a massa necessária de reagente determinada através da Equação 2.2.

Devido ao fato do reagente ser líquido, por meio da relação de massa específica, foi possível determinar o volume necessário para o preparo da solução, conforme apresentado pela Equação 2.3, na qual, ρ é a densidade do HNO₃ (g/mL), m é a massa utilizada (g) e V é o volume de ácido necessário (mL).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.3)$$

Assim, para o preparo de 250 mL da solução desejada, foram utilizados 1,11 mL de HNO₃, por meio da diluição em água destilada e a solução avolumada com o uso de balão volumétrico de 250 mL.

2.1.1.4. Solução de 1,5-difenilcarbazida

A solução de 1,5-difenilcarbazida foi preparada por meio da dissolução de 250 mg de 1,5-difenilcarbazida P.A (NEON) em 50 ml de acetona P.A (Synth), de acordo com a norma padrão SMEWW 3500-Cr B. A solução preparada foi armazenada em frasco âmbar a fim de evitar sua degradação, à temperatura ambiente, com validade de 3 meses a partir da data de preparo.

2.1.2. Biomassa estudada

A biomassa utilizada como meio adsorvente na forma *in natura*, fibra de coco (mesocarpo), proveniente dos resíduos sólidos do município de Campinas – SP, foi previamente desfibrilada pelo Laboratório de Embalagens de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos FEA/UNICAMP e posteriormente moída utilizando um moinho de facas acoplado a um motor de indução, de 1720 rpm, CV3 (Marca Eberle, modelo B90 L4). Na sequência as amostras foram peneiradas utilizando duas peneiras consecutivas da série Tyler n°. 35 e n°. 48 com aberturas de malha de 420 μ m e 297 μ m, respectivamente (Granutest, Brasil) e submetidas a uma vibração de frequência de nove (9) (Produtest, Modelo T, Brasil), por um tempo de dez (10) minutos, obtendo um diâmetro médio de 359 μ m. A Figura 2.2 mostra a fibra de coco *in natura* utilizada neste trabalho.

Figura 2.2 Amostra da fibra de coco *in natura* - $\bar{d}_p=359 \mu\text{m}$



Fonte: Acervo Pessoal

A escolha da granulometria baseou-se em estudos realizados por Sousa (2007) e Rocha et al. (2012), os quais utilizaram casca e mesocarpo do coco verde nos tamanhos de $< 250 \mu\text{m}$ e $< 419 \mu\text{m}$, respectivamente, como bioadsorvente na remoção de contaminantes.

2.1.3. Pré-tratamento da biomassa

As amostras na granulometria escolhida foram lavadas com água deionizada, sendo estas submersas em béquer por sucessivas vezes, até que o filtrado apresentasse um aspecto incolor, a fim de remover impurezas. Ao todo, foram realizados quatro ciclos de lavagem e então a fibra foi levada para a secagem em estufa (Quimis, Q314M-242, Brasil) a $103 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 16 horas, através de adaptação da norma padrão ASTM E871- 82 (2013). Com isso, a biomassa foi considerada como base seca.

2.2 Métodos

Análise de área superficial foi realizada para o material *in natura*, o qual foi utilizado em ensaios cinéticos de adsorção a fim de avaliar a capacidade de adsorção do material mediante a remoção do Cr (VI) das soluções sintéticas em diferentes concentrações.

2.2.1 Caracterização da biomassa

2.2.1.1 Área Superficial

Para determinar a área superficial da fibra de coco *in natura* foi considerado o método de fisissorção proposto por Brunauer-Emmett-Teller (BET), o qual emprega a adsorção/dessorção de nitrogênio a uma temperatura de 77 ± 5 K (ROCHA et al., 2012).

O método de adsorção proposta por Brunauer, Emmett e Teller (BET) considera que os postulados de Langmuir podem ser aplicados a cada camada de adsorção e que apenas a primeira camada de moléculas adsorvidas está em contato com a superfície do adsorvente, via forças de ligação. O calor de adsorção da primeira camada assume um valor ΔE_1 , enquanto que nas demais, assume que este valor é igual ao calor de liquefação do adsorbato (ΔE_L), sendo este N_2 (BRUNAUER et al., 1938).

O método BET, ao considerar a pressão de saturação do gás na formação de um número ilimitado de camadas sobre a superfície, é representado pela Equação 2.4. O gráfico de $(P/P_o)/V_a(1-P/P_o)$ em função de P/P_o resulta em uma reta linear com inclinação equivalente a $(C-1)/V_m C$ e intersecção $1/V_m C$.

$$\frac{P/P_o}{V_a(1 - P/P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2.4)$$

na qual V_a corresponde ao volume adsorvido na pressão P (cm^3/g); V_m corresponde ao volume adsorvido na pressão infinita (considerando o preenchimento total da superfície em monocamada) (cm^3/g); P é a pressão medida no estado de equilíbrio (mmHg) e P_o é a pressão inicial do sistema (mmHg).

No cálculo da área superficial é utilizado o volume da monocamada (V_m) a partir da área ocupada por uma molécula do adsorbato, empregando-se a Equação 2.5, na qual N é o número de Avogadro e w é a área ocupada por uma molécula de adsorbato (m^2).

$$S_{BET} = V_m \cdot N \cdot w \quad (2.5)$$

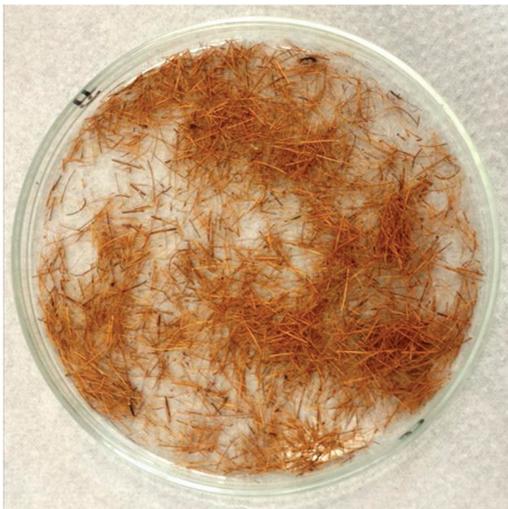
Neste trabalho, foram realizadas duas análises com diferentes condições de pré-tratamento. A primeira análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biomassa e Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, com o uso do equipamento (ASAP 2000, Micromeritics, EUA). A segunda análise foi realizada no Laboratório de Engenharia Ambiental/Engenharia de Processos Ambientais

(LEA/LEPA) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, com o uso do equipamento (BET NOVA 1200e, Quantachrome, EUA).

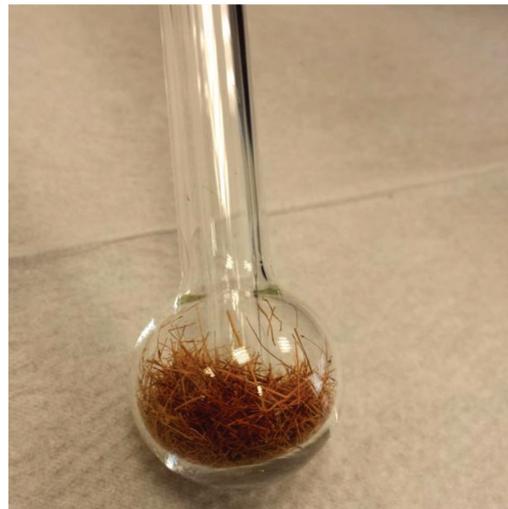
Na Figura 2.3 estão apresentados o corte do material em um tamanho médio de 0,6 mm (2.3a), o aparato de medição (Figura 2.2b), o equipamento ASAP 2000 (Figura 2.2c) e o equipamento BET NOVA 1200e.

Figura 2.3 Análise de área superficial do adsorvente

(a) Corte do material



(b) Aparato de leitura



(c) ASAP 2000



(d) BET NOVA1200e



Os parâmetros de pré-tratamento (secagem da fibra *in natura*) e de operação do equipamento são apresentados pela Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Condições operacionais e de pré-tratamento para a análise da área superficial

Laboratório	Corte do material (mm)	Secagem em estufa		Massa (g)	Operação do Equipamento	
		T(°C)	Tempo (h)		T(°C)	Tempo (h)
LRAC	0,6	100	6	0,4708	100	6
LEA/LEPA		60			80	24

2.2.2 Determinação de diferentes variáveis sobre o processo de adsorção

2.2.2.1 Análise do pH sobre a adsorção

Com o intuito de encontrar o melhor pH para a maior eficiência na remoção dos metais, foram realizados ensaios de adsorção com a biomassa *in natura* variando o pH de 1 a 7 da solução padrão. O ajuste da acidez do pH de cada solução foi realizado por meio da adição de 0,1 M HNO₃ e/ou 0,1 M NaOH. A massa preliminar de material adsorvente considerada foi de 0,5 g e o tempo de contato de 60 minutos, sendo estes os valores apresentados por Malik et al. (2017a), os quais também avaliaram a adsorção de metais utilizando como material adsorvente, a casca de coco.

O sistema consistiu em um volume de solução de 50 mL em Erlenmeyer submetido a uma velocidade de agitação constante de 250 rpm em agitador magnético (LAB 1000, LM-MS-PB) com placa de agitação de diâmetro 135 mm, e peixinho magnético (30 mm x 7 mm), a uma concentração inicial de cromo hexavalente de 100 mg/L na condição de temperatura ambiente (24°C ± 1°C). O tamanho médio de partícula utilizado foi de 359 µm. Cessado o tempo estabelecido para o sistema, alíquotas foram retiradas e quantificadas em espectrofotômetro UV-Visível da marca HACH (modelo DR 2010, Loveland, EUA), o qual quantifica a concentração do metal em mg/L.

A capacidade de remoção para todos os pH foi avaliado por meio da Equação 2.7, na qual: C_0 é a concentração inicial e C_f é a concentração final de metal na solução, e $R(\%)$ a eficiência de remoção.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} 100 \quad (2.7)$$

2.2.2.2 *Análise da quantidade de material adsorvente no processo de adsorção*

O teste para avaliar a quantidade de material adsorvente necessária para que se tenham altos índices de remoção do metal foi realizado partindo de uma variação de massa de biomassa de 0,1 g para 0,6 g (2 g/L – 12 g/L). Os ensaios foram conduzidos sob agitação magnética (LAB 1000, LM-MS-PB), nas condições: concentração inicial de cromo hexavalente de 100 mg/L, volume de solução de 50 mL em Erlenmeyer (125 mL), pH na melhor condição encontrada conforme ensaio descrito em 2.2.2.1, tempo de contato de 60 minutos, tamanho médio de partícula de 359 μm e na condição de temperatura ambiente ($24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$).

2.2.2.3 *Análise do tempo de contato*

Os ensaios foram conduzidos sob agitação magnética (LAB 1000, LM-MS-PB), em duplicata, na melhor condição de pH e quantidade de material adsorvente encontradas, conforme descrito em 2.2.2.1 e 2.2.2.2, sob agitação de 250 rpm por um intervalo de até 300 minutos em temperatura ambiente ($24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$), com volume de solução de 50 mL em Erlenmeyer (125 mL), variando-se a concentração de metal de 25 mg/L a 250 mg/L, sendo esta faixa de concentração escolhida baseando-se na concentração encontrada em efluente real, conforme apresentado por Coppi e Tannous (2015). Alíquotas foram retiradas em função do tempo em intervalos de até 30 minutos, e quantificadas por espectrofotometria UV-Vis em comprimento de onda de 540 nm. (HACH DR 3900, Loveland, EUA).

A eficiência de remoção e capacidade de adsorção do cromo hexavalente também foi avaliada para cada teste, conforme Equações 2.7 e 2.8 respectivamente.

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (2.8)$$

na qual, q corresponde à quantidade de metal adsorvido no biossorvente; C_0 é a concentração inicial de metal na solução; C_{eq} é a concentração final do metal na solução; m corresponde à massa de biossorvente, e V é o volume da solução.

2.2.2.4 *Análise da concentração inicial da solução Cr (VI)*

Para avaliar a influência da concentração inicial dos íons de cromo hexavalente na capacidade de adsorção da fibra de coco *in natura*, foram consideradas diferentes

concentrações iniciais de Cr (VI): 25, 50, 100, 150, 200 e 250 mg/L. Durante o experimento foram mantidos constantes a massa do adsorvente (0,5 g), temperatura ambiente ($24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$), velocidade de agitação (250 rpm), tempo de contato (300 minutos) e pH (2,0). Foram considerados os valores encontrados no tempo de equilíbrio.

2.2.3 Determinação de Cr (VI) mediante método colorimétrico

As determinações de concentração de cromo hexavalente das amostras foram realizadas por meio do método colorimétrico com o uso do reagente 1,5 difenilcarbazida, conforme descrito no capítulo 3500-CrB do *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water* (RICE et al., 2012).

De acordo com o método, o Cr (VI) presente em solução reage com o 1,5-difenilcarbazida em meio ácido, resultando em uma solução de cor rosada. O preparo das amostras para a leitura em equipamento de espectrometria consiste na adição de 50 mL da amostra na qual são adicionadas 5 gotas de ácido fosfórico P.A (Synth, pureza 85%), para garantir um meio ácido, e em seguida, a solução é transferida para um balão volumétrico de 100 mL, o qual é preenchido com água destilada e são adicionados 2 mL da solução de 1,5-difenilcarbazida. Para realizar a leitura de Cr (VI), deve-se aguardar 5 minutos até que ocorra a reação colorimétrica. O comprimento de onda utilizado no espectrofotômetro foi de 540 nm. A Figura 2.4 ilustra a solução após a reação colorimétrica para a leitura de Cr (VI), a qual passa a ser rosada na presença do metal.

Figura 2.4 Solução aquosa sintética de Cr (VI) após reação colorimétrica

a) amostra sem Cr (VI)

b) amostra com Cr (VI)



Para o preparo das amostras de leitura, foram necessárias algumas diluições das alíquotas a depender das concentrações remanescentes de Cr (VI) em solução após processo de adsorção, devido ao fato do método ser sensível para a detecção de altas concentrações. As alíquotas consistiram na retirada de 0,5 mL da solução sobrenadante, proveniente do ensaio de adsorção, avolumadas em um balão volumétrico de 100 mL, o que resulta em uma diluição de 200 vezes, sendo esta solução resultante denominada de “amostra de leitura”. As diluições realizadas estão apresentadas pela Tabela 2.2.

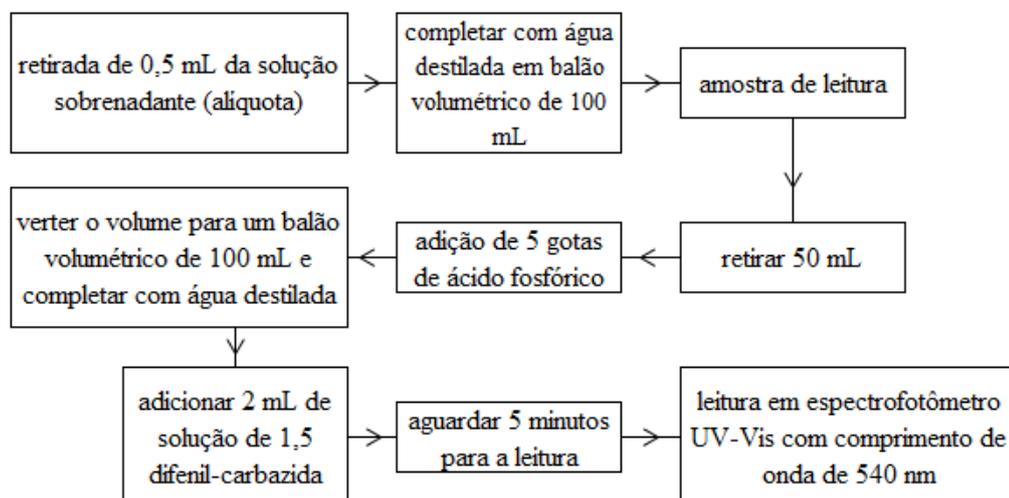
Tabela 2.2 Diluições realizadas para a determinação da concentração de Cr (VI)

Diluição	Volume da amostra de leitura
200 vezes	50,0 mL
400 vezes	25,0 mL
500 vezes	20,0 mL
800 vezes	12,5 mL
1000 vezes	10,0 mL
2000 vezes	5,0 mL

Para as diluições de 400-2000 vezes, fez-se necessário retirar um volume da amostra de leitura e adicionar água destilada até completar um volume de 50 mL (amostra final), conforme descrito pelo método da difenilcarbazida (SMEWW 3500-Cr B).

A Figura 2.5 apresenta o fluxograma referente ao preparo da amostra de leitura para a determinação do Cr (VI) mediante método colorimétrico.

Figura 2.5 Fluxograma do preparo da amostra para a leitura conforme método colorimétrico



2.2.4 Cinética do processo de adsorção

Os dados da curva cinética de adsorção para as concentrações de 25 a 250 mg/L foram ajustados com os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem proposto por Lagergren (1898), pelo modelo de pseudossegunda ordem proposto por Blanchard et al. (1984), pelo modelo cinético de Elovich (Zeldowitsch, 1934), pelo modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963) e pelo modelo de difusão de Boyd (1947). Os dados foram obtidos através da realização de ensaios na condição de valor ótimo de pH e quantidade de material adsorvente, conforme apresentado nas seções 2.2.2.1 e 2.2.2.2. Os tempos avaliados foram de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 minutos. O ensaio foi conduzido em duplicata e a média dos dados obtidos para a concentração de cromo hexavalente, em função do tempo, foram considerados para as curvas cinéticas.

2.2.5 Isotermas de adsorção

Para o ajuste das isotermas de adsorção, foram considerados os valores de capacidade de adsorção (q_e) e concentração final de Cr (VI) no equilíbrio (C_e) para cada solução do metal nas concentrações de 25 a 250 mg/L. Modelos de dois e de três parâmetros foram avaliados, a saber: Langmuir (1906), Freundlich (1918), Temkin (1940), Sips (1948), Redlich-Peterson (1959) e Toth (1940). Com exceção do modelo de Sips e de Toth, todos os modelos foram ajustados por regressão linear e não-linear a fim de avaliar a variação dos parâmetros por meio de cada ajuste. As isotermas de Sips e de Toth foram ajustadas somente pela regressão não-linear.

2.2.6 Análise estatística

O ajuste linear dos modelos cinéticos e de isotermas de adsorção foi realizado com o uso do software Excel 2010 (versão 14.0.4760.1000, Microsoft, EUA). Para determinar o modelo de melhor ajuste aos dados experimentais, foram considerados o coeficiente de determinação (R^2), soma absoluta dos erros (SAE), soma quadrática dos erros (SQE), erro relativo médio (ERM), erro relativo médio absoluto ($ERMA$) e teste chi-quadrado (χ^2), apresentados pelas Equações 2.9 à 2.14.

$$R^2 = \frac{(q_{e,exp} - \bar{q}_{e,calc})_i^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - \bar{q}_{e,calc})_i^2 + \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,calc})_i^2} \quad (2.9)$$

$$SQE \text{ (mg/g)} = \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,calc})_i^2 \quad (2.10)$$

$$SAE \text{ (mg/g)} = \sum_{i=1}^n |q_{e,exp} - q_{e,calc}|_i \quad (2.11)$$

$$ERM \text{ (\%)} = 100 \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{q_{e,exp} - q_{e,calc}}{q_{e,exp}} \right]_i \quad (2.12)$$

$$ERMA \text{ (\%)} = 100 \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{q_{e,exp} - q_{e,calc}}{q_{e,exp}} \right|_i \quad (2.13)$$

$$\chi^2 \text{ (mg/g)} = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,calc})^2}{q_{e,exp}} \quad (2.14)$$

$$MPSD \text{ (\%)} = 100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{e,exp} - q_{e,calc}}{q_{e,exp}} \right)^2} \quad (2.15)$$

O coeficiente de determinação R^2 (Equação 2.9) representa a variabilidade percentual dos dados na variável dependente, sendo este próximo à unidade um indicativo de bom ajuste aos dados experimentais.

A soma quadrática dos erros (Equação 2.10) é utilizada na obtenção dos parâmetros do modelo, por meio da minimização do seu valor, através do método de mínimos quadrados. O mesmo princípio é aplicado pelo teste chi-quadrado (Equação 2.14), o qual considera a minimização da soma quadrática dos erros em função do valor experimental. Baixos valores de ambas as análises estatísticas são indicativos de bom ajuste do modelo aos dados experimentais.

Para validar o ajuste dos modelos, também foram considerados a Soma Absoluta dos Erros (Equação 2.11), Erro Relativo Médio (Equação 2.12) e o Erro Relativo Médio e Absoluto (Equação 2.13).

O ajuste dos modelos mediante regressão não-linear foi realizado com o auxílio do software Origin 8.1 SR3 (v 8.1.34.90, Origin Lab Corporation, USA). Neste software foi aplicado o algoritmo de Marquadt-Levenberg (mínimos quadrados), o qual permitiu estimar os parâmetros de cada modelo, por meio da sua convergência aos dados experimentais. A análise estatística foi realizada mediante as mesmas equações do estado linear (Equação 2.9-2.14), assim como o desvio percentual de Marquadt's (MPSD), apresentado na Equação 2.15, respectivamente

Para as Equações 2.9 a 2.15 considera-se: $q_{e,exp}$ correspondente à capacidade de adsorção obtida experimentalmente, $q_{e,calc}$ corresponde ao valor calculado pelo modelo empregado, n corresponde ao número de dados de adsorção e p é referente ao número de parâmetros do modelo.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedade Física do Adsorvente - Área superficial

As áreas superficiais obtidas experimentalmente estão apresentadas na Tabela 3.1 juntamente com dados reportados na literatura. Para as duas condições avaliadas constataram-se que os volumes de gás (N_2) adsorvidos em cada ponto medido resultaram em valores negativos, conforme apresentado na seção Anexo - Tabela C1, Tabela C2 e Tabela C3, o que impossibilitou a construção de uma isoterma de adsorção/dessorção adequada, pela qual é determinada a área superficial do adsorvente.

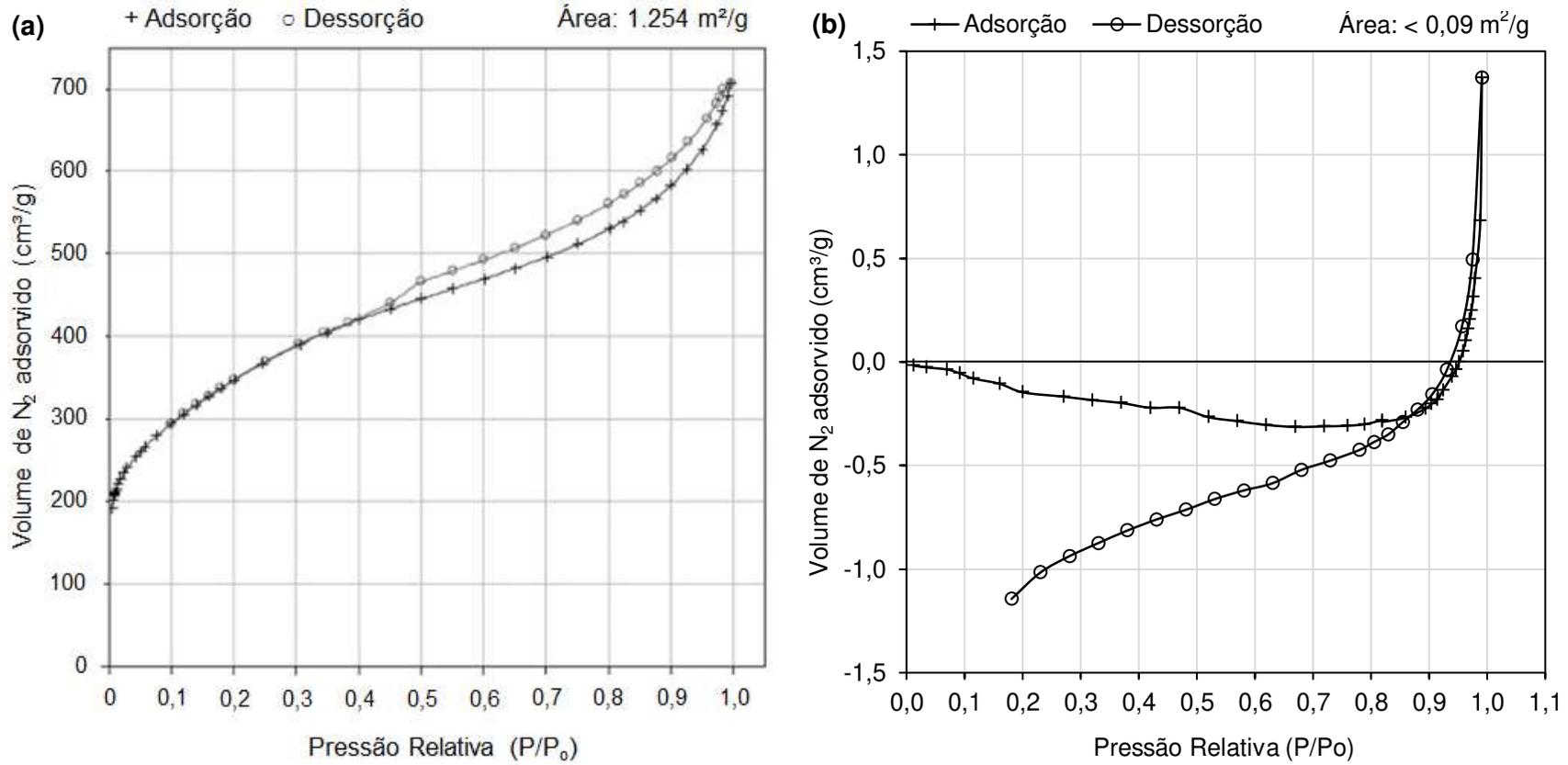
Tabela 3.1 Análise de área superficial mediante método BET

Material	\bar{d}_p (μm)	BET (m^2/g)	Referências
	-	1,33	PHAN et al. (2006)
	<75	7,42	SUKSABYE et al. (2007)
	462	0,90	BRÍGIDA (2010)
	513	1,56	AMARASINGHE (2011)
fibra de coco	<419	13,3	ROCHA et al. (2012)
<i>in natura</i>	100	4,85	RATAN et al. (2016)
	175	3,64	CARDOSO (2017)
		<0,09	Este trabalho (LRAC)
	359	3,75	Este trabalho (LEA)
		<0,09	

Na Figura 3.1a é apresentada uma curva característica de adsorção/dessorção de N_2 na caracterização da área superficial de uma amostra de carvão da fibra do coco preparado a 600 °C e ativado quimicamente por ácido fosfórico (H_3PO_4), conforme reportado por Ahmed e Ahmaruzzaman (2015). Na Figura 3.1b é apresentada a curva de adsorção/dessorção de N_2 referente à análise realizada no LRAC/FEQ para a determinação da área superficial da fibra de coco *in natura*, utilizada neste trabalho.

Como pôde ser observada, a curva representada pela Figura 3.1b e as curvas das Figuras C1a e C1b, estas dispostas no Anexo C deste trabalho, não resultaram em uma curva completa de adsorção/dessorção do nitrogênio como mostrada pela Figura 3.1a, o que condiz a uma análise de pouca significância para o parâmetro de área superficial.

Figura 3.1 Curva de adsorção/dessorção de N₂ conforme método BET na determinação da área superficial



Fonte: Adaptado de Ahmed e Ahmaruzzaman (2015)

Na literatura tem sido mostrado que o segmento de dessorção do N_2 normalmente intercepta a região da adsorção no ponto próximo de $P/P_0 = 0,5$, fechando assim a curva característica da análise de adsorção/dessorção de N_2 para a caracterização da área superficial de diversos adsorventes (GLEYSTEEEN e DEITZ, 1945). Esta constatação não foi observada nas curvas obtidas através das análises conduzidas LRAC/FEQ (Figura 3.1b) e no LEA/FEQ (Figura C1a e C1b).

A análise realizada pelo LRAC/FEQ resultou em uma área superficial abaixo do limite de detecção do equipamento, sendo esta inferior a $0,09 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figura 3.1a). Já as análises realizadas pelo LEA/FEQ, resultaram em dois valores distintos. O primeiro valor encontrado foi de $3,75 \text{ m}^2/\text{g}$, sendo este próximo daqueles reportados por Ratan et al. (2016) e Cardoso (2017). Para a segunda medição, a área superficial ficou abaixo do limite de detecção do equipamento ($< 0,09 \text{ m}^2/\text{g}$). As curvas das isotermas de adsorção/dessorção das duas leituras, respectivamente, estão apresentadas pelas Figuras C1a e C1b, disponível no Anexo C.

Sendo assim, assumiu-se que esta propriedade do material não foi o fator determinante na adsorção dos íons de Cr (VI) em solução.

3.2 Efeito dos parâmetros experimentais na adsorção do Cr (VI)

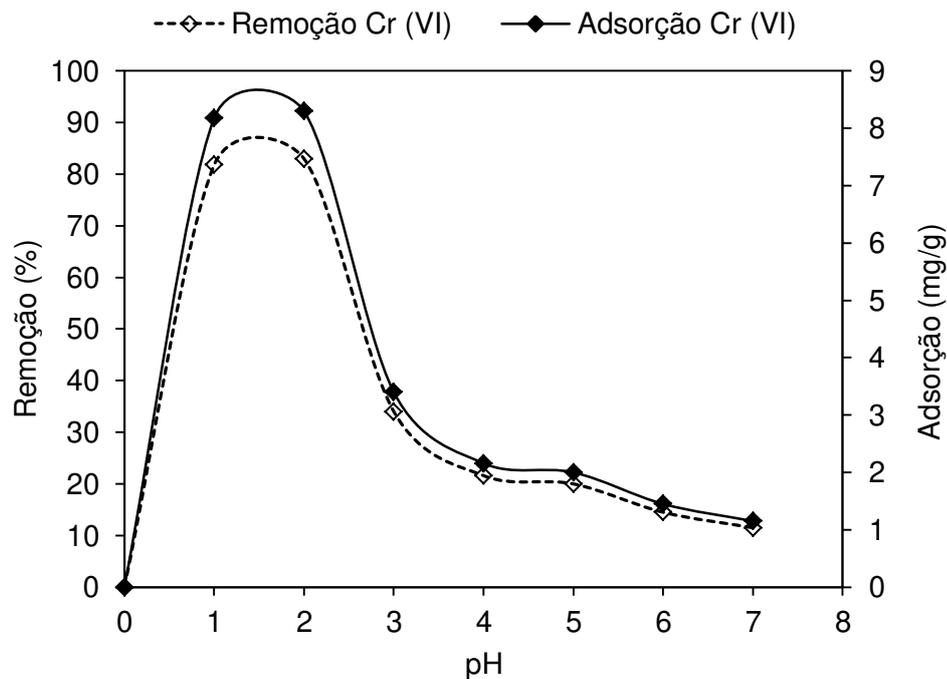
Os experimentos de adsorção de cromo hexavalente (Cr VI) na fibra de coco foram realizados com o intuito de avaliar a capacidade de adsorção do material, bem como investigar os principais parâmetros que influenciam no processo de remoção do metal em estudo, a saber: pH, concentração de adsorvente e tempo de contato. As melhores condições encontradas foram consideradas para o estudo cinético e de isotermas de adsorção.

3.2.1 Efeito do pH na remoção de Cr (VI)

O efeito do pH na remoção e na capacidade de adsorção do Cr(VI) na biomassa *in natura* foi avaliado, conforme descrito em 2.2.2.1. Os resultados obtidos estão apresentados pela Tabela 3.2 e Figura 3.2. Conforme apresentado pela Tabela 3.2, fica evidente que a concentração final de cromo hexavalente em solução é menor nas condições de pH mais baixo (pH 1 e 2). A Figura 3.2 apresenta a curva de remoção e de adsorção do metal sob a variação de pH.

Tabela 3.2 Efeito do pH na remoção de Cr (VI) na fibra de coco *in natura*

pH	Concentração Final (mg/L)	Capacidade de adsorção (mg/g)	Remoção (%)
1	18,2 ± 0,2	8,18 ± 0,02	81,8 ± 0,2
2	17,0 ± 0,2	8,30 ± 0,02	83,0 ± 0,2
3	66,0 ± 1,2	3,40 ± 0,12	34,0 ± 1,2
4	78,4 ± 0,8	2,16 ± 0,08	21,6 ± 0,8
5	80,0 ± 1,0	2,00 ± 0,10	20,0 ± 1,0
6	85,5 ± 0,5	1,45 ± 0,05	14,5 ± 0,5
7	88,5 ± 0,5	1,15 ± 0,05	11,5 ± 0,5

Figura 3.2 Eficiência de remoção e capacidade de adsorção do Cr (VI) em função do pH

O melhor resultado para a adsorção de cromo hexavalente ocorreu em pH baixo, com uma eficiência de remoção em torno de 81,8% para pH 1 e de 83,0 % para pH 2, uma vez que, em meio ácido, a superfície do material adsorvente passa a ser carregada por cátions H^+ devido à protonação dos grupos funcionais de carga negativa. Isso possibilita uma atração eletrostática mais forte entre os ânions cromato e a superfície do material positivamente carregada.

Com relação à capacidade de adsorção da fibra (Figura 3.2), foi observado que os maiores valores encontrados foram para a condição de maior acidez do meio, sendo em torno de 8,18 mg/g e 8,30 mg/g para o pH 1 e pH 2, respectivamente.

Conforme os resultados apresentados pela Tabela 3.2 e Figura 3.2, considerou-se o pH 2 como sendo o mais favorável para a retenção de cromo hexavalente, sendo esta a condição considerada nos demais ensaios de adsorção. O pH encontrado está de acordo com os resultados apresentados por Gupta et al. (2011a), Wu et al. (2013a), Sugashini e Begun (2015), Altun e Kar (2016), Ahmad et al. (2017) e Pakade et al. (2017).

Alguns trabalhos da literatura tem mostrado que o pH próximo de 2,0 é característico do efluente bruto das atividades da indústria de galvanoplastia (COPPI e TANNOUS, 2015; YAO et al., 2016; KIM et al., 2017). Portanto as condições ótimas de pH, conforme apontamentos da literatura para a adsorção deste metal através do uso de materiais lignocelulósicos, tem mostrado concordância com a condição real do efluente e aplicabilidade de uso para este fim antes de sua destinação em estações de tratamento, as quais operam em pH 7,0, sendo este recomendado para água de consumo humano.

3.3 Efeito da quantidade de material adsorvente

Para determinar o efeito da quantidade de material adsorvente na remoção de Cr (VI), diferentes quantidades da biomassa fibra de coco *in natura* foram testadas e postas em contato com a solução de metal, conforme descrito no item 2.2.2.2. Os resultados obtidos após o ensaio de adsorção nas condições estabelecidas são apresentados na Tabela 3.3 e na Figura 3.3.

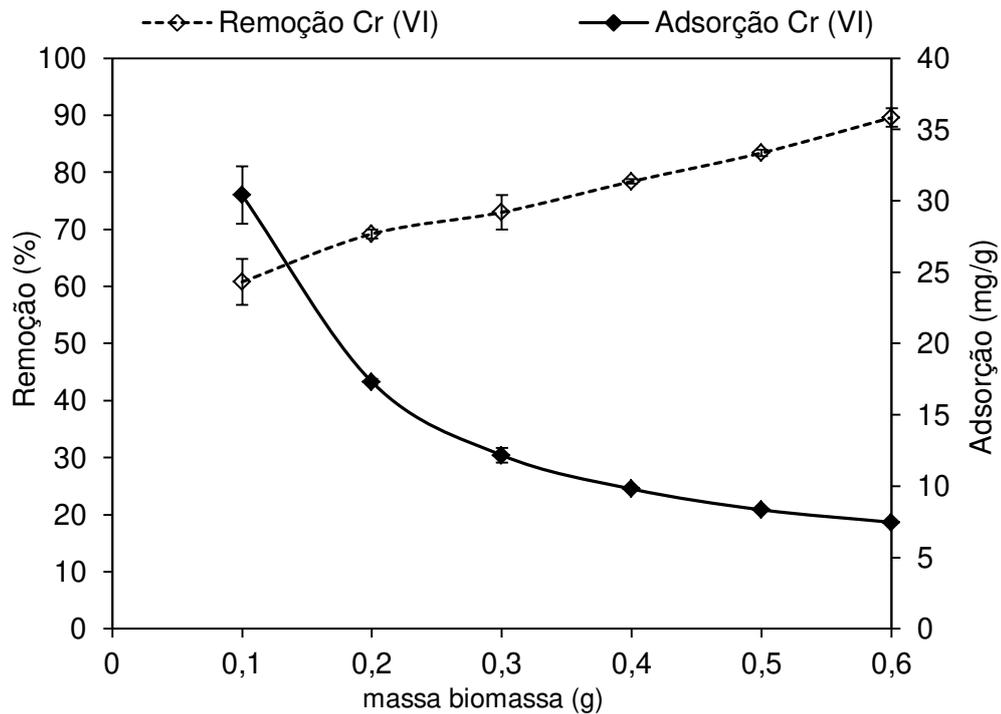
Como pode ser observado na Figura 3.3, a eficiência de remoção do Cr (VI) em solução foi maior na medida em que se tinha um aumento na concentração de material adsorvente, sendo observada uma variação de remoção de 60,8% para 89,6 % quando a quantidade de material adsorvente passou de 0,1 g para 0,6 g. O mesmo não pode ser dito para a adsorção do metal por quantidade de biomassa utilizada, sendo observada uma redução de 30,4 mg/g para 7,5 mg/g. A capacidade de adsorção tende à diminuir à medida em que se aumenta a dosagem de adsorvente, devido ao fato de haver uma maior quantidade de sítios disponíveis para a adsorção.

Tabela 3.3 Efeito da quantidade de material adsorvente na remoção de Cr (VI) na fibra de coco *in natura* (t = 60 min)

Quantidade de material adsorvente (g/L)*	Concentração Final de Cr (VI) (mg/L)	Capacidade de adsorção (mg/g)	Remoção (%)
2	39,2 ± 4,0	30,4 ± 2,0	60,8 ± 4,0
4	30,8 ± 0,8	17,3 ± 0,2	69,2 ± 0,8
6	27,0 ± 3,0	12,2 ± 0,5	73,0 ± 3,0
8	21,6 ± 0,4	9,8 ± 0,0	78,4 ± 0,4
10	16,6 ± 0,6	8,3 ± 0,1	83,4 ± 0,6
12	10,4 ± 1,6	7,5 ± 0,1	89,6 ± 1,6

* massa de adsorvente/ volume de solução

Figura 3.3 Eficiência de remoção e capacidade de adsorção do Cr (VI) em função da massa de adsorvente



Isso é devido ao fato de que, na condição de baixas dosagens de adsorvente, todos os sítios ficam disponíveis para a adsorção do metal e a adsorção na superfície do material tende a se saturar mais rapidamente, o que resulta em um valor mais elevado de capacidade de adsorção (q). Já na condição de alta dosagem, a disponibilidade de sítios ativos de alta energia

acaba diminuindo devido à maior disponibilidade de sítios ativos de energia inferior, que quando ocupados, resultam em valores mais baixos de q (GUPTA et al., 2010). Na condição de alta dosagem de material adsorvente, o chamado efeito de blindagem na camada externa do material contribui na diminuição da capacidade de remoção de íons metálicos presentes em solução devido ao bloqueio dos sítios disponíveis, resultando assim, em uma menor remoção de metal por unidade de massa de adsorvente (BISHNOI et al., 2004).

A partir dos resultados encontrados, a quantidade de material adsorvente escolhida para os ensaios de adsorção foi de 10 g/L (0,5 g) dado que a partir dessa condição e de acordo com a curva expressa pela Figura 3.3, os valores de capacidade de adsorção tendem a um valor constante e a eficiência de remoção de metal obtida ter sido acima de 80%. Gupta et al. (2011a) observaram que a quantidade de material ótima para a adsorção de Cr (VI) em fibra de coco foi de 10 g/L.

Para fins comparativos, considera-se a vazão suportada por uma estação de tratamento de pequeno porte (60 litros de efluente por segundo). Ao ser definida a dosagem ótima de adsorvente em 10 g/L seria necessário um montante de 36 kg para atender a demanda da estação a cada hora de operação, sem considerar um reuso do material adsorvente. Vale lembrar que a sua aplicação em tratamento industrial e em estações de tratamento desse porte não é o principal objetivo deste trabalho. Além disso, o fato do material apresentar baixa massa específica, 1470 Kg/m³ (Farias, 2012), resultará em um grande volume de biomassa nas condições anteriormente descritas, o que pode inviabilizar o seu uso neste caso. Quando consideradas baixas demandas de tratamento, a sua aplicação como adsorvente pode ser uma alternativa.

3.4 Efeito do tempo de contato

O percentual de remoção de cromo hexavalente pelo biossorvente na condição *in natura*, em solução, é apresentado pela Figura 3.4 e Tabela 3.4. Os ensaios de adsorção para as concentrações de 25 mg/L e 50 mg/L foram realizados até um intervalo de tempo de 180 minutos, sendo atingido um equilíbrio cinético em 90 minutos e 120 minutos de ensaio respectivamente. Para as concentrações de 100 mg/L a 250 mg/L, os ensaios foram conduzidos a um intervalo de tempo maior, sendo este de 300 minutos, no qual foi estabelecido como ótimo, o tempo de 270 minutos.

Figura 3.4 Eficiência de remoção do Cr (VI) em função do tempo de contato

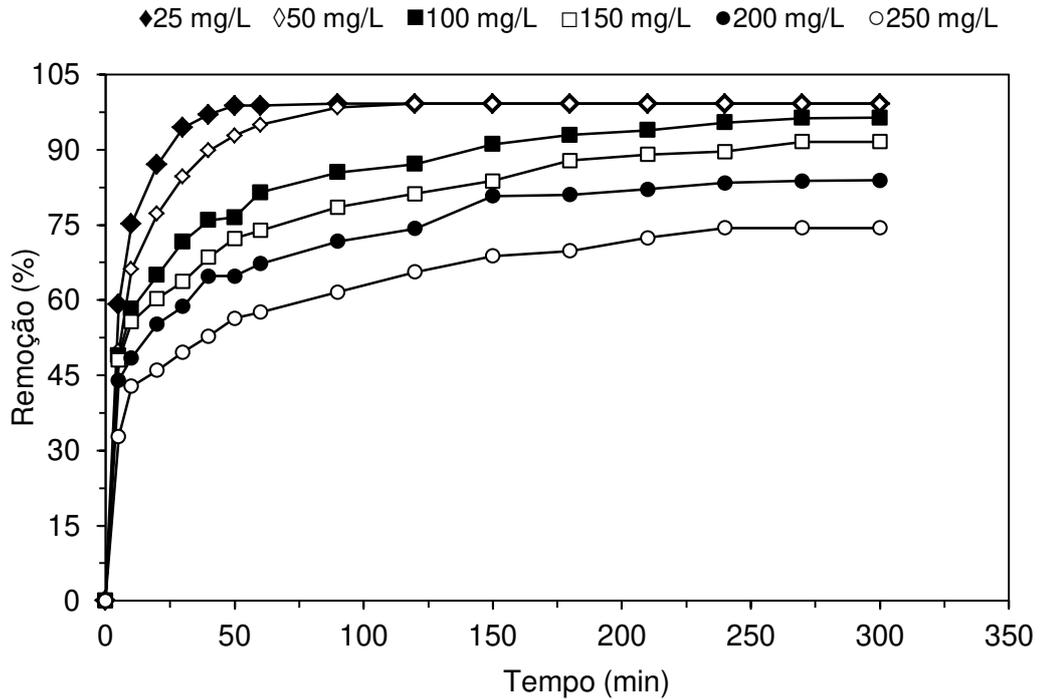
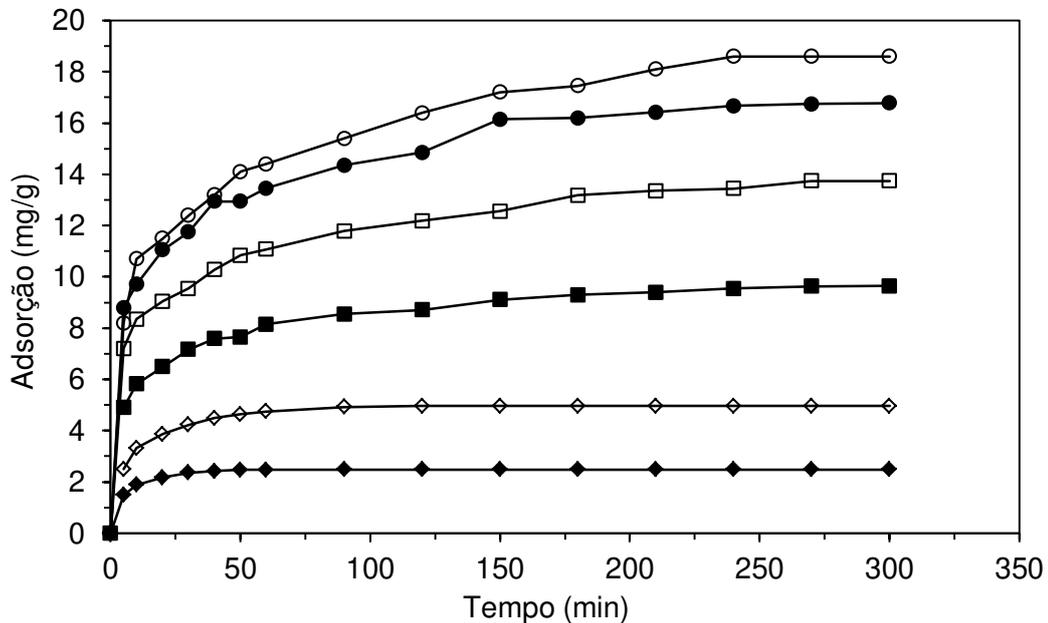


Figura 3.5 Capacidade de adsorção do Cr (VI) em função do tempo de contato



Para a construção da curva cinética, apresentada pela Figura 3.4, o valor do percentual de remoção obtido, no equilíbrio, nas concentrações de 25 mg/L e 50 mg/L, foi considerado como constante até o tempo de 300 minutos, visto que a concentração obtida correspondeu ao limite de detecção do equipamento. Os ensaios foram realizados em

duplicata por meio da variação da concentração inicial de metal (25 mg/L a 250 mg/L), conforme descrito no item 2.2.2.3.

Observa-se que as curvas das soluções de Cr (VI) nas diferentes concentrações apresentaram perfis semelhantes, sendo que a maior variação de remoção do metal ocorreu nos primeiros minutos, tendendo ao equilíbrio nos minutos finais.

As soluções de concentrações mais baixas, de 25 mg/L e de 50 mg/L, apresentaram uma eficiência de remoção de 99,2%, restando em solução uma concentração de metal de 0,2 mg/L e 0,4 mg/L respectivamente. Para as soluções igual ou acima de 100 mg/L, nota-se que à medida em que há uma maior presença de íons metálicos em solução, o processo de adsorção torna-se mais lento, sendo este representado pelo tempo necessário para se atingir o equilíbrio, o qual foi de 270 minutos para todas as soluções de concentração superior a 100 mg/L. As porcentagens de remoção obtidas para as concentrações variando de 100 mg/L – 250 mg/L foram de 96,4%, 91,6%, 83,9% e 74,4%, e concentração remanescente de metal em solução de 3,7 mg/L; 12,6 mg/L; 32,5 mg/L e 64 mg/L respectivamente.

A capacidade de adsorção do biossorvente nas soluções de diferentes concentrações está apresentada na Figura 3.5 e pela Tabela 3.5.

Neste estudo, as capacidades de adsorção encontradas no equilíbrio foram de 2,5 mg/g, 5,0 mg/g, 9,6 mg/g, 13,7 mg/g, 16,8 mg/g e 18,6 mg/g para as concentrações de 25, 50, 100, 150, 200 e 250 mg/L de Cr (VI), respectivamente. Através dos dados de capacidade de adsorção apresentados fica evidente que à medida que se tem um aumento na concentração de metal em solução, maior é a adsorção por unidade de massa de material adsorvente. Em concentrações mais baixas, o equilíbrio é atingido mais rapidamente e o valor de q_e também é menor devido à rápida retenção dos íons metálicos. Isso pode ser explicado pelo fato de o adsorvente apresentar uma taxa elevada de adsorção nos primeiros minutos devido à disponibilidade de sítios livres para a adsorção do metal, e com o passar do tempo, estes se tornam saturados devido às forças de repulsão entre as moléculas do soluto e sólido adsorvente (QAISER et al., 2009).

Assim, fica evidente que quanto maior a concentração de íons do metal em solução, maior é a capacidade de adsorção associada à remoção de Cr (VI) pela biomassa utilizada, baseado nos resultados deste estudo e em correlação aos encontrados na literatura. Um comportamento semelhante ao obtido neste estudo foi apresentado por Isa et al. (2008), Kumar e Meikap (2014) e Chwastowski et al. (2017); os quais utilizaram a fibra de palma, a casca do coco-verde e a fibra do coco como materiais adsorventes, respectivamente.

Tabela 3.4 Efeito do tempo de contato da fibra de coco *in natura* na remoção de Cr (VI) para pH 2 em diferentes concentrações

Concentração (mg/L)	Tempo (minutos)														
	5	10	20	30	40	50	60	90	120	150	180	210	240	270	300
	Remoção (%)														
25	59,2	75,2	87,0	94,4	97,0	98,8	98,8	99,2	99,2	99,2	99,2	-	-	-	-
50	49,8	66,2	77,2	84,6	89,8	92,8	95,0	98,4	99,2	99,2	99,2	-	-	-	-
100	49,0	58,2	65,0	71,7	75,9	76,5	81,5	85,5	87,2	91,1	92,9	93,9	95,4	96,3	96,4
150	48,0	55,7	60,3	63,7	68,5	72,3	73,9	78,5	81,2	83,7	87,9	89,1	89,6	91,6	91,6
200	44,0	48,5	55,3	58,8	64,8	64,8	67,3	71,8	74,3	80,8	81,0	82,1	83,4	83,8	83,9
250	32,8	42,8	46,0	49,6	52,8	56,4	57,6	61,6	65,6	68,8	69,8	72,4	74,4	74,4	74,4

Tabela 3.5 Efeito do tempo de contato da fibra de coco *in natura* na capacidade de adsorção de Cr (VI) para pH 2 em diferentes concentrações

Concentração (mg/L)	Tempo (minutos)														
	5	10	20	30	40	50	60	90	120	150	180	210	240	270	300
	Adsorção (mg/g)														
25	1,5	1,9	2,2	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	-	-	-	-
50	2,5	3,3	3,9	4,2	4,5	4,6	4,8	4,9	5,0	5,0	5,0	-	-	-	-
100	4,9	5,8	6,5	7,2	7,6	7,7	8,1	8,6	8,7	9,1	9,3	9,4	9,5	9,6	9,6
150	7,2	8,4	9,1	9,6	10,3	10,8	11,1	11,8	12,2	12,6	13,2	13,4	13,4	13,7	13,7
200	8,8	9,7	11,1	11,8	13,0	13,0	13,5	14,4	14,9	16,2	16,2	16,4	16,7	16,8	16,8
250	8,2	10,7	11,5	12,4	13,2	14,1	14,4	15,4	16,4	17,2	17,5	18,1	18,6	18,6	18,6

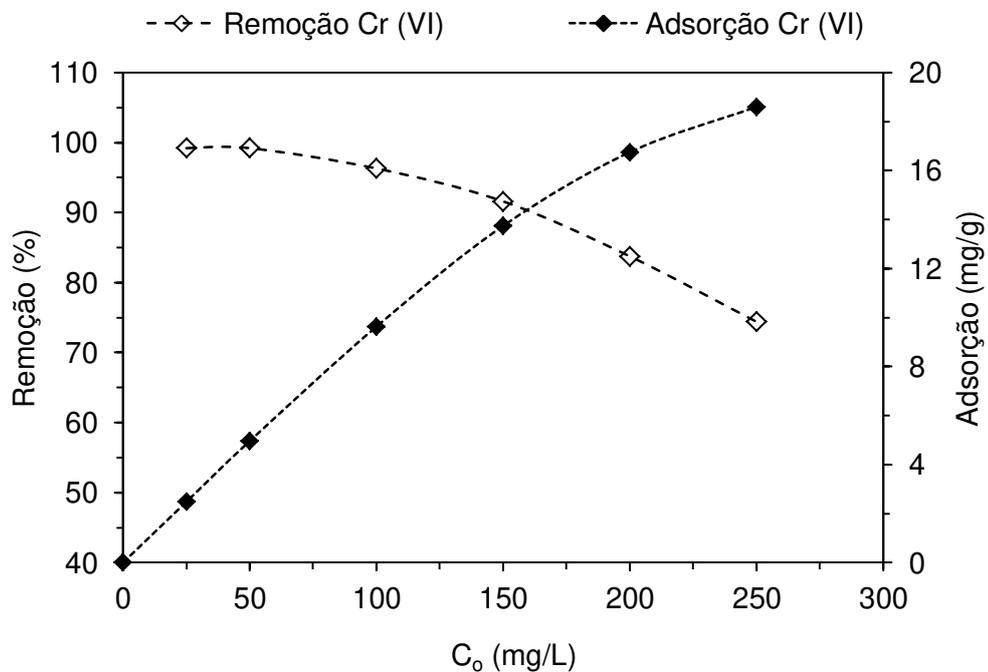
3.5 Efeito da concentração inicial de Cr (VI)

O efeito da concentração inicial de Cr (VI) na capacidade de adsorção e eficiência de remoção é apresentado pela Tabela 3.6 e Figura 3.6.

Tabela 3.6 Efeito da concentração inicial de Cr(VI) na capacidade de adsorção do metal na fibra de coco

C_i (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	Remoção (%)	q_{eq} (mg/g)
25	0,2	99,2	2,48
50	0,4	99,2	4,96
100	3,7	96,3	9,63
150	12,6	91,6	13,74
200	32,5	83,7	16,75
250	64,0	74,4	18,60

Figura 3.6 Eficiência de remoção e capacidade de adsorção do Cr (VI) em função da concentração inicial de metal



De acordo com a Figura 3.6 observa-se que a capacidade de adsorção do adsorvente aumenta com o aumento na concentração inicial de Cr (IV) em solução. A

variação da capacidade de adsorção encontrada foi de 2,5 – 18,6 mg/g para concentrações iniciais de metal de 25 – 250 mg/L, respectivamente.

Com relação à eficiência de remoção, percebe-se que à medida que se tem uma maior concentração de espécies iônicas de cromo em solução, menor é a eficiência de remoção pelo adsorvente. Em baixas concentrações de metal, praticamente todos os íons interagiram com os sítios de ligação do adsorvente, resultando em uma eficiência de remoção próximo dos 100% (25 mg/L – 50 mg/L). Em concentrações mais elevadas, > 100 mg/L, há uma tendência em saturar os complexos disponíveis para a adsorção, o que resulta em uma queda na eficiência de remoção de Cr (VI), a qual variou de 99,2% a 74,4% (Tabela 3.6).

Nos estudos de Isa et al. (2008), Nag et al. (2017) e de Pakade et al. (2017) foram observados os mesmos comportamentos para os parâmetros mencionados acima.

3.6 Estudo cinético de adsorção

Os modelos aplicados neste trabalho estão listados na seção 1.11, a saber: pseudoprimeira ordem (Lagergren, 1898), pseudossegunda ordem (Blanchard et al., 1984) e de Elovich (Zeldowitsch, 1934). Para avaliar o processo difusional foram considerados os modelos de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963) modelo de difusão de Boyd (Boyd et al., 1947).

3.6.1 Ajuste linear dos modelos cinéticos de adsorção

Para ajustar os dados experimentais de acordo com o modelo de pseudoprimeira ordem (PPO), empregou-se a Equação de Lagergren (Equação 1.3). Os ajustes estão apresentados pela Figura 3.7a, a qual considera a representação do logaritmo natural da diferença entre a capacidade de adsorção no equilíbrio e a capacidade de adsorção, $\ln(q_e - q_t)$ em função do tempo de contato, para todas as concentrações de Cr (VI) de 25 a 250 mg/L.

No ajuste do modelo de pseudossegunda ordem (PSO) foram consideradas as formas linearizadas conforme apresentadas pela Tabela 1.10. A Figura 3.7b apresenta a forma do Tipo 1, a qual representa a relação entre o tempo e a capacidade de adsorção em função do tempo de contato, sendo esta a de melhor ajuste. As demais estão representadas no Apêndice A. No entanto, nas Tabelas 3.7 e 3.8 estão apresentados os parâmetros cinéticos e a análise estatística, para fins comparativos, incluindo as demais formas linearizadas do Tipo 1, Tipo 2 e Tipo 3, referenciadas por PSO-1, PSO-2 e PSO-3, respectivamente.

Figura 3.7 Ajuste linear do modelo cinético de PPO (a) e PSO-1 (b) na adsorção do Cr (VI)

◆ 25 mg/L ◇ 50 mg/L ■ 100 mg/L □ 150 mg/L ● 200 mg/L ○ 250 mg/L

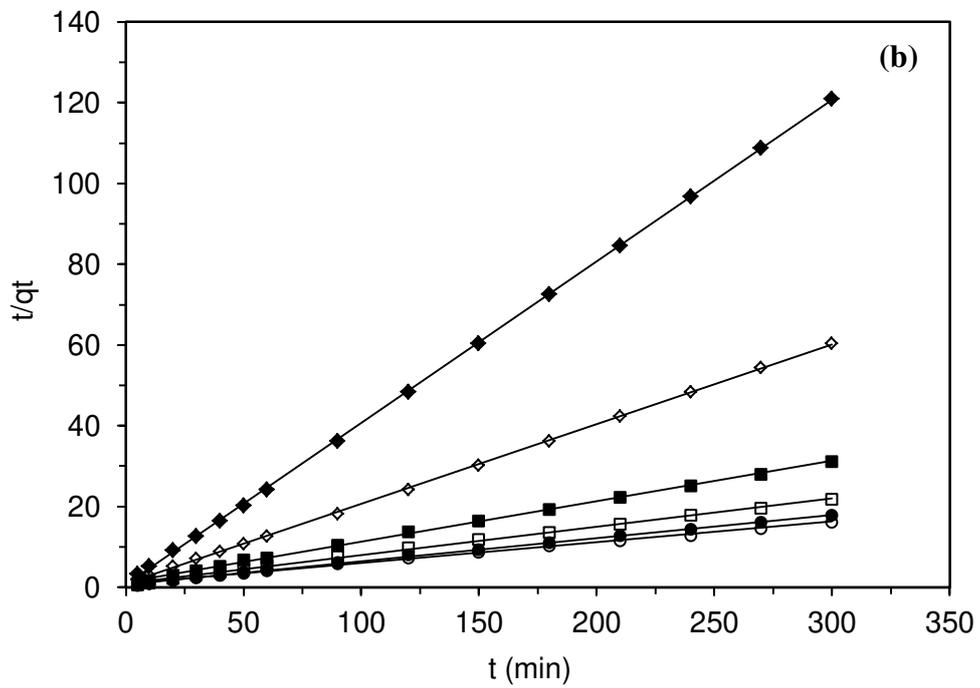
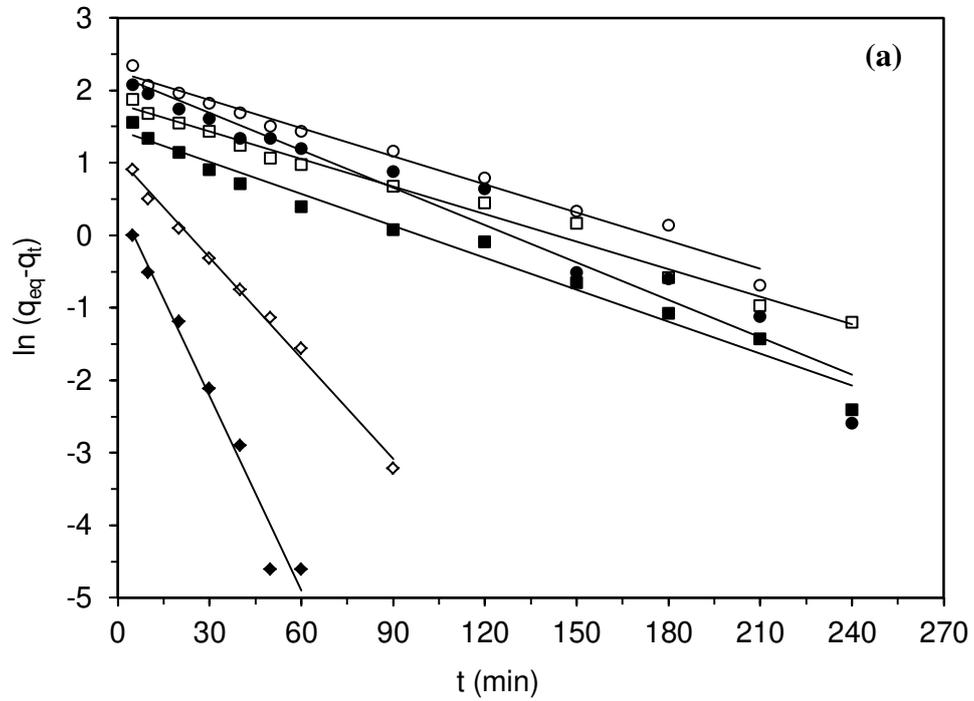


Tabela 3.7 Parâmetros do modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) obtidos por regressão-linear

modelo	C_o (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	k_l (min^{-1})	R^2	χ^2 (mg/g)	SQE (mg/g)	SAE (mg/g)	ERM (%)	$ERMA$ (%)	Equação da reta
PPO	25	2,48	1,86	0,093	0,978	2,73	6,09	9,53	26,29	26,29	$\ln(q_e - q_t) = -0,093t + 0,623$
	50	4,96	3,40	0,049	0,984	9,29	39,21	24,18	35,33	35,33	$\ln(q_e - q_t) = -0,049t + 1,225$
	100	9,63	4,85	0,016	0,958	47,17	366,88	74,09	59,44	59,44	$\ln(q_e - q_t) = -0,016t + 1,597$
	150	13,74	7,00	0,014	0,956	67,56	732,91	104,74	60,09	60,09	$\ln(q_e - q_t) = -0,014t + 1,946$
	200	16,75	10,00	0,018	0,954	58,73	761,18	106,44	50,53	50,53	$\ln(q_e - q_t) = -0,018t + 2,303$
	250	18,60	10,67	0,014	0,955	73,22	1031,36	124,14	54,86	54,86	$\ln(q_e - q_t) = -0,014t + 2,367$

Tabela 3.8 Parâmetros do modelo de pseudossegunda ordem (PSO) obtidos por regressão linear

modelo	C_o (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2 (mg/g)	SQE (mg/g)	SAE (mg/g)	ERM (%)	$ERMA$ (%)	Equação da reta
PSO-1	25	2,48	2,50	0,250	0,999	0,17	0,27	1,00	-2,71	3,51	$t/q_t = 0,400t + 0,642$
	50	4,96	5,05	0,050	0,999	0,12	0,41	1,65	-2,24	2,88	$t/q_t = 0,198t + 0,782$
	100	9,63	9,86	0,010	0,999	0,75	4,17	5,30	1,04	5,14	$t/q_t = 0,101t + 0,996$
	150	13,74	14,06	0,006	0,997	1,84	14,79	9,83	1,62	6,72	$t/q_t = 0,071t + 0,814$
	200	16,75	17,27	0,005	0,997	2,08	20,30	11,24	1,36	6,34	$t/q_t = 0,058t + 0,662$
	250	18,60	19,23	0,003	0,996	2,32	23,74	13,81	1,39	7,29	$t/q_t = 0,052t + 0,722$
PSO-2	25	2,48	2,81	0,074	0,456	0,23	0,56	2,53	-6,11	6,51	$1/q_t = 0,356 + 1,708/t$
	50	4,96	5,57	0,027	0,616	0,37	1,77	4,78	-5,96	6,45	$1/q_t = 0,178 + 1,192/t$
	100	9,63	9,85	0,017	0,545	0,90	6,66	8,09	-5,75	6,81	$1/q_t = 0,102 + 608/t$
	150	13,74	13,64	0,013	0,489	1,68	17,02	12,88	-5,82	7,82	$1/q_t = 0,073 + 402/t$
	200	16,75	16,75	0,010	0,503	2,09	25,61	15,62	-5,69	7,90	$1/q_t = 0,060 + 0,340/t$
	250	18,60	18,45	0,008	0,892	2,32	31,05	17,42	-5,57	7,93	$1/q_t = 0,054 + 0,387/t$
PSO-3	25	2,48	2,31	0,222	0,058	0,24	0,56	2,79	5,57	7,44	$qt = 2,309 - 1,951q_t/t$
	50	4,96	4,57	0,064	0,120	0,47	2,26	5,33	5,56	7,20	$qt = 4,573 - 3,424q_t/t$
	100	9,63	8,26	0,035	0,128	1,28	11,80	10,67	5,26	7,54	$qt = 8,259 - 3,461q_t/t$
	150	13,74	11,49	0,028	0,114	2,18	28,34	16,56	5,03	8,41	$qt = 11,492 - 3,141q_t/t$
	200	16,75	14,14	0,021	0,122	2,81	44,73	20,96	4,96	8,76	$qt = 14,143 - 3,340q_t/t$
	250	18,60	15,57	0,014	0,163	3,16	55,83	22,48	4,93	8,38	$qt = 15,567 - 4,515q_t/t$

A regressão linear de ambos os modelos resultou em um melhor ajuste na seguinte ordem: PSO-1 > PPO > PSO-2 > PSO-3. O modelo PSO-1 apresentou um elevado R^2 ($0,996 < R^2 < 0,999$) e baixos valores de ERM (-2,71% - 1,62%) e ERMA (2,88% - 7,29%) em relação aos dados experimentais. Nota-se que para as formas PSO-2 e PSO-3, o R^2 foram baixos, os quais variaram de $0,456 < R^2 < 0,892$ e $0,058 < R^2 < 0,163$, respectivamente.

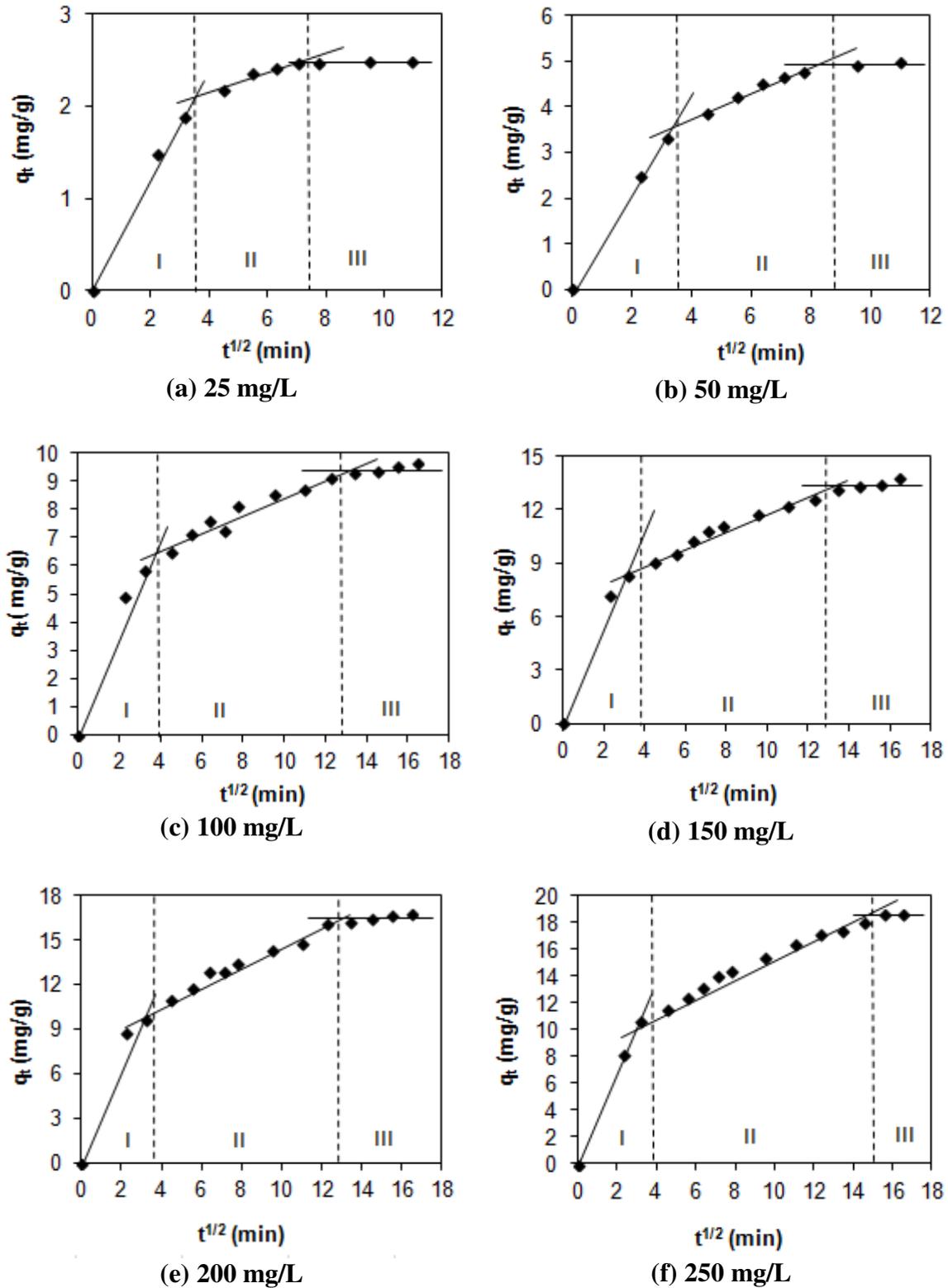
Ao desconsiderar o ponto experimental na origem, P(0,0), o R^2 se eleva para $0,827 < R^2 < 0,995$ e $0,741 < R^2 < 0,988$, indicando um melhor ajuste, mas ainda assim, inferior ao PSO-1. A exclusão deste ponto não é recomendável, uma vez que altera significativamente a tendência da curva, refletindo diretamente na estimativa dos parâmetros do modelo. Esta desconsideração tem sido evidenciada na literatura (Chowdhury e Saha, 2011; Jorfi et al., 2016), resultando em R^2 mais elevados para as diferentes linearizações de um dado modelo. Com isso não se recomenda a exclusão dos pontos em questão bem como a restrição da análise estatística somente pelo coeficiente de determinação.

Conforme apresentado pela Tabela 3.8, as diferentes formas lineares do modelo de pseudossegunda ordem resultaram em parâmetros distintos. Isto está implicitamente associado à transformação da equação não-linear para as suas formas linearizadas, o que acaba por violar a hipótese da variância e resulta em uma alteração da estrutura do erro (CHOWDHURY e SAHA, 2011).

A forma linear do melhor ajuste encontrada neste trabalho (PSO-1) tem sido a de maior recorrência em estudos que avaliam a adsorção do Cr (VI) por diferentes materiais lignocelulósicos (ISA et al., 2008; GUPTA et al., 2010; AHMAD et al., 2017; CHWASTOWSI et al., 2017) e KUMAR e TAMILARASAN., 2017).

O ajuste linear do modelo de difusão intrapartícula foi realizado através do gráfico de q_t em função de $t^{1/2}$ conforme a Figura 3.8 (a-f). Para todos os casos apresentados pode ser observado o surgimento de múltiplas regiões lineares, as quais representam as etapas do processo de adsorção. A primeira delas (I) consiste na resistência externa e adsorção em superfície. A segunda (II) refere-se à etapa de difusão intrapartícula, e a última (III) corresponde à etapa de equilíbrio onde ocorre a diminuição da difusão do metal no interior do adsorvente devido às baixas concentrações do soluto em solução e possível saturação da biomassa (BERTAGNOLLI, 2013; LIMA, 2015; ZHOU et al., 2016).

Figura 3.8 Modelo de difusão intrapartícula na adsorção de Cr (VI) utilizando a fibra de coco *in natura*



Os pontos considerados para a linearização da curva (Equação 1.9) e obtenção dos parâmetros do modelo, referentes à cada região, estão apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 Parâmetros do modelo de difusão intrapartícula determinados pelo ajuste linear na adsorção de Cr (VI) na fibra de coco *in natura*

C _o (mg/L)	t (min)	K _{dif}	C	R ²	Equação da reta
Estágio I					
25	0-10	0,607	0,028	0,993	q _t = 0,607t ^{0,5} + 0,028
50		1,059	0,028	0,998	q _t = 1,059t ^{0,5} + 0,028
100		1,905	0,145	0,980	q _t = 1,905t ^{0,5} + 0,145
150		2,748	0,239	0,974	q _t = 2,748t ^{0,5} + 0,239
200		3,228	0,359	0,959	q _t = 3,228t ^{0,5} + 0,359
250		3,436	0,117	0,996	q _t = 3,436t ^{0,5} + 0,117
Estágio II					
25	10-50	0,112	1,704	0,930	q _t = 0,112t ^{0,5} + 1,704
50	10-60	0,273	2,699	0,974	q _t = 0,273t ^{0,5} + 2,699
100	10-150	0,318	5,345	0,924	q _t = 0,318t ^{0,5} + 5,345
150		0,449	7,336	0,958	q _t = 0,449t ^{0,5} + 7,336
200		0,602	8,641	0,971	q _t = 0,602t ^{0,5} + 8,641
250	10-180	0,667	8,948	0,979	q _t = 0,667t ^{0,5} + 8,948
Estágio III					
25	50-120	0,003	2,447	0,791	q _t = 0,003t ^{0,5} + 2,447
50	60-120	0,027	4,661	0,999	q _t = 0,027t ^{0,5} + 4,661
100	150-270	0,116	7,721	0,991	q _t = 0,116t ^{0,5} + 7,721
150		0,174	10,823	0,938	q _t = 0,174t ^{0,5} + 10,823
200		0,190	13,672	0,969	q _t = 0,190t ^{0,5} + 13,672
250	180-270	0,260	14,406	0,766	q _t = 0,260t ^{0,5} + 14,406

Com relação ao modelo de difusão intrapartícula apresentado na Figura 3.8, nota-se que o ajuste não interceptou a origem em nenhum dos casos avaliados, o que sugere que este mecanismo não seja o principal fator associado à adsorção dos íons de Cr (VI) pela fibra de coco. Logo, é possível considerar que mais de um mecanismo caracteriza a cinética de adsorção do Cr (VI) pela fibra de coco *in natura* (NASCIMENTO et. al., 2014; MELO, 2015), conforme apresentado pela Figura 1.10 na seção 1.11.4.

Conforme apresentado pela Tabela 3.9, as taxas de difusão e a constante C seguiram a seguinte ordem: $k_{dif,I} > k_{dif,II} > k_{dif,III}$ e $C_{III} > C_{II} > C_I$, as quais mostraram tendência crescente à medida que as soluções de Cr (VI) tornaram-se mais concentradas. De acordo com Allen et al. (1989) tal característica é esperada uma vez que concentrações mais elevadas faz com que a força motriz do mecanismo de adsorção seja mais forte, o que facilita o processo de difusão. Os valores mais elevados de k_{dif} (etapa I) sugerem uma rápida adsorção nos instantes iniciais (até 20 min) na qual ocorre a transferência dos íons de Cr (VI) para a superfície externa do adsorvente. Na sequência o modelo sugere uma difusão gradativa do soluto pelos poros da fibra do coco (etapa II) até que o equilíbrio seja estabelecido (etapa III).

De acordo com Weber e Morris (1963), altos valores de C indicam uma camada limite mais espessa entre a interface líquido-sólido, o que dificulta a transferência de massa. O

menor valor estimado de C (etapa I) sugere que a difusão externa (superfície do adsorvente) seja favorecida para o sistema considerado.

Com o intuito de confirmar o mecanismo apresentado pelo modelo de difusão intrapartícula, foi considerado o modelo de Boyd cuja linearização (Equação 1.10) está apresentada na Figura 3.9. O parâmetro de Boyd, o coeficiente de determinação (R^2) e o coeficiente de difusão (D) estão apresentados pela Tabela 3.11.

Figura 3.9 Linearização do modelo de difusão de Boyd

◆ 25 mg/L ◇ 50 mg/L ■ 100 mg/L □ 150 mg/L ● 200 mg/L ○ 250 mg/L

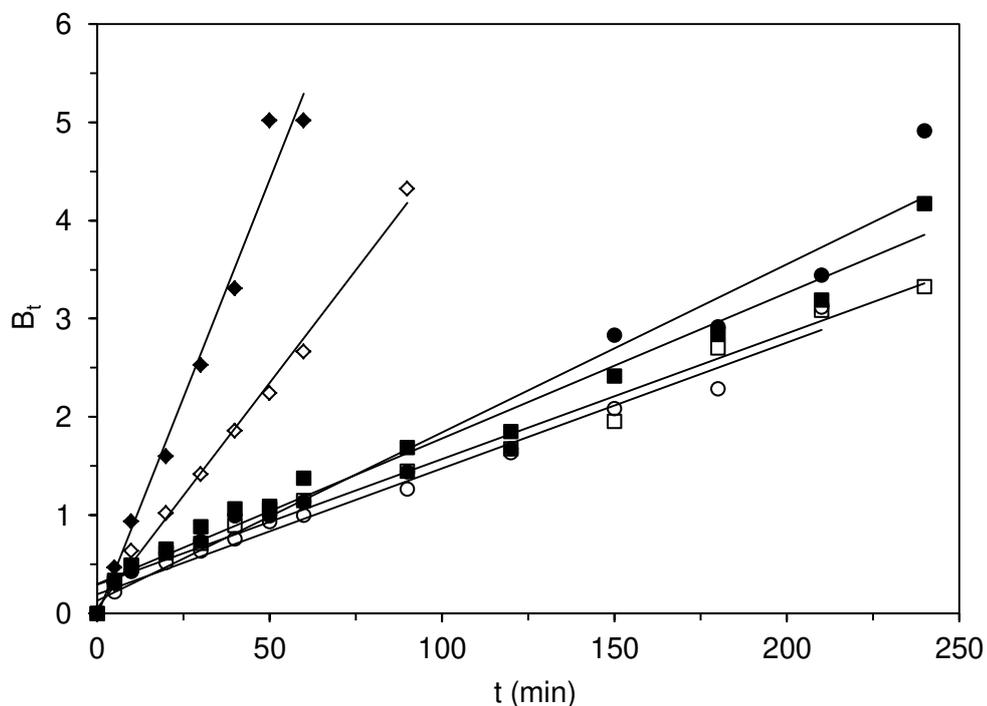


Tabela 3.10 Parâmetros do modelo de difusão de Boyd

C_0 (mg/L)	25	50	100	150	200	250
$q_{e,exp}$ (mg/g)	2,48	4,96	9,63	13,74	16,75	18,6
intercepto	-0,020	0,054	0,303	0,292	0,134	0,196
B	0,089	0,046	0,015	0,013	0,017	0,013
D ($cm^2 \cdot min^{-1}$)	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$5,99 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$2,23 \cdot 10^{-6}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$
R^2	0,980	0,995	0,978	0,983	0,959	0,981

Conforme apresentado pela Tabela 3.10 e pela Figura 3.9, nota-se que os valores referentes às intersecções das retas são próximos da origem, embora estas não cruzem o eixo no ponto zero. Isto é um indicativo de que a difusão no filme externo (transferência de massa

na superfície do adsorvente) foi favorecida no sistema considerado, o que corrobora aos resultados encontrados através do modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1967). Comportamentos semelhantes foram apresentadas por Zhou et al. (2016) ao utilizarem resíduos de rami na forma de carvão para a adsorção do Cr (VI).

3.6.2 Ajuste não-linear dos modelos cinéticos

Para o ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem (PPO), pseudossegunda ordem (PSO), Elovich e de difusão intrapartícula, mediante regressão não-linear, foram consideradas as Equações 1.2, 1.5, 1.7 e 1.9, respectivamente. Os ajustes estão apresentados na Figura 3.10 e os parâmetros obtidos estão mostrados na Tabela 3.11.

Partindo da análise gráfica da regressão não-linear dos modelos cinéticos de adsorção (Figura 3.10) é possível prever o melhor ajuste dos dados experimentais, muito embora, seja necessária a análise dos parâmetros obtidos e a análise estatística dos erros associados aos ajustes.

Os modelos cinéticos de pseudossegunda ordem (PSO) e de Elovich (Tabela 3.11) mostraram-se mais adequados para descrever os dados da cinética de adsorção. Para as concentrações de Cr (VI) a 25-50 mg/L, o melhor ajuste foi encontrado para o modelo PSO, o qual apresentou maior $R^2 > 0,995$ e baixos $\chi^2 < 0,02$ mg/g, ERM $< 0,044\%$, ERMA $< 7,18\%$ e MPSD $< 1,95\%$. Para as concentrações superiores a 100 mg/L, o modelo de Elovich resultou em um melhor ajuste, com $R^2 > 0,996$, $\chi^2 < 0,10$ mg/g), ERM $< 0,014\%$ e MPSD $< 2,48\%$. Segundo Aguerre, Suarez e Viollaz (1989) e Mohapatra e Rao (2005), erros inferiores a 10% indicam um bom ajuste do modelo cinético mediante os dados experimentais.

Observa-se que a constante α do modelo de Elovich apresentou um valor elevado para a solução de Cr (VI) a 25 mg/L, sendo este um indicativo de alta afinidade entre o metal e o adsorvente principalmente na condição de baixas concentrações. Comportamentos semelhantes foram apresentados por Georgieva et al. (2015), os quais avaliaram a adsorção do Cr (VI) em cinzas da casca de arroz, nas concentrações de 25 mg/L – 200 mg/L.

Figura 3.10 Ajuste dos modelos cinéticos por regressão não linear na adsorção de Cr (VI) na fibra de coco *in natura* nas concentrações de 25-250 mg/L

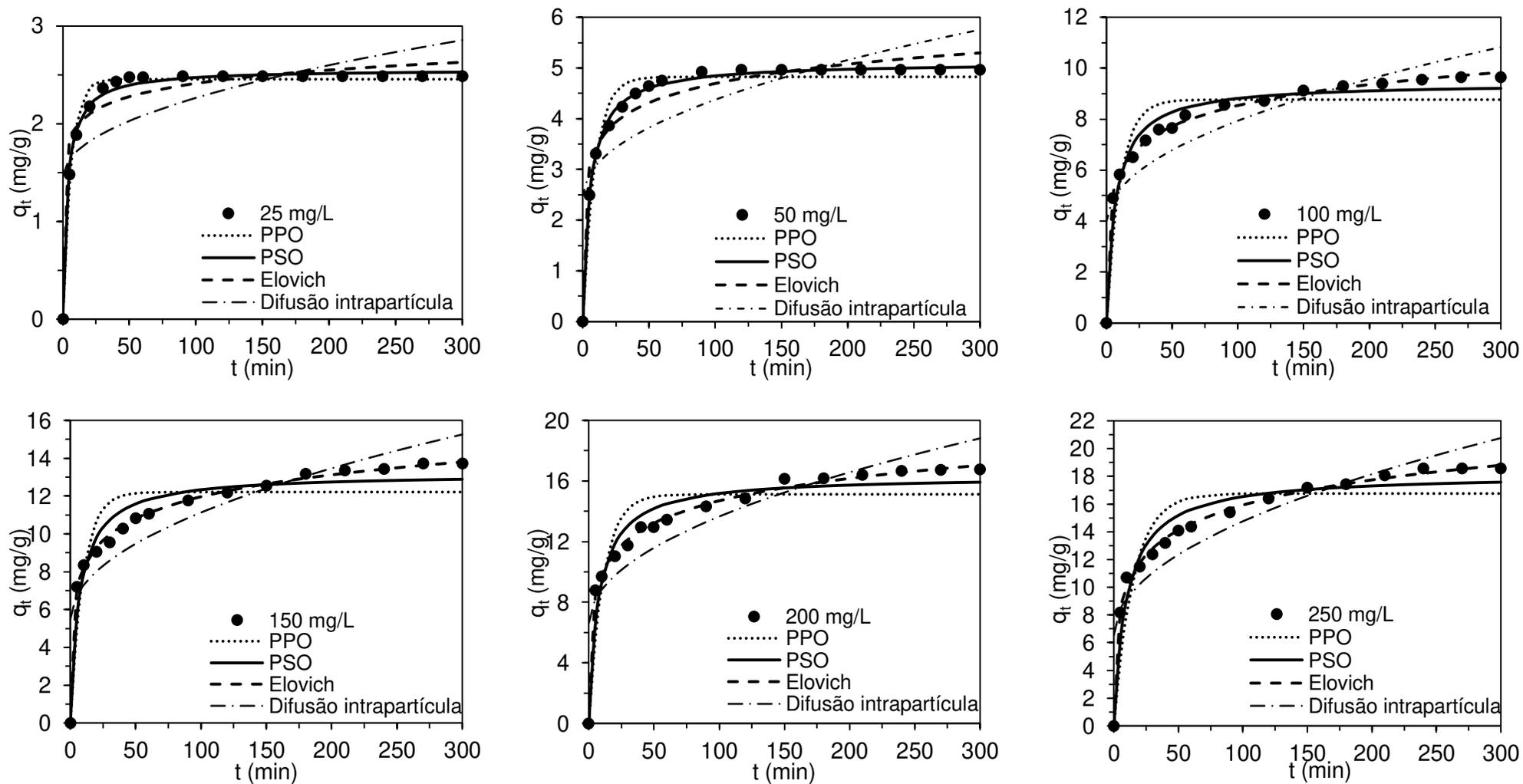


Tabela 3.11 Parâmetros do modelo de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich determinados por regressão não-linear na adsorção de Cr (VI) na fibra de coco *in natura*

Modelo	C_o (mg/L)	25	50	100	150	200	250
	$q_{o,exp}$ (mg/g)	2,48	4,96	9,63	13,74	16,75	18,60
PPO	k_1 (min^{-1})	0,158	0,110	0,097	0,103	0,091	0,066
	$q_{o,calc}$ (mg/g)	2,454	4,825	8,765	12,211	15,117	16,755
	R^2	0,989	0,969	0,890	0,852	0,852	0,855
	χ^2 (mg/g)	0,035	0,224	1,459	2,709	3,487	4,309
	ERM (%)	0,206	0,590	0,665	0,307	0,730	1,798
	ERMA (%)	2,191	4,616	9,259	10,640	11,081	11,953
	MPSD (%)	3,643	6,867	12,629	14,261	14,863	16,645
PSO	k_2 (g/mg.min)	0,115	0,035	0,015	0,011	0,008	0,006
	$q_{o,calc}$ (mg/g)	2,555	5,111	9,424	13,185	16,325	18,159
	R^2	0,995	0,998	0,969	0,946	0,947	0,949
	χ^2 (mg/g)	0,012	0,015	0,434	1,026	1,315	1,542
	ERM (%)	-0,097	0,044	0,393	0,336	0,444	0,764
	ERMA (%)	1,550	1,169	4,999	6,575	6,666	7,180
	MPSD (%)	1,951	1,642	7,067	8,998	9,327	9,976
Elovich	α (mg/ g.min)	427,851	28,403	16,069	21,069	20,847	11,385
	β (g/mg)	5,098	1,822	0,845	0,597	0,469	0,381
	R^2	0,948	0,961	0,998	0,998	0,996	0,996
	χ^2 (mg/g)	0,168	0,282	0,023	0,047	0,089	0,091
	ERM (%)	-0,583	-0,629	-0,051	0,014	0,003	0,005
	ERMA (%)	5,421	5,227	1,097	1,275	1,710	1,510
	MPSD (%)	8,041	7,746	1,467	1,895	2,291	1,510
Difusão intrapartícula	k_{dif} (g/mg.min)	0,081	0,189	0,395	0,564	0,705	0,821
	C (mg/g)	1,456	2,488	3,993	5,485	6,600	6,543
	R^2	0,451	0,585	0,735	0,761	0,770	0,817
	χ^2 (mg/g)	0,568	1,087	1,059	1,237	1,550	0,101
	ERM (%)	-2,491	3,325	3,873	4,026	3,946	0,005
	ERMA (%)	10,644	10,96	7,682	7,346	7,485	7,120
	MPSD (%)	13,137	13,352	9,798	9,129	9,141	9,051

Assim como o modelo de pseudossegunda ordem (Blanchard et al., 1984) e Elovich (Zeldowitsch,1934) também consideram a quimissorção como o principal mecanismo relacionado à remoção do metal pela superfície do material adsorvente, por meio de interações eletrostáticas entre o soluto e os sítios disponíveis para a adsorção da fibra de coco. Ressalta-se que o modelo de Elovich considera superfícies do adsorvente como sendo energeticamente heterogêneas (PEZOTI et al., 2016).

3.6.3 Comparação entre os ajustes linear e não-linear

O modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) em sua forma não-linear (Tabela 3.11), apresentou capacidades de adsorção mais próximas aos dados experimentais quando comparadas aos obtidos por meio da regressão linear (Tabela 3.7). O coeficiente de determinação obtido pela linearização foi mais elevado ($0,955 < R^2 < 0,984$) quando comparado à regressão não-linear ($0,855 < R^2 < 0,989$). No entanto, por meio da análise estatística da linearização, as variações observadas foram: χ^2 (2,73 – 73,22 mg/g), *ERM* (26,29 – 60,09 %) e *ERMA* (26,29 – 60,09 %); sendo estas muito superior aquelas pelo ajuste não linear, a saber: χ^2 (0,03 – 4,31 mg/g), *ERM* (0,21 – 1,79%) e *ERMA* (2,19 – 11,95 %). Isso indica que o modelo PPO, independente da regressão de ajuste, não apresentou boa adequação aos dados experimentais frente aos demais modelos avaliados.

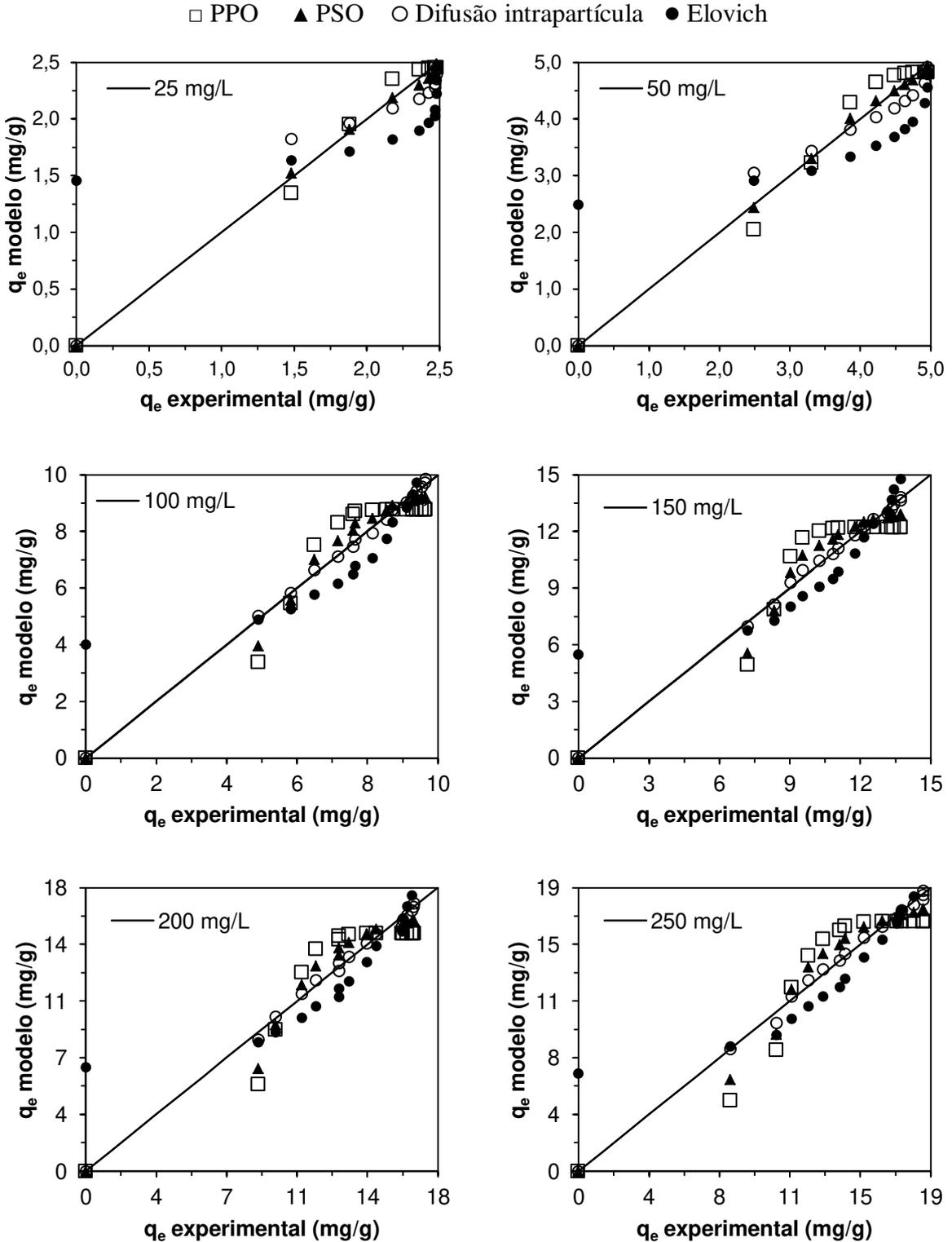
A regressão linear do modelo de pseudossegunda ordem resultou em um melhor ajuste para a forma linear Tipo 1 (PSO-1) apresentando um coeficiente de determinação na faixa de $0,996 < R^2 < 0,999$ para todas as concentrações de metal. No entanto, as formas lineares Tipo 2 e 3 (PSO-2 e PSO-3) não mostraram bons ajustes, cujos coeficientes de determinação foram $0,456 < R^2 < 0,892$ e $0,058 < R^2 < 0,163$, respectivamente (Tabela 3.8). Ao correlacionar os parâmetros encontrados pelas linearizações com os obtidos através do ajuste não-linear, observou-se que estes foram distintos, os quais apresentaram maior similaridade com a forma linear PSO-1. O ajuste não-linear (Tabela 3.11) mostrou uma melhor concordância apenas para as baixas concentrações de metal (25 mg/L e 50 mg/L), visto que o seu R^2 diminuiu com o aumento da concentração das soluções aquosas sintéticas de Cr (VI). Tal comportamento não corrobora com os resultados sugeridos pela linearização PSO-1, a qual foi um indicativo de bom ajuste para todas as concentrações avaliadas.

O modelo de difusão intrapartícula não interceptou a origem independente da regressão de ajuste considerada e, a estimativa da espessura da camada limite, *C*, mostrou tendência crescente à medida que a concentração de Cr (VI) foi aumentada. O coeficiente de determinação do ajuste não-linear, $0,451 < R^2 < 0,817$, foi inferior ao encontrado através da sua linearização ($0,924 < R^2 < 0,979$).

Na Figura 3.11 estão apresentados os valores preditos pelos modelos em função dos valores experimentais, a fim de se verificar suas dispersões e correlaciona-los ao melhor modelo cinético de adsorção aplicado neste estudo. Aqui foram considerados os valores obtidos pela regressão não-linear, visto que mostra-se mais apropriados no ajuste dos dados

experimentais (KUMAR e TAMILARASAN, 2017.; GUSAIN et al., 2016; EL-KHAIARY et al., 2010).

Figura 3.11 Dispersão entre os dados experimentais e obtidos pelos modelos (regressão não linear)



Através da Figura 3.11 e da Tabela 3.11, observa-se que nas concentrações de 25-50 mg/L, o modelo de PSO resultou em menores dispersões entre os valores estimados e os dados experimentais, com baixos ERM (%), ERMA(%) e MPSD (%). Para concentrações acima de 100 mg/L, o modelo de Elovich foi mais representativo aos dados experimentais. Visto isso foi possível inferir que estes modelos sugerem a quimissorção como o principal mecanismo associado à adsorção do Cr (VI) pela superfície da fibra de coco.

Estudos realizados por Chaudhuri e Azizan (2012), Wu et al. (2013a), Wu et al. (2013b), os quais avaliaram a adsorção de Cr (VI) em fibra de coco ativada, casca de coco ativada e carvão de coco, respectivamente, também encontraram um melhor ajuste cinético para o modelo de pseudossegunda ordem, os quais relacionaram a quimissorção como a etapa limitante do fenômeno de adsorção do Cr (VI). Vale lembrar que estes autores não consideraram o modelo cinético de Elovich na avaliação dos dados experimentais.

3.7 Ajuste das isotermas de adsorção

Para obter as isotermas de adsorção, foram consideradas as capacidades de adsorção encontradas no tempo de equilíbrio para cada concentração de metal avaliada, bem como as concentrações remanescentes do Cr (VI) em solução, também na condição de equilíbrio.

3.7.1 Ajuste dos modelos de isotermas de dois parâmetros

3.7.1.1 Langmuir

Para a linearização da isoterma de Langmuir foram consideradas as cinco (05) formas apresentadas na Tabela 1.10. Na Figura 3.12 está apresentada a forma linear 2 como melhor ajuste. Os demais gráficos desta linearização estão apresentados no Apêndice B. Na Tabela 3.12 estão apresentados os parâmetros obtidos pela regressão linear e não-linear, para fins comparativos.

Conforme observado na Tabela 3.12, o melhor coeficiente de determinação (R^2) foi encontrado pelo ajuste linear da isoterma de Langmuir tipo 2 ($R^2 = 0,993$), sendo esta a de maior recorrência nos estudos de adsorção de metais (MALIK et al., 2017; GUPTA et al., 2015; GUPTA et al., 2011; ISA et al., 2008). Observa-se que os parâmetros (q_m e K_L) determinados por esta forma linear foram os mais próximos dos obtidos pela regressão não-linear, sendo o K_L com variações mais significativas a depender da forma linear avaliada.

Figura 3.12 Linearização da isoterma de Langmuir – Tipo 2.

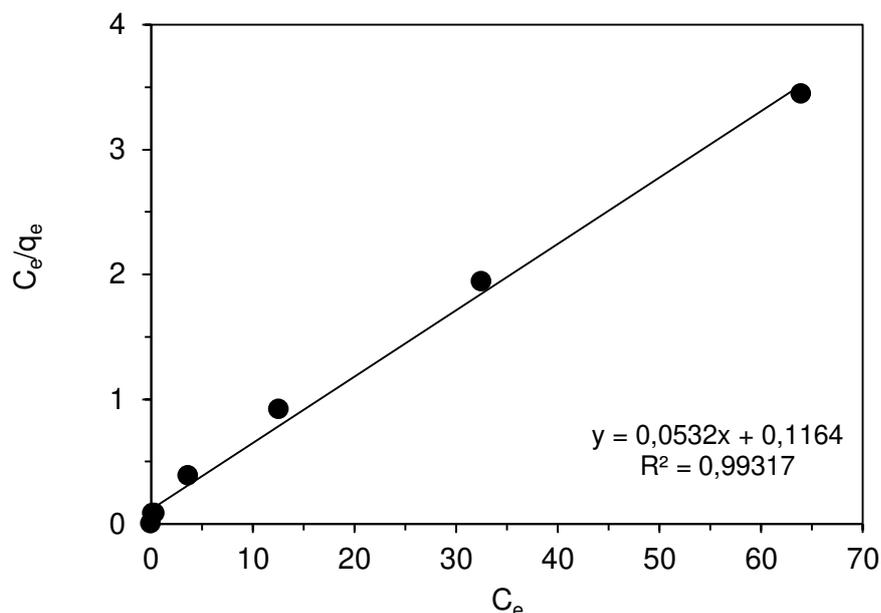


Tabela 3.12 Parâmetros da isoterma de Langmuir conforme ajustes linear e não-linear.

Parâmetros	Regressão Linear					Regressão não-linear
	L1	L2	L3	L4	L5	
q_m (mg/g)	19,992	18,808	12,280	19,500	21,432	18,060
K_L (L/mg)	0,725	0,457	1,480	0,417	0,648	0,388
R_L	0,006	0,009	0,003	0,010	0,006	0,010
R^2	0,959	0,993	0,282	0,282	0,959	0,962
SQE (mg/g)	49,699	15,967	69,028	19,504	78,373	11,947
χ^2 (mg/g)	4,307	2,112	4,014	2,470	6,398	2,389
SAE (mg/g)	13,128	8,715	14,725	9,595	17,457	7,235
ERM (%)	-13,537	5,090	9,296	4,559	-16,983	12,273
$ERMA$ (%)	13,537	5,090	9,296	4,559	16,983	17,872
$MPSD$ (%)	-	-	-	-	-	31,993

Legenda: L1 – Langmuir 1, L2 – Langmuir 2, L3 – Langmuir 3, L4 – Langmuir4, L5 – Langmuir 5.

Na literatura, alguns estudos tem comparado o ajuste das formas lineares do modelo de Langmuir com a forma não-linear mediante a adsorção de Cr (VI), como pode ser observado na Tabela 3.13.

Embora os adsorventes utilizados nos estudos apresentados na Tabela 3.13 sejam diferentes do adsorvente considerado neste trabalho, observou-se que as diferentes linearizações de Langmuir também resultaram em parâmetros distintos. Gusain et al. (2016) considerou a forma linear Tipo 2, correlacionando-a ao ajuste não linear, as quais resultaram em parâmetros relativamente próximos. Estes autores sugeriram que a regressão não-linear

resultou em uma maior acurácia mediante os dados experimentais. Kumar e Tamilarasan (2017) observaram que somente o q_m do Tipo 2 – Langmuir foi similar à forma não-linear.

Tabela 3.13 Comparação entre a regressão linear e não-linear de Langmuir sob a adsorção de Cr (VI)

Material	Parâmetros	Regressão Linear				Regressão não-linear	Referência
		L1	L2	L3	L4		
Óxido de ferro nanocristalino	q_m (mg/g)	-	13,46	-	-	12,86	Gusain et al. (2016)
	K_L	-	0,287	-	-	0,318	
	R^2	-	0,982	-	-	0,925	
casca de algaroba (<i>Proposis juliflora</i>)	q_m (mg/g)	6,674	0,226	9,537	0,237	0,202	Kumar e Tamilarasan (2017)
	K_L	0,048	0,069	0,011	0,052	0,375	
	R^2	0,915	0,976	0,998	0,966	0,999	

3.7.1.2 Freundlich

Para o ajuste linear da isoterma de Freundlich, considerou-se a Equação 1.13 em sua forma linearizada representada pela Figura 3.13.

Os parâmetros do modelo de Freundlich obtidos por regressão linear e não linear, são apresentados na Tabela 3.14.

Figura 3.13 Ajuste linear da isoterma de Freundlich

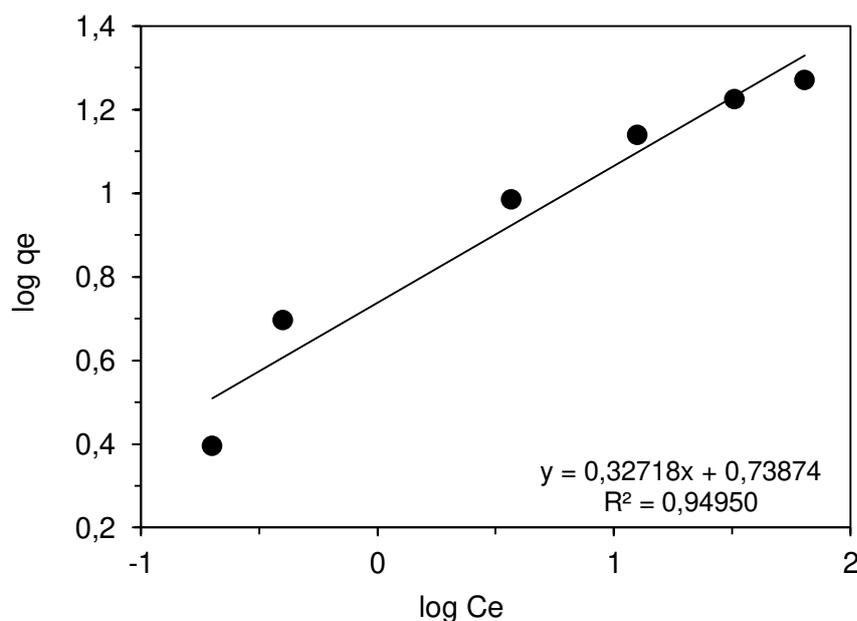


Tabela 3.14 Parâmetros do modelo de Freundlich obtidos por regressão linear e não-linear

Parâmetros	Regressão Linear	Regressão não-linear
n_F	3,056	3,722
$1/n$	0,327	0,269
K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n_F})	5,479	6,400
R^2	0,950	0,983
SQE (mg/g)	12,060	5,417
χ^2 (mg/g)	1,070	1,309
SAE (mg/g)	7,196	4,756
ERM (%)	-1,152	-8,194
$ERMA$ (%)	0,870	12,820
$MPSD$ (%)		30,608

De acordo com os resultados apresentados, pode-se observar que os parâmetros obtidos através das duas regressões foram distintos, embora estes sejam relativamente próximos. Quando considerado o coeficiente de determinação, observa-se que o melhor ajuste encontrado foi através da regressão não linear ($R^2 = 0,983$). Quando considerada a análise estatística do ajuste χ^2 (mg/g), ERM (%) e $ERMA$ (%), os menores valores foram observados para o ajuste linear.

3.7.1.3 Temkin

A seguir é apresentado o ajuste linear da isoterma de Temkin. A fim de determinar o parâmetro k_T do modelo, as capacidades de adsorção (mg/g) e as concentrações de equilíbrio (mg/L), foram convertidos para mmol/g e mmol/L, respectivamente; visto que este parâmetro considera a constante universal dos gases ($R_{cug} = 8,314$ J/K.mol). O ajuste linear e não linear, nas duas unidades de medida, são apresentados pelas Figuras 3.14a-b e Figura 3.15a-b. Os parâmetros obtidos pelos ajustes estão apresentados na Tabela 3.15.

Comparando os resultados apresentados nas Figuras 3.14 e 3.15, nota-se que para este tipo de isoterma, tanto a regressão linear quanto a não-linear, respectivamente, resultaram em parâmetros de mesmo valor. Com isso implica em uma análise estatística (item 2.2.6) com resultados semelhantes (Tabela 3.15). Isto resultou na melhor representação dos dados experimentais ao considerar os modelos de isotermas de dois parâmetros.

Figura 3.14 Ajuste linear da isoterma de Temkin

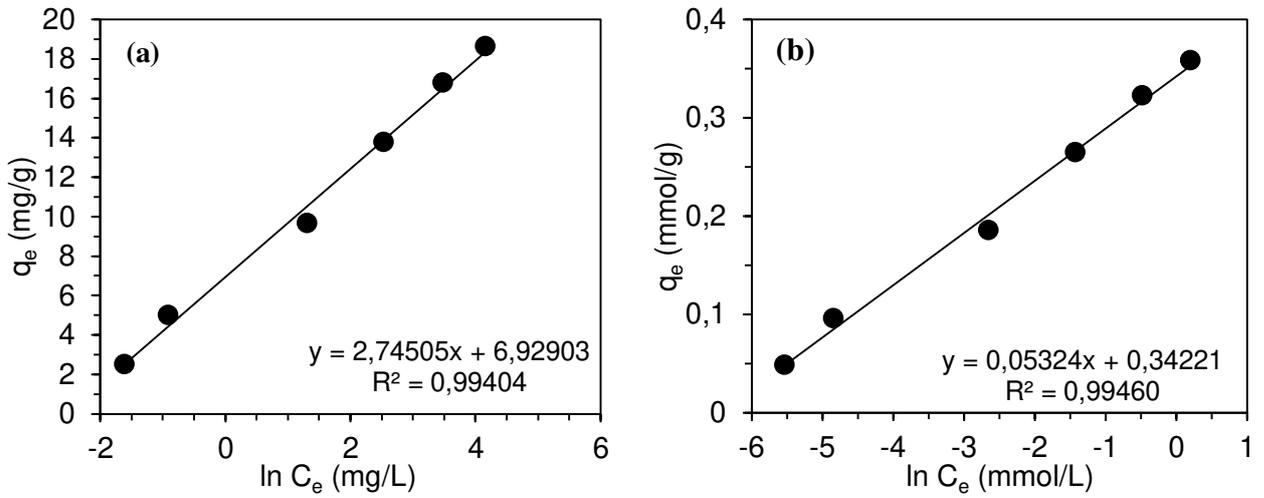


Figura 3.15 Ajuste não-linear da isoterma de Temkin

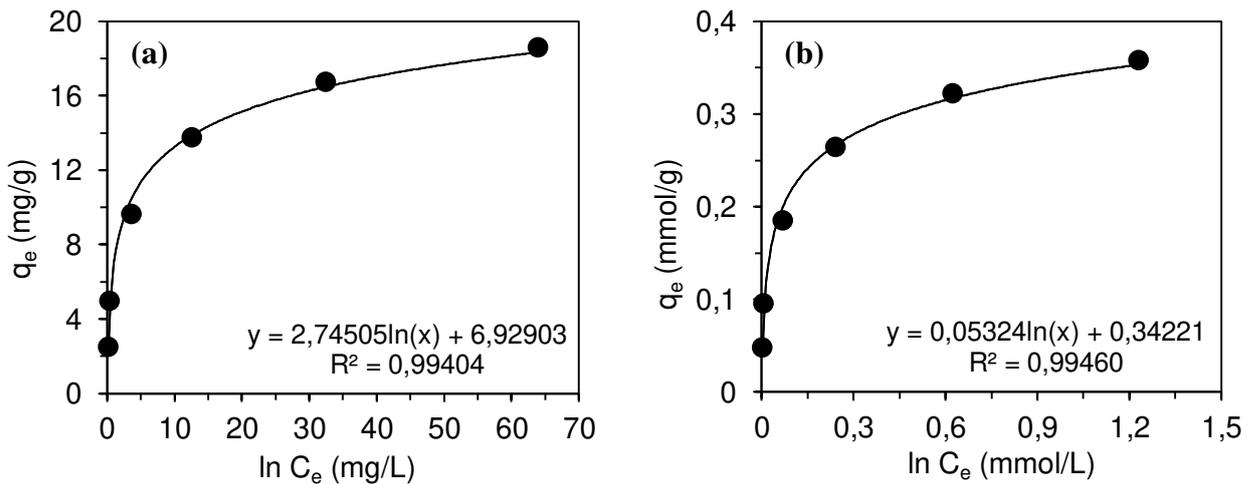


Tabela 3.15 Parâmetros do modelo de Temkin obtidos pelos ajustes linear e não-linear

Parâmetros	L1	NL1	L2	NL2
B	2,745	2,745	0,053	0,053
b_T (KJ/mol)	-	-	46,403	46,403
K_T (L/mol)	-	-	619,130	616,130
K_T (L/mg)	12,481	12,481	-	-
R^2	0,994	0,994	0,994	0,994
SQE	1,248	1,248	0,0004	0,0004
χ^2	0,152	0,152	0,003	0,003
SAE	2,131	2,131	0,041	0,041
ERM (%)	0,345	0,345	0,351	0,351
$ERMA$ (%)	3,644	3,644	3,652	3,373
$MPSD$ (%)	6,539	6,539	6,177	6,177

Em Moroi et al. (2016) foi observado o mesmo comportamento quando do ajuste dos dados experimentais da adsorção dos metais Cd (II) e Pb (II) em copolímero de estireno-divinil-benzeno ao aplicar o modelo de Temkin em sua forma linear e não-linear. Os autores não encontraram diferença nos valores dos parâmetros estimados pelas duas regressões assim como dos erros associados ao ajuste.

3.7.2 Ajuste dos modelos de isothermas de três parâmetros

3.7.2.1 Redlich-Peterson

Para o ajuste linear da isoterma de Redlich-Peterson (Equação 1.16), faz-se necessário atribuir valores para a constante β_{RP} , sendo esta compreendida no intervalo 0-1,0. Na Figura 3.16 são apresentadas curvas com valores de β_{RP} variando de 0,05 – 1,0. Na Tabela 3.16 são apresentados os parâmetros obtidos por meio de cada linearização ao considerar valores distintos de beta (β_{RP}).

Figura 3.16 Ajuste linear da isoterma de Redlich-Peterson

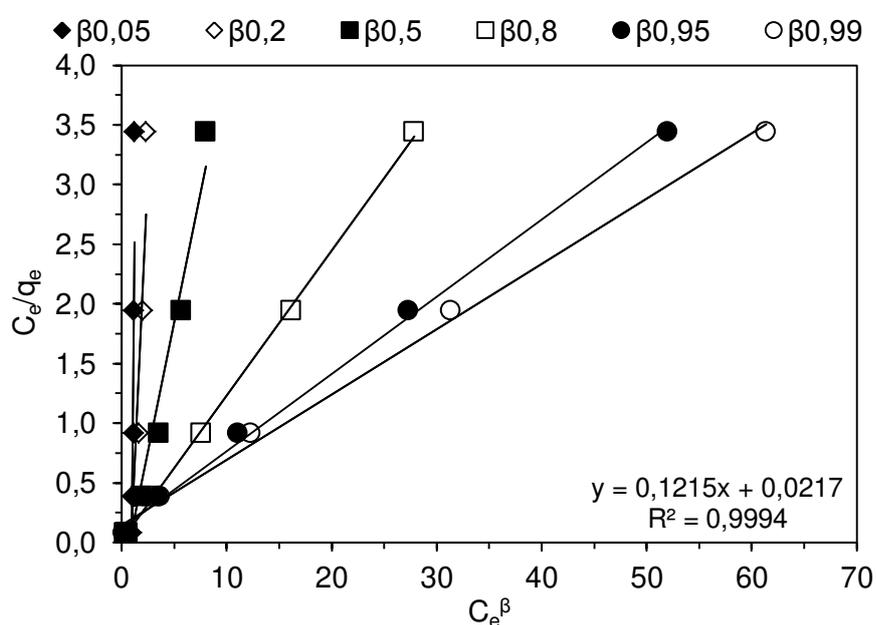


Tabela 3.16 Parâmetros obtidos através do ajuste linear da isoterma de Redlich-Peterson

β_{RP}	k_{RP}	α_{RP}	R^2
0,05	-1,799	-2,970	0,298
0,20	-1,310	-1,810	0,742
0,50	-4,352	-1,816	0,963
0,80	60,277	7,339	0,999
0,95	10,608	0,694	0,997
0,99	8,921	0,494	0,995

Conforme apresentado pela Tabela 3.16, observa-se que o melhor ajuste foi encontrado quando considerado $\beta_{RP} = 0,80$, o qual resultou em um melhor coeficiente de determinação ($R^2 = 0,999$). Logo, esta condição foi a escolhida para obtenção dos parâmetros do modelo através da regressão linear.

Na Tabela 3.17 são apresentados os parâmetros do modelo de Redlich-Peterson obtidos através da regressão linear e não-linear.

Tabela 3.17 Parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson obtidos pela regressão linear e não-linear

Parâmetros	Regressão Linear	Regressão não-linear
β_{RP}	0,800	0,815
k_{RP} (L/g)	60,277	26,567
α_{RP} (L/mg)	7,339	3,011
R^2	0,999	0,997
SQE (mg/g)	3,026	0,923
χ^2 (mg/g)	0,993	0,183
SAE (mg/g)	3,359	2,205
ERM (%)	9,972	-1,328
$ERMA$ (%)	11,394	5,596
$MPSD$ (%)		11,200

De acordo com os dados obtidos, percebe-se que os valores dos parâmetros do modelo (k_{RP} e α_{RP}) são distintos quando consideradas as regressões linear e não-linear para o ajuste dos dados experimentais. Para este caso, a forma não-linear apresentou uma melhor concordância, resultando em um coeficiente de determinação elevado ($R^2 = 0,997$) e erros associados ao ajuste, mais baixos.

3.7.2.2 Isothermas de Sips e Toth

Os parâmetros de cada modelo, encontrados através da regressão não-linear, estão apresentados na Tabela 3.18, juntamente com os parâmetros obtidos pelo modelo de Redlich-Peterson, Freundlich, Langmuir e Temkin (não-linear), para fins comparativos

Como pode ser observado na Tabela 3.18, os modelos de isoterma de três parâmetros resultaram em coeficientes de determinação mais elevados ($R^2 = 0,997$), quando comparados aos modelos de dois parâmetros. Os baixos χ^2 (mg/g), ERM (%), $ERMA$ (%) e

MPSD (%) foram apresentados pelo modelo de Redlich-Peterson, condizendo a um melhor ajuste aos dados experimentais.

Ao analisar os dados obtidos pelo modelo de Langmuir e Freundlich, foi possível verificar a favorabilidade do processo de adsorção, uma vez que:

- i) o fator de separação encontrado ($R_L = 0,010$) está compreendido entre $0 < R_L < 1$;
- ii) a constante n_F (3,723) estar inserida no intervalo $1 < n_F < 10$, os quais são indicativos de adsorção favorável.

Tal fato também está de acordo com o proposto por McCabe et al. (1985), visto que o formato da isoterma obtida está em conformidade com a Figura 1.10, onde a classificação de Giles e Smith (1974) se aproxima do formato L, no qual mostra uma tendência de saturação do adsorvente. O valor encontrado de $1/n_F = 0,269$ indica fortes interações entre o par adsorbato-adsorvente apontando para uma adsorção química. Os erros associados ao ajuste da isoterma de Freundlich, χ^2 (1,31 mg/g), *ERM* (-8,19%), *ERMA* (12,82 %) e *MPSD* (30,61 %) foram inferiores quando comparados aos obtidos pelo modelo de Langmuir.

De acordo com Vijayaraghavan et al. (2008), o parâmetro b_T da isoterma de Temkin confere caráter endotérmico ao sistema caso haja um incremento em seu valor à medida que a temperatura de operação é aumentada. Devido ao fato do estudo ter sido conduzido nas condições de temperatura ambiente ($24 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) não foi possível avaliar a entalpia do processo de adsorção.

Nos estudos de Lashkenari et al. (2012) e Arris et al. (2016), os quais estudaram a adsorção de Cr (VI) em nanocompósito de poliestireno e resíduos de cereais, respectivamente, foi encontrado um melhor ajuste para a isoterma de Temkin. Estes autores também consideraram as isotermas de dois parâmetros abordadas neste trabalho.

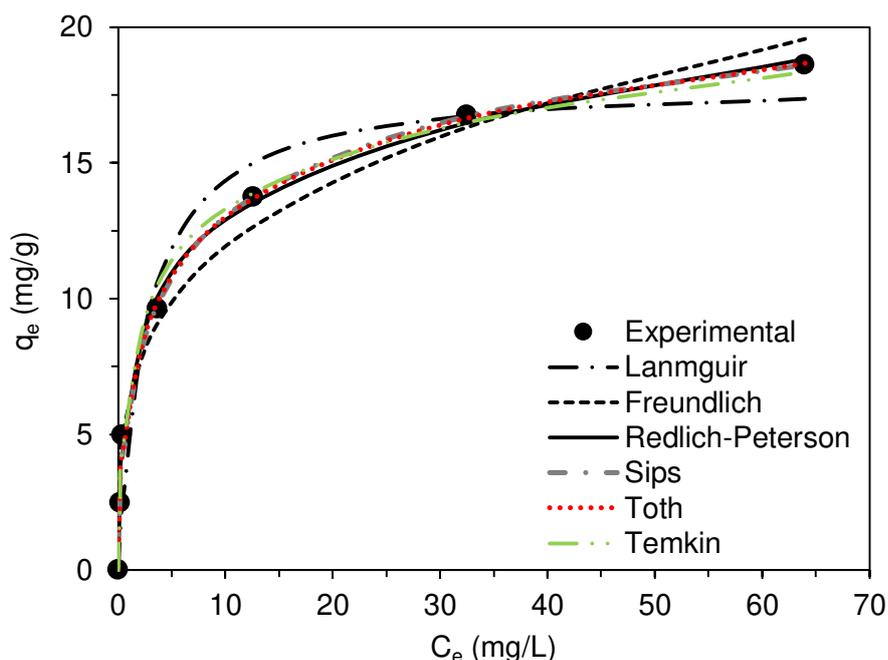
Tabela 3.18 Estimativa dos parâmetros das isotermas através regressão não-linear

Isotermas de dois parâmetros				Isotermas de três parâmetros							
Freundlich (1906)		Langmuir (1918)		Temkin (1940)		Sips (1948)		Redlich-Peterson (1959)		Toth (1971)	
K_F (mg/g)	6,40	q_m (mg/g)	18,06	B	2,75	q_m (mg/g)	25,66	β_{RP}	0,82	q_{to} (mg/g)	32,74
n_F	3,72	K_L (L/mg)	0,39	b_T (kJ/mol)	46,40	K_s (L/g)	0,10	K_{RP} (L/g)	26,57	b_{to} (mg/L)	4,42
		R_L	0,13	K_T (L/mg)	12,48	n_s	0,51	α_{RP} (L/mg) ^{β}	3,01	n_T	0,30
R^2	0,983	R^2	0,962	R^2	0,994	R^2	0,997	R^2	0,997	R^2	0,997
χ^2 (mg/g)	1,31	χ^2 (mg/g)	2,16	χ^2 (mg/g)	0,15	χ^2 (mg/g)	0,28	χ^2 (mg/g)	0,18	χ^2 (mg/g)	0,24
MPSD (%)	30,61	MPSD (%)	31,99	MPSD (%)	6,54	MPSD (%)	15,06	MPSD (%)	11,20	MPSD (%)	13,58
ERM (%)	-8,19	ERM (%)	12,27	ERM (%)	0,35	ERM (%)	-1,91	ERM (%)	-1,33	ERM (%)	-1,61
ERMA (%)	12,82	ERMA (%)	17,87	ERMA (%)	3,64	ERMA (%)	6,10	ERMA (%)	5,59	ERMA (%)	5,88

O modelo de Temkin apresentou o maior coeficiente de correlação ($R^2 = 0,994$) e menores χ^2 (0,15 mg/g), *ERM* (0,35 %), *ERMA* (3,64%) e *MPSD* (6,54 %) dentre as isotermas de dois parâmetros, sendo esta a forma de melhor ajuste nessas condições. Assim, é possível prever a ocorrência de interações não somente entre o par adsorvente-adsorbato, mas também entre os íons metálicos adsorvidos pela fibra do coco (SCHNEIDER, 2008). Neste estudo, o calor de adsorção estimado por este modelo foi de 46,8 kJ/mol, acima do que é preconizado por Ruthven (1984), de 20 kJ/mol, indicando quimissorção.

Na Figura 3.17 estão apresentados os ajustes obtidos através da regressão não linear para as isotermas de adsorção consideradas neste trabalho, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich os mais utilizados para descrever os mecanismos de adsorção em sistemas líquido-sólido (KUMAR e TAMILARASAN, 2017).

Figura 3.17 Ajuste não-linear das isotermas de adsorção de dois e de três parâmetros



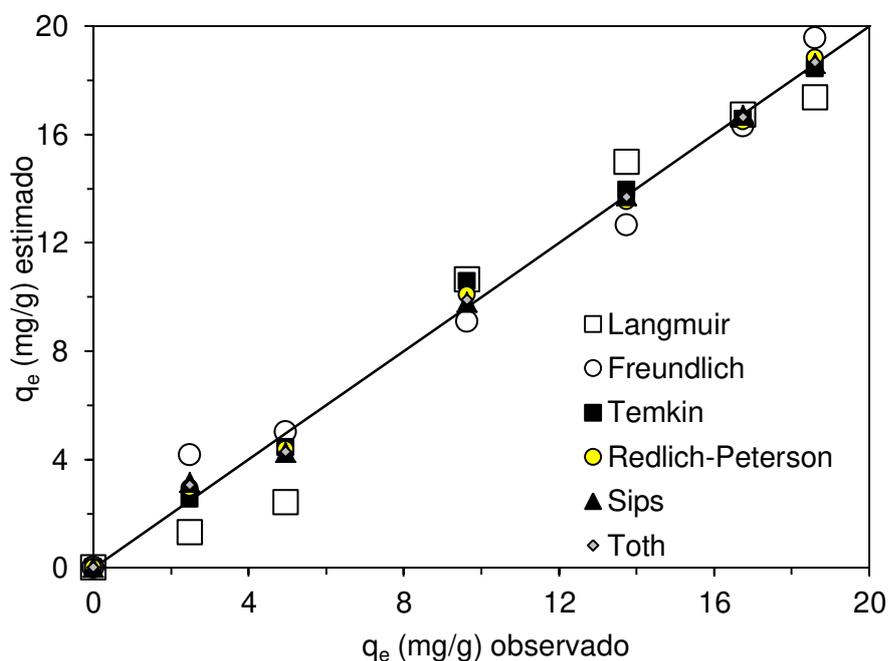
Ao avaliar o ajuste dos dados experimentais pelas isotermas de três parâmetros, observou-se que os modelos de Redlich-Peterson (1959), Sips (1948) e Toth (1971) mostraram-se adequados, mas em destaque o modelo de Redlich-Peterson. Isso pode estar correlacionado ao fato de se tratarem de adaptações dos modelos de Langmuir e Freundlich, que permitem considerar uma maior faixa de concentração e podem ser empregadas em adsorventes de superfícies homogêneas e heterogêneas (BRDAR et al., 2012a; PAKADE et al., 2017). A isoterma de Redlich-Peterson resultou em R^2 (0,997) e baixos χ^2 (0,18 mg/g),

EMR (-1,33%), *EMRA* (5,59%) e *MPSD* (11,20%). O expoente deste modelo, $\beta_{RP} = 0,82$, permite relacioná-lo a um caso especial de isoterma de Langmuir, sendo possível prever que a retenção do soluto pelo adsorvente ocorre através de um recobrimento em monocamada. Esta análise também foi apresentada nos estudos de Brdar et al. (2012a) e Rosales et al. (2016). Os primeiros autores avaliaram a adsorção do Cr (VI) em lignina (Kraft lignin) e os segundos estudaram a adsorção de corante de couro e cromo hexavalente em casca de toranja.

De acordo com o apresentado pela Figura 3.17 e Tabela 3.18, observa-se que os modelos de três parâmetros (Redlich-Peterson, Sips e Toth) foram os mais adequados para representar os dados experimentais.

Na Figura 3.18 estão apresentadas as dispersões das capacidades de adsorção previstas pelos modelos em função daquelas determinadas experimentalmente, mediante regressão não-linear dos modelos de dois e de três parâmetros.

Figura 3.18 Dispersão da capacidade de adsorção obtida pelos modelos em função dos valores experimentais no equilíbrio



Conforme apresentado pela Figura 3.18 e Tabela 3.18, a maior dispersão dos dados foi observada nos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo estes os que apresentaram maiores χ^2 (2,39 mg/g e 1,31 mg/g), *ERM* (12,27% e -8,19%). *ERMA* (17,87 % e 12,820 %) e *MPSD* (31,99 % e 30,61 %), respectivamente.

Assim, ao considerar a máxima capacidade de adsorção teórica obtida pelo modelo de Langmuir, $18,06 \pm 1,29$ mg/g, percebe-se que esta está de acordo com os resultados experimentais, os quais resultaram em uma máxima capacidade de adsorção de 18,60 mg/g. Este resultado está em concordância com os trabalhos de Singha et al. (2011) e Nag et al. (2017), os quais avaliaram a adsorção de Cr (VI) em casca de coco, e de Chwastowski et al. (2017), os quais avaliaram a adsorção deste metal em fibra de coco. O primeiro estudo (Singha et al., 2011) resultou em um $q_{e,max}$ de 18,69 mg/g ao considerar uma faixa de concentração de metal de 5-300 mg/L, sendo esta próxima a este trabalho. Chwastowski et al. (2017) encontraram um $q_{e,máx}$ de 4,71 mg/g para uma faixa de concentração de 25-125 mg/L, e dosagem de adsorvente cerca de 2,5 vezes maior à considerada neste estudo, o que pode estar associado à baixa capacidade de adsorção reportada pelos autores. Já no estudo de Nag et al. (2017), para a faixa de Cr (VI) a 10-100 mg/L e tempo de contato ótimo de 240 min, observou-se um $q_{e,máx}$ de 8,73 mg/g. Esta capacidade de adsorção foi semelhante ao encontrado no ensaio de adsorção referente à solução de Cr (VI) de 100 mg/L, a qual foi de 9,60 mg/g. Ao considerar a proporcionalidade entre os parâmetros e correlacionando o presente trabalho com os apontamentos da literatura, tem-se a validação dos resultados encontrados.

CONCLUSÃO

Este trabalho permitiu obter as seguintes conclusões:

- A análise de área superficial realizada pelo método BET resultou em um valor muito inferior ao indicado na literatura, sendo este inconclusivo. Sugere-se uma releitura desta propriedade.
- Os efeitos dos parâmetros experimentais do sistema de adsorção em batelada mostraram que:
 - A remoção do Cr (VI) foi favorecida em meio de maior acidez, sendo definido como ótimo o pH 2;
 - Maiores dosagens de adsorvente resultaram em maiores eficiências de remoção do metal (%), definida como ideal a dosagem de 10 g/L no sistema de adsorção considerado;
 - Para as soluções aquosas sintéticas de Cr (VI) a 25 mg/L e 50 mg/L o tempo de 120 min foi considerado ideal para que o equilíbrio cinético fosse atingido, e para as concentrações superiores a 100 mg/L, este foi de 270 min.
 - As soluções de Cr (VI) mais concentradas proporcionaram maiores interações entre o par adsorvente-adsorbato e uma tendência de saturação do adsorvente, resultando em uma capacidade de adsorção mais elevada (2,5 – 18,6 mg/g) e uma queda na eficiência de remoção (99,2 – 74,4 %) quando sua concentração passou de 25 mg/L a 250 mg/L.
- As diferentes formas de linearização dos modelos cinéticos e de isotermas de adsorção resultou em parâmetros distintos levando a aplicação dos ajustes não-lineares para a avaliar os mecanismos de adsorção.
- Os modelos de difusão intrapartícula e de Boyd mostraram que a transferência de massa no sistema avaliado ocorreu principalmente pela difusão no filme externo (superfície do material). Isto foi confirmado pelo bom ajuste do modelo de pseudossegunda ordem (concentrações de 25-50 mg/L) e pelo modelo de Elovich para as concentrações superiores a 100 mg/L indicando que a quimissorção foi o principal mecanismo associado à remoção do metal pela superfície da fibra do coco.

- O modelo de Temkin (isoterma de adsorção) resultou no melhor ajuste dentre os modelos de dois parâmetros (Langmuir e Freundlich) com um calor de adsorção de 46,8 kJ/mol, sendo este um indicativo de adsorção química no sistema. Já as isotermas de três parâmetros (Redlich-Peterson, Sips e Toth) mostraram-se mais adequadas na representação dos dados experimentais, com destaque ao modelo de Redlich-Peterson. O expoente β_{RP} demonstrou uma aproximação à isoterma de Langmuir, sugerindo um processo de adsorção favorável e de recobrimento em monocamada.

Finalizando, este estudo mostrou o potencial da fibra do coco na remoção do cromo, sendo este recorrente principalmente no efluente da indústria de galvanoplastia.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Neste trabalho foi considerado um único diâmetro médio da fibra do coco (359 μm) e fixada uma velocidade de agitação do sistema batelada (250 rpm). Sugere-se avaliar o efeito de diferentes tamanhos de partícula do material assim como variar a faixa de agitação a fim de verificar possíveis influências na eficiência de remoção do Cr (VI) e na capacidade de adsorção do material.
- Repetir o ensaio de adsorção mediante parâmetros de processo definidos (faixa de pH, massa de adsorvente e tempo de contato), utilizando o material na forma de carvão para fins comparativos.
- Realizar o ensaio de adsorção em colunas de leito fixo a fim de um melhor aproveitamento da potencial de adsorção da biomassa.
- Fazer uma análise de viabilidade econômica da fibra de coco como um adsorvente alternativo na remoção do Cr (VI).
- Avaliar a capacidade de adsorção da fibra *in natura* com o uso de outros metais tóxicos encontrados em altas concentrações nos efluentes industriais.
- Avaliar o tempo de decomposição da biomassa após o seu uso como adsorvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, A.; Ghazi, Z. A.; Saeed, M.; Ilyas, M.; Ahmad, R.; Khattak, A. M.; Iqbal, A. A comparative study of the removal of Cr (vi) from synthetic solution using natural biosorbents. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 19, p. 10799-10807, 2017.
- AHMAD, A.; BHAT, A. H.; BUANG, A. Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilized with *Chlorella vulgaris*: kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1361-1375, 2018.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, n. 1-2, p. 36-59, 2011.
- ALBADRIN, A. B.; MANGWANDI, C.; ALA'A, H.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 179, p. 193-202, 2012.
- ALI, A.; SAEED, K. Decontamination of Cr (VI) and Mn (II) from aqueous media by untreated and chemically treated banana peel: a comparative study. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, n. 13, p. 3586-3591, 2015.
- AL-JUBOURI, SAMA M.; HOLMES, STUART M. Hierarchically porous zeolite X composites for manganese ion-exchange and solidification: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 476-491, 2017.
- ALTUN, T.; KAR, Y. Removal of Cr (VI) from aqueous solution by pyrolytic charcoals. **New Carbon Materials**, v. 31, n. 5, p. 501-509, 2016.
- AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL DOS ESTADOS UNIDOS (APA-EUA). **Chromium in drinking water**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/dwstandardsregulations/chromium-drinking-water>>. Acesso em 15 jan. 2018.
- AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. E. New BET type multiplayer sorption isotherms. Part II: Modeling water sorption in foods. **Lebensm Wiss Technology**, v. 22, p. 192-195, 1989.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. **Environmental Pollution**, v. 56, n. 1, p. 39-50, 1989.
- AMARASINGHE, B. M. W. P. K. Lead and Cadmium Removal from Aqueous Medium Using Coir Pith as Adsorbent: Batch and Fixed bed Column Studies. **Journal of Tropical Forestry and Environment**, v. 1, n. 1, p. 36-47, 2011.

- ARAÚJO, C. K. C. **Avaliação da influência de surfactantes químico e biológico na hidrólise enzimática de casca de coco verde após pré-tratamento ácido/alcalino e com peróxido de hidrogênio alcalino.** 2016. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- ARRIS, S.; LEHOCINE, M. B.; MENIAI, A-H. Sorption study of chromium sorption from wastewater using cereal by-products. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 24, p. 10299-10310, 2016.
- ASSIS, P. A. **Adsorção de metais pesados em solução aquosa e em drenagem ácida de mina utilizando bagaço de cana-de-açúcar modificado quimicamente.** 2012, 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.
- ATKINS, P.W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.
- ATSDR. **Toxicological Profile for Chromium.** Atlanta, Georgia (USA): ATSDR, 2012. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>>. Acesso em 12 de maio de 2018.
- AZIMI, A.; AZARI, A.; REZAKAZEMI, M.; ANSARPOUR, M. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. **ChemBioEng Reviews**, v. 4, n. 1, p. 37-59, 2017.
- BARRERA-DÍAZ, C. E.; LUGO-LUGO, V; BILYEU, B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 223, p. 1-12, 2012.
- BAYAZIT, S. S; KERKEZ, O. Hexavalent chromium adsorption on supermagnetic multi-wall carbon nanotubes and activated carbon composites. **Chemical Engineering Resources and Design**, v. 92, p. 2725-2733, 2014.
- BENCHEIKH-LEHOCINE, M. Zinc removal using peat adsorption. **Environmental Technology**, v.10, p. 101-108, 1989.
- BERTAGNOLLI, C. **Bioadsorção de cromo na alga *Sargassum filipendula* e em seus derivados.** 2013.152f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- BERTOLO, R.; BOUROTTE, C.; MARCOLAN, L.; OLIVEIRA, S.; HIRATA, R. Anomalous content of chromium in a Cretaceous sandstone aquifer of the Bauru Basin, state of São Paulo, **Brazil. Journal of South American Earth Sciences**, v. 31, n. 1, p. 69-80, 2011.

- BISHNOI, N. R.; PANT, A.; GARIMA. Biosorption of Cu(II) from aqueous solutions using algal biomass. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 63, p. 813-816, 2004.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501-1507, 1984.
- BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M.; MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. **Química Nova**, v. 33, n. 3, p. 547-551, 2010.
- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 11, p. 2836-2848, 1947.
- BRDAR, M.; SCIBAN, M.; TKACI, A.; DOSENOVIC, T. Comparison of two and three parameters adsorption isotherm for Cr (VI) onto kraft lignin. **Chemical Engineering Journal**. v. 183, p. 108-111, 2012a.
- BRDAR, M. M.; TAKAČI, A. A.; ŠCIBAN, M. B.; RAKIĆ, D. Z. Isotherms for the adsorption of Cu (II) onto lignin: comparison of linear and non-linear methods. **Hemjska Industrija**, v. 66, n. 4, p. 497, 2012b.
- BRÍGIDA, A. I. S. **Imobilização de lipases utilizando fibra da casca de coco verde como suporte para aplicações industriais**. 2010. 220f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- BRUNGESH, K. V.; NAGABHUSHANA, B. M.; HARISH, M. N. K.; HARI KRISHNA, R. An efficient removal of toxic Cr (VI) from aqueous solution by MnO₂ coated polyaniline nanofibers: kinetic and thermodynamic study. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 7, n. 442, p. 2161-0525, 2017.
- CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K. D. S.; SILVA, C. E. D. F.; ALMEIDA, R. M. R. G. Bioethanol production from coconut husk fiber. **Ciência Rural**, v. 46, n. 10, p. 1872-1877, 2016.
- CALVO-FLORES, F. G.; DOBADO, J. A. Lignin as renewable raw material. **ChemSusChem**, v. 3, n. 11, p. 1227-1235, 2010.
- CARDOSO, J. M. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de *Cocos nucifera* L.) como adsorvente para remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso**.

2017. 97f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.
- CASTRO, L.; BLÁZQUEZ, M. L.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A.; BALLESTER, A. Biosorption of Zn (II) from industrial effluents using sugar beet pulp and *F. vasiculus*: from laboratory tests to a pilot approach. **Science of the total Environment**, v. 598, p. 856-866, 2017.
- CECHINEL, M. A. P.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. **Journal of Cleaner Production**, v. 65, p. 342-349, 2014.
- CHAUDHURI, M.; AZIZAN, N. K. B. Adsorptive removal of chromium (VI) from aqueous solution by an agricultural waste-based activated carbon. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 223, p. 1765-1771, 2012.
- CHEIS, D. Os danos que o cromo hexavalente pode causar à saúde. **Revista TAE**, 2013. Disponível em: <www.revistatae.com.br/6928-noticias>. Acesso em 15 de Maio de 2018.
- CHEN, T.; ZEYU, Z.; SAI, X.; HONGTAO, W.; WENJING, L. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 388-394, 2015.
- CHITHRA, K.; LAKSHMI, S.; JAIN, A. Carica papaya seed as a biosorbent for removal of Cr (VI) and Ni (II) ions from aqueous solution: thermodynamics and kinetic analysis of experimental data. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 12, n. 1, p. 91-102, 2014.
- CHOWDHURY, S.; SAHA, P. Adsorption Kinetic Modeling of Safranin onto Rice Husk Biomatrix Using Pseudo-first and Pseudo-second order Kinetic Models: Comparison of Linear and Non-linear Methods. **Clean-Soil, Air, Water**, v. 39, n. 3, p. 274-282, 2011.
- CHWASTOWSKI, J.; STAROŃ, P.; KOŁOCZEK, H.; BANACH, M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using Canadian peat and coconut fiber. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 981-989, 2017.
- COPPI, C. C.; TANNOUS, K. Proposta para tratamento de efluente líquido proveniente de indústria de galvanoplastia. In: **Proc. 15th Safety, Health and Environment World Congress**, Porto, Portugal. 2015. p. 95-99.
- CUI, G.; LIU, M.; CHEN, Y.; ZHANG, W.; ZHAO, J. Synthesis of a ferric hydroxide-coated cellulose nanofiber hybrid for effective removal of phosphate from wastewater. **Carbohydrate polymers**, v. 154, p. 40-47, 2016.

- DERMATAS, D.; PANAGIOTAKIS, I.; MPOURAS, T.; TETTAS, K. The origin of hexavalent chromium as a critical parameter for remediation of contaminated aquifers. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 98, n.3, p. 331-337, 2017.
- DICHIARA, A. B.; WEINSTEIN, S. J.; ROGERS, R. E. On the choice of batch or fixed bed adsorption processes for wastewater treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 34, p. 8579-8586, 2015.
- DOREZ, G.; FERRY, L.; SONNIER, R.; TAGUET, A.; LOPEZ-CUESTA, J. M. Effect of cellulose, hemicelluloses and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 323-331, 2014.
- EC – European Commission. **Proposal for a DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on the quality of water intended for human consumption (recast)**. Disponível em: <http://ec.europa.eu/environment/water/waterdrink/pdf/revised_drinking_water_directive.pdf>. Acesso em 30 de maio de 2018.
- EL-KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F.; HO, Y. S. On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems. **Desalination**, v. 257, n. 1-3, p. 93-101, 2010.
- FAROOQ, U.; KOZUNSKI, J. A.; KHAN, M. A.; ATHAR, M. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 5043-5053, 2010.
- FERREIRA, B. C. S.; TEODORO, F. S.; MAGESTE, A. B.; GIL, L. F.; FREITAS, R. P.; GURGEL, L. V. A. Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: kinetic, equilibrium and thermodynamics studies. **Industrial Crops and Products**, v. 65, p. 521-534, 2015.
- FOUST, S.A.; WENZEL, A.; CLUMP, W.C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B.L. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Ed. Rio de Janeiro, RJ: Guanabara Dois, 1982. 670p.
- FRANCO, D. S. P. **Modificações na casca de arroz para a adsorção de azul de metileno em batelada e leito fixo**. 2016. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.
- FREUNDLICH, H.M.F. Over the adsorption solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p.385-470, 1906.

- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.
- GAO, Y.; XIA, J. Chromium contamination accident in China: Viewing environment policy of China. **Environmental Science & Technology**, v.45, p. 8605-8606, 2011.
- GAUTO, M.; ROSA, G. **Química Industrial: Série Tekne**. Tekne Editora, 2013, 284 p.
- GEORGIEVA, V. G.; TAVLIEVA, M. P.; GENIEVA, S. D.;VLAEV, L. T. Adsorption kinetics of Cr (VI) ions from aqueous solutions onto black rice husk ash. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 219-226, 2015.
- GILES, C. H.; SMITH, D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1973.
- GLEYSTEEEN, L. F.; DEITZ, V. R. Hysteresis in the physical adsorption of nitrogen on Bone Char and other adsorbents. **Journal of Reserach of the National Bureau Standards**, v. 35, 1945.
- GONZALEZ, M. H.; ARAUJO, G. C. L.; PELIZARRO, C. B.; MENEZES, E. A.; LEMOS, S. G.; DE SOUSA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Coconut coir as biosorbent for Cr (VI) removal from laboratory wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, p. 252-256, 2008.
- GUILHERME, A. A. **Estudo experimental e modelagem do processo de sacarificação e fermentação simultânea utilizando bagaço de cana-de-açúcar para produção de etanol**. 2014. 258 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- GUPTA, V.K.; RASTOGI, A. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v.163, p. 396-402, 2009.
- GUPTA, V. K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, p. 135-141, 2010.
- GUPTA, A.; YADAV, R.; DEVI, P. Removal of hexavalent chromium using activated coconut shell and activated coconut coir as low cost adsorbent. **The IIOAB Journal**, v. 2, p. 8-12, 2011a.
- GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.162, p. 39-58, 2011b.

- GUPTA, A e JEYASSELAN, C. Green tea leaves as a natural adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions. **Air, Soil and Water Research**, v. 9, p. 13-19, 2016.
- GUSAIN, D.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M.; SHARMA, Y. C. Kinetics and isotherm study on adsorption of chromium on nano crystalline iron oxide/hydroxide: linear and nonlinear analysis of isotherm and kinetic parameters. **Research on Chemical Intermediates**, v. 42, n. 9, p. 7133-7151, 2016.
- HAN, Y.; CAO, X.; OUYANG, X.; SOHI, S. P.; CHEN, J Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: effects of production conditions and particle size. **Chemosphere**, v. 145, p. 336-341, 2016.
- HELENE, L. P. I.; MOREIRA, C. A.; CARRAZZA, L. P. Applied geophysics on a soil contaminated site by chromium of a tannery in Motuca (SP). **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 34, n. 3, p. 309-317, 2016.
- HIGUCHI, L.; TANNOUS, K. **Avaliação da produtividade de biomassas lignocelulósicas e potencial de utilização para fins energéticos**. Campinas: Ed. Clube dos Autores, 2016. 100p.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.
- IOELOVICH, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. **Bio Resources**, v. 3, p. 1403-1418, 2008.
- ISA, M. H.; IBRAHIM, N.; AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N.; SABIANI, N. H. M.; ZINATIZADEH, A. A. L.; KUTTY, S. R. M. Removal of chromium (VI) from aqueous solution using treated oil palm fibre. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 662-668, 2008.
- JACOBS, J. A.; TESTA, S. M. Overview of chromium (VI) in the environment: background and history. In: GUERTIN, J.; JACOBS, J. A.; AVAKIAN, C. P (Ed.). **Chromium (VI) handbook**: CRC Press, 2005, p. 1-22.
- JEYASEELAN, C.; GUPTA, A. Green tea leaves as a natural adsorbent for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions. **Air, Soil and Water Research**, v. 9, p. 13-19, 2016.
- JORFI, S., AHMADI, M. J., POURFADAKARI, S., JAAFARZADEH, N., SOLTANI, R. D. C., AKBARI, H. Adsorption of Cr (VI) by Natural Clinoptilolite Zeolite from Aqueous Solutions: Isotherms and Kinetics. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 19, n. 3, p. 106-114, 2017.

- KAKAVANDI, B.; KALANTARY, R. R.; FARZADKIA, M.; MAHVI, A. H.; ESRAFILI, A.; AZARI, A.; YARI, A. R.; JAVID, A. B. Enhanced chromium (VI) removal using activated carbon modified by zero valent iron and silver bimetallic nanoparticles. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 12, p. 2-10, 2014.
- KIM, C., LEE, C. R., SONG, Y. E., HEO, J., CHOI, S. M., LIM, D. H., KIM, J. R. Hexavalent chromium as a cathodic electron acceptor in a bipolar membrane microbial fuel cell with the simultaneous treatment of electroplating wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 328, p. 703-707, 2017.
- KUMAR, S.; MEIKAP, B. C. Removal of Chromium (VI) from waste water by using adsorbent prepared from green coconut shell. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 16-18, p. 3122-3132, 2014.
- KUMAR, M.; TAMILARASAN, R. Kinetics, equilibrium data and modeling studies for the sorption of chromium by Prosopis juliflora bark carbon. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1567-S1577, 2017.
- LAGERGREN, S. Zurtheorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handligar**, v. 24, p. 1-39, 1898. Apud: HO, Y.S. Citations review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171-177, 2004.
- LANGMUIR, I. Adsorption of gases on plain surfaces of glass mica platinum. **Journal of American Chemical Society**, v.40, p.1361-1403, 1918
- LASHERAS, F. S.; NIETO, P. G.; DE COS JUEZ, F. J.; VILÁN, J. V. Evolutionary support vector regression algorithm applied to the prediction of the thickness of the chromium layer in a hard chromium plating process. **Applied Mathematics and Computation**, v. 227, p. 164-170, 2014.
- LASHKENARI, M. S.; DAVODI, B.; GHORBANI, M.; EISAZADEH, H. Use of core-shell polyaniline/polystyrene nanocomposite for removal of Cr (VI). **High Performance Polymers**, v. 24, n. 5, p. 345-355, 2012.
- LEÃO, R. M. **Tratamento superficial de fibra de coco e aplicação em materiais compósitos como reforço do polipropileno**. 2012. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de Brasília, Brasília, 2012.
- LEWICKI, S.; ZDANOWSKI, R.; KRZYZOWSKA, M.; LEWICKA, A.; DEBSKI, B.; NIEMCEWICZ, M.; GONIEWICZ, M. The role of Chromium III in the organism and its

- possible use in diabetes and obesity treatment. **Annals of Agricultural and Environmental Medicine**, v. 21, n. 2, 2014.
- LI, S.; QI, D.; HUANG, J. Natural cellulose based self-assembly towards designed functionalities. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 35, p.1-8, 2018.
- LIMA, L. K. S. **Bioadsorção de íons metálicos em sistemas simples e competitivos preparados a partir de diferentes macrófitas**. 2015. 166f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- LIMOUSIN, G.; GAUDET, J. P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHÈS, V.; KRIMISSA, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v.22, p.249–275, 2007.
- LIU, Y.; LI, S.; ZHANG, J.; LIU, J.; HAN, Z.; REN, L. Corrosion inhibition of biometric super-hydrophobic electrodeposition coatings on copper substrate. **Corrosion Science**, v. 94, p. 190-196, 2016.
- LÓPEZ-GARCÍA, M.; LODEIRO, P.; HERRERO, R.; BARRIADA, J. L.; REY-CASTRO, C.; DAVID, C.; VICENTE, M. E. S.. Experimental evidences for a new model in the description of the adsorption-coupled reduction of Cr (VI) by protonated banana skin. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 181-189, 2013.
- LV, J.; LUO, L.; ZHANG, J.; CHRISTIE, P.; ZHANG, S. Adsorption of mercury on lignin: combined surface complexation modeling and X-ray absorption spectroscopy studies. **Environmental Pollution**, v. 12, p. 255-261, 2012.
- MALIK, R.; DAHIYA, IATA, 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, 2017a.
- MALIK, D. S.; JAIN, C. K.; YADAV, A. K. Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review. **Applied Water Science**, v. 7, p. 2113-2136, 2017b.
- MARKIEWICZ, B.; KOMOROWICZ, I.; SAJNÓG, A.; BELTER, M.; BARAŁKIEWICZ, D. Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS–technique establishing metrological traceability: A review since 2000. **Talanta**, v. 132, p. 814-828, 2015.

- MASSIE, B. J.; SANDERS, T. H.; DEAN, L. L. Removal of heavy metal contamination from peanut skin extracts by waste biomass adsorption. **Journal of Food Process Engineering**, v. 38, p. 555-561, 2015.
- MATOUQ, M., JILDEH, N., QTAISHAT, M., HINDIYEH, M., AL SYOUF, M. Q. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 775-784, 2015.
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of chemical engineering**. 5. Ed. New York: McGraw-Hill, 1993. p. 816-817.
- MCKAY, G.; HO; Y. S.; NG. J. C. Y. Biosorption of copper from waste waters: a review. **Separation and Purification Methods**, v. 28, p. 87-125, 1999. Apud: HO, Y. S.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 141, p. 1-33, 2002.
- MELO, R. P. F. **Remoção de corantes utilizando tensoativos: extração por ponto de nuvem e floculação iônica**. 2015. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.
- MISHRA, Sandhya; BHARAGAVA, Ram Naresh. Toxic and genotoxic effects of hexavalent chromium in environment and its bioremediation strategies. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 34, n. 1, p. 1-32, 2016.
- MOHAMMED, A.S., KAPRI, A., GOEL, R. Heavy metal pollution: source, impact, and remedies. In: Khan, S.M., Zaidi, A., Goel, R., Musarrat, J. (Ed.), **Biomangement of Metal-contaminated Soils**, Springer Netherlands: Dordrecht, 2011, p. 1–28.
- MOHAN, D.; PITTMAN JR, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 762-781, 2006.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A. Thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 4, p. 513-518, 2005.
- MORAETIS, D.; NIKOLAIDIS, N. P.; KARATZAS, G. P.; DOKOU, Z.; KALOGERAKIS, N.; WINKEL, L. H. E.; PALAIOGIANNI-BELLOU, A. Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece. **Applied Geochemistry**, v. 27, n. 6, p. 1170-1178, 2012.
- MOROI, G. N.; AVRAM, E.; BULGARIU, L. Adsorption of Heavy Metal Ions onto Surface-Functionalized Polymer Beads. I. Modelling of Equilibrium Isotherms by Using Non-

- Linear and Linear Regression Analysis. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 8, p. 260, 2016.
- MUÑOZ, A. R. N.; URBINA, M. C.; URBINA, E. C. Chromium biosorption from Cr (VI) aqueous solutions by *Cupressus lusitanica* bark: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Plos One**, v. 10, p. 1-23, 2015.
- NANDI, B. K.; GOSWAMI, A.; PURKAIT, M. K. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 583-590, 2009.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf>. Acesso em: 03 fev 2018.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. Pub Chem Compound Database; CID=23976. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23976>>. Acesso em 05 dez. 2017.
- NAG, S.; MONDAL, A.; BAR, N.; DAS, S. K. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solutions and ANN modeling. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 23, p. 18817-18835, 2017.
- OLIVEIRA, R. F. **Estudo de adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações**. 2013. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- ONCEL, M. S., MUHCU, A., DEMIRBAS, E., KOBAYA, M. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 989-995, 2013.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE (OMS). **Guidelines for drinking water-quality** (2017). Disponível em: <<http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf;jsessionid=8CA103E8825B81440EA9DB0F5676F7A4?sequence=1>>. Acesso em 15 jan. 2018.
- PAKADE, V. E.; NTULI, T. D.; OFOMAJA, A. E. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by Macadamia nutshell powder. **Applied Water Science**, v. 7, n. 6, p. 3015-3030, 2017.

- PALIN Jr.; D.; RUFATO, K. B.; LINDE, G. A.; COLAUTO, N. B.; CAETANO, J.; ALBERTON, O.; JESUS, D. A.; DRAGUNSKI, D. C. Evaluation of Pb (II) biosorption utilizing sugarcane bagasse colonized by *Basidiomycetes*. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 297, p. 1-14, 2016.
- PEZOTI, O., CAZETTA, A.L., BEDIN, K.C., SOUZA, L.S., MARTINS, A.C., SILVA, T.L., JÚNIOR, O.O.S., VISENTAINER, J.V., ALMEIDA, V.C. NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of Chemical Engineer**, v. 288, p. 778-788, 2016.
- PHAN, N. H.; RIO, S.; FAUR, C.; LE COQ, L.; LE CLOIREC, L.; NGUYEN, T.H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. **Carbon**, v. 44, p. 2569-2577, 2006.
- PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red n^o. 40 binding by chitosan. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n.2, p. 295-304, 2011.
- PIRAJÁN, J. C. M.; CUELLO, V. S. G.; GIRALDO, L. The removal and kinetic study of Mn, Fe, Ni and Cu ions from wastewater onto activated carbon from coconut shells. **Adsorption**, v. 17, p. 505-514, 2011.
- QAISER, S.; SALEEMI, A. R.; AHMAD, M. M. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, p. 998-1005, 2009.
- RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Ed. Lemus, 1990. 342p.
- RAMOS, S. N.; XAVIER, A. L. P.; TEODORO, F. S.; ELIAS, M. M. C.; GONÇALVES, F. J.; GURGEL, L. V. A. Modeling mono-and multi-component adsorption of cobalt (II), copper (II), and nickel (II) metal ions from aqueous solution onto a new carboxylated sugarcane bagasse. Part I: Batch adsorption study. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 357-371, 2015.
- RATAN, S.; SINGH, I.; SARKAR, J.; & NAIK, R. M. The removal of nickel from waste water by modified coconut coir pith. **Chemical Sciences Journal**, v. 7, p. 1-6, 2016.
- RAULINO, G. S. C. **Biossorção em sistema multielementar dos íons Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ em solução aquosa usando a vagem seca de feijão (*Phaseolus vulgaris L.*) modificada: otimização usando planejamento fatorial**. 2016. 163f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

- REDLICH, O.; PETERSON, D.L. A useful adsorption isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v.63, p.1024-1026, 1959.
- REYNOLDS, T. D.; RICHARDS, P. A. **Unit operations and processes in environmental engineering**. 2^a Ed. Boston: PWS Publishing Company, 1995.
- RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**, 22nd ed. Washington, DC: APHA; AWWA and WEF, 2012.
- ROCHA, O.R.S.; NASCIMENTO, G.E.; CAMPOS, N.F.; SILVA, V.L.; DUARTE, M.M.M.B. Avaliação do processo adsorptivo utilizando mesocarpo de coco verde para remoção do corante cinza reativo BF-2R. **Química Nova**, v.35, p.1369-1374, 2012.
- ROSALES, E.; FERREIRA, L.; SANROMÁN, M. A.; TAVARES, T.; PAZOS, M. Enhanced selective metal adsorption on optimised agroforestry waste mixtures. **Bioresource Technology**, v. 182, p. 41-19, 2015.
- ROSALES, E.; Meijide, J.; Tavares, T.; Pazos, M.; Sanromán, M. A. Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 101, p. 61-71, 2016.
- RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, New York, NY: John Wiley e Son, 1984. 433p.
- SHARMA, P.; BIHARI, V.; AGARWAL, S. K.; VERMA, V.; KESAVACHANDRAN, C. N.; PANGTEY, B. S.; GOEL, S. K. Groundwater contaminated with hexavalent chromium [Cr(VI)]: a health survey and clinical examination of community inhabitants (Kanpur, India). **Plos One**, v. 7, n. 10, p. e47877, 2012.
- SHARMA, S.; BHATTACHARYA, A. Drinking water contamination and treatment techniques. **Applied Water Science**, v. 7, n. 3, p. 1043-1067, 2017.
- SHEN, Y. S.; WANG, S. L.; HUANG, S. T.; TZOU, Y. M.; HUANG, J. H. Biosorption of Cr (VI) by coconut coir: spectroscopic investigation on the reaction mechanism of Cr (VI) with lingo cellulosic material. **Journal of Hazardous Material**, v. 179, p. 160-165, 2010.
- SHEN, Y. S.; WANG, S. L.; TZOU, Y. M.; YAN, Y. Y.; KUAN, W. H. Removal of hexavalent Cr by coconut coir and derived chars – The effect of surface functionality. **Bioresource Technology**, v. 104, p. 165-172, 2012.
- SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490-495, 1948.

- SALAVERRY, I. B.; SANTOS, F. A.; FRANKENBERG, C. L. C. Uso de resíduos da produção de azeite de oliva como biossorventes de cromo hexavalente. **Revista Liberato**, v.17, n. 27, p. 1-118, 2016.
- SINGHA, B.; DAS, S. K. Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. **Colloids and surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, n. 1, p. 221-232, 2011.
- SON, E-B.; POO, K-M.; CHANG, J-S.; CHAE, K-J. Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass. **Science of Total Environment**, v. 615, p. 161-168, 2018.
- SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- SOUZA, I. P. A. F.; CAZETTA, A. L.; PEZOTI, O.; ALMEIDA, V. C. Preparation of biosorbents from the Jatoba (*Hymenaea courbaril*) fruit shell removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solution. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 632, p. 1-16, 2017.
- SRIVASTAVA, V. C.; SWAMY, M. M.; MALL, I. D.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, n. 1, p. 89-104, 2006.
- SRIVASTAVA, V., SHEKHAR, M., GUSAIN, D., GODE, F., & SHARMA, Y. C. Application of a heterogeneous adsorbent (HA) for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium modeling. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3073-S3083, 2017.
- SUGASHINI, S.; BEGUM, K. M. M. S. Preparation of activated carbon from carbonized rice husk by ozone activation for Cr (VI) removal. **New Carbon Materials**, v. 30, n. 3, p. 252-261, 2015.
- SUKSABYE, P.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W.; CHAYABUTRA, S. Chromium removal from electroplating wastewater by coir pith. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 637-644, 2007.
- SUKSABYE, P.; NAKAJIMA, A.; THIRAVETYAN, P.; BARBA, Y.; NAKBANPOTE, W. Mechanism of Cr (VI) adsorption by coir pith studied by ESR and adsorption kinetic. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1103-1108, 2009.

- SUKSABYE, P.; THIRAVETYAN, P. Cr (VI) adsorption from electroplating plating wastewater by chemically modified coir pith. **Journal of Environmental Management**, v. 102, p. 1-8, 2012.
- TEIXEIRA, R. N. P. **Remoção de Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) de efluentes de indústrias de galvanoplastia usando o sistema híbrido adsorção eletro-flotação-coagulação**. 2015. 185f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- TEMKIN, M. J.; PYZHEV, V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. **Acta Physicochimica URSS**, v. 12, p. 327-356, 1940.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption Technology and Design**, Elsevier Science & Technology Books, 1998. 271p. ISBN: 0750619597. Disponível em: <<http://s1.downloadmienphi.net/file/downloadfile2/200/1402405.pdf>>. Acesso em 15 de dezembro de 2017.
- TOLEDO, T. V.; BELLATO, C. R.; PESSOA, K. D.; FONTES, M. P. F. Remoção de cromo (VI) de soluções aquosas utilizando o compósito magnético calcinado hidrotalcita-óxido de ferro: estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 419-425, 2013.
- VALE, T. A.; BARROSO, A. R.; QUIRINO, F. W. Caracterização da biomassa e do carvão vegetal do coco-da-baía (*Cocos nucifera* L.) para uso energético. **Biomassa & Energia**, v.1, n.4, p.365-370, 2004.
- VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.; DA LUZ, A. D.; DA LUZ, C.; NASCIMENTO, R. F. Multielemental adsorption of metal ions using Tururi fibers (*Manicaria Saccifera*): experiments mathematical modeling and numerical simulation. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 9001-9008, 2016.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y-S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266-291, 2008.
- VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. São Paulo, SP: Mestre Jou, 1981. 665 p.
- VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metals. **Biotechnology progress**, v. 11, n. 3, p. 235-250, 1995.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, p. 31-60, 1963.
- WEBER, W. J. Jr. **Physicochemical process for water quality control**, New York, NY: John Wiley e Son, 1972. 640p.

- WILBURG, S.; INGERMAN, L.; CITRA, M.; OSIER, M.; WOHLERS, D. **Toxicological profile for chromium**, Public Health, 2012. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>>. Acesso em: 15.out 2017.
- WU, Y.; YILIHAN, P.; CAO, J. Competitive adsorption of Cr (VI) and Ni (II) onto coconut shell activated carbon in single and binary systems. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 224, p. 1662-1675, 2013a.
- WU, Y.; WEN, Y.; ZHOU J.; CAO, J.; JIN, Y.; WU, Y. Comparative and competitive adsorption of Cr (VI), As (III), and Ni (II) onto coconut charcoal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 2210-2219, 2013b.
- YAO, X., DENG, S., WU, R., HONG, S., WANG, B., HUANG, J., YU, G. Highly efficient removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater using aminated wheat straw. **RSC Advances**, v. 6, n. 11, p. 8797-8805, 2016.
- ZELDOWITSCH, J. Über den mechanismus der katalytischen oxidation von CO an MnO_2 . **Acta Physicochim**, p. 364-449, 1934. Apud: PAKADE, V. E.; NTULI, T. D.; OFOMAJA, A. E. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by Macadamia nutshell powder. **Applied Water Science**, v. 7, n. 6, p. 3015-3030, 2017.
- ZHOU, L.; LIU, Y.; LIU, S.; YIN, Y.; ZENG, G.; TAN, X.; HU, X.; HU, X.; JIANG, L.; DING, Y.; LIU, S.; HUANG, X. Investigation of the adsorption-reduction mechanisms of hexavalent chromium by ramie biochars of different pyrolytic temperatures. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 351-359, 2016.

APÊNDICE A

Figura A1. Gráficos de regressão linear do modelo cinético de Pseudossegunda ordem Tipo 2 (PSO-2) na adsorção do Cr (VI) em fibra de coco *in natura*.

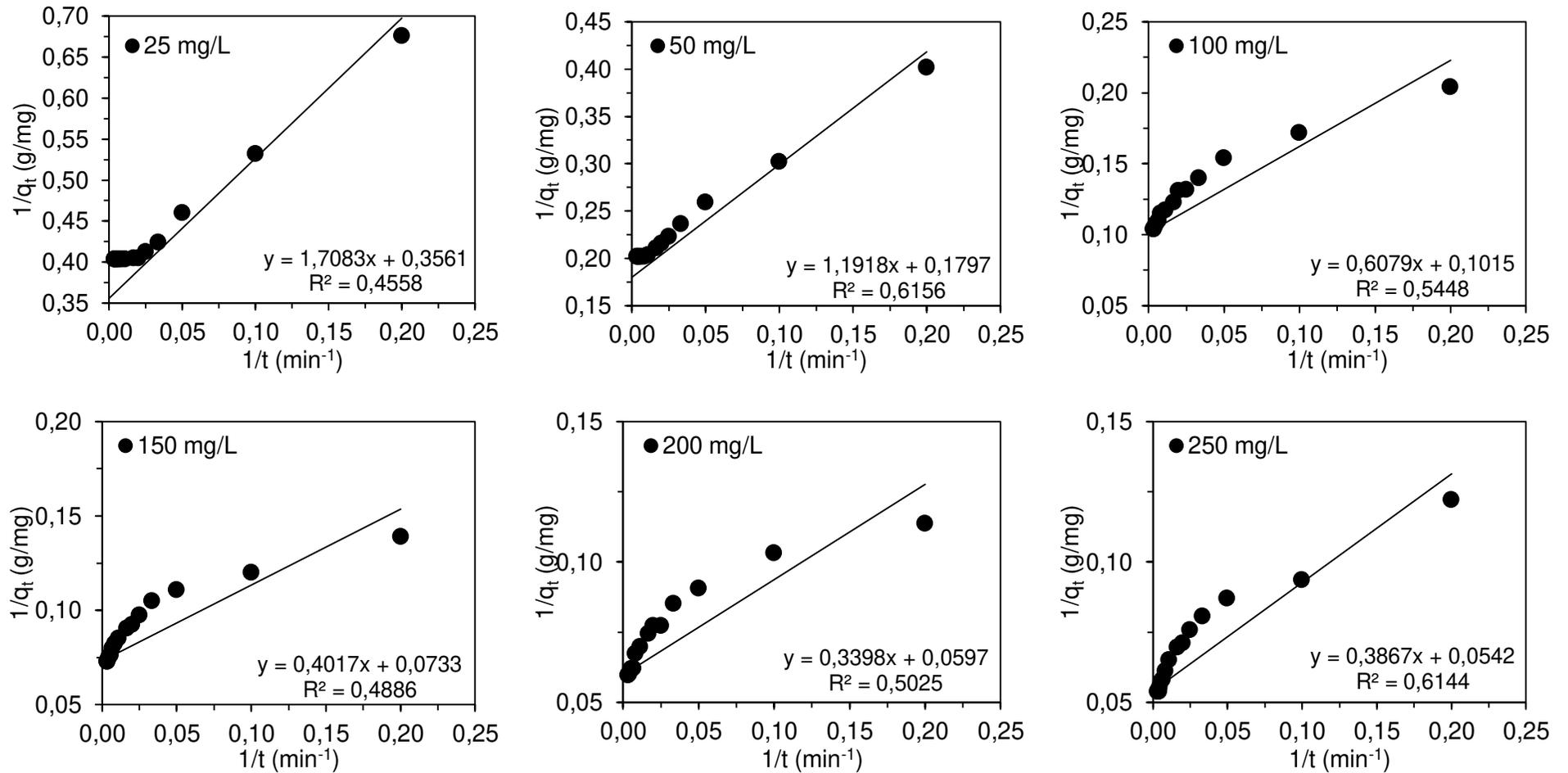
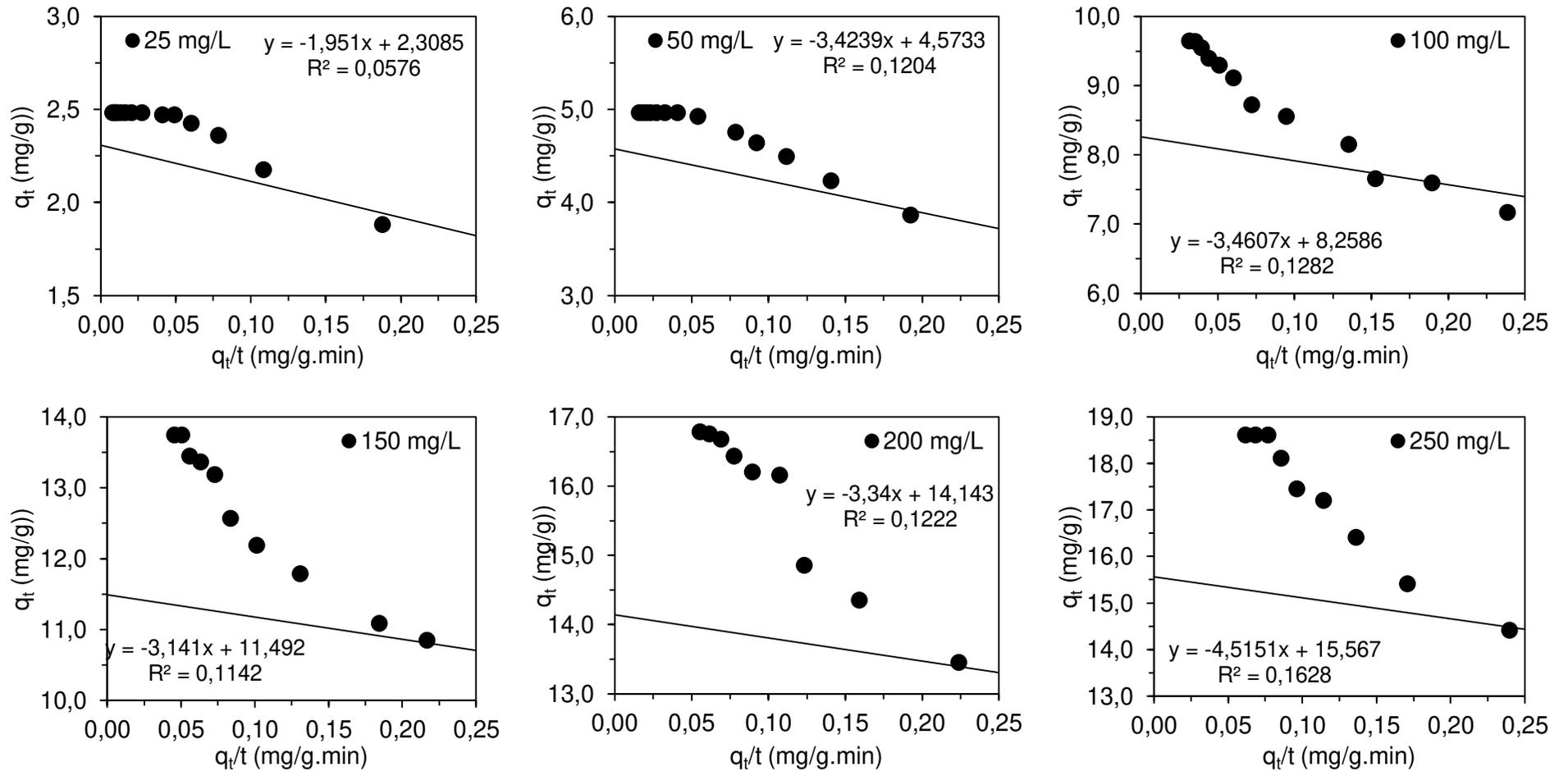
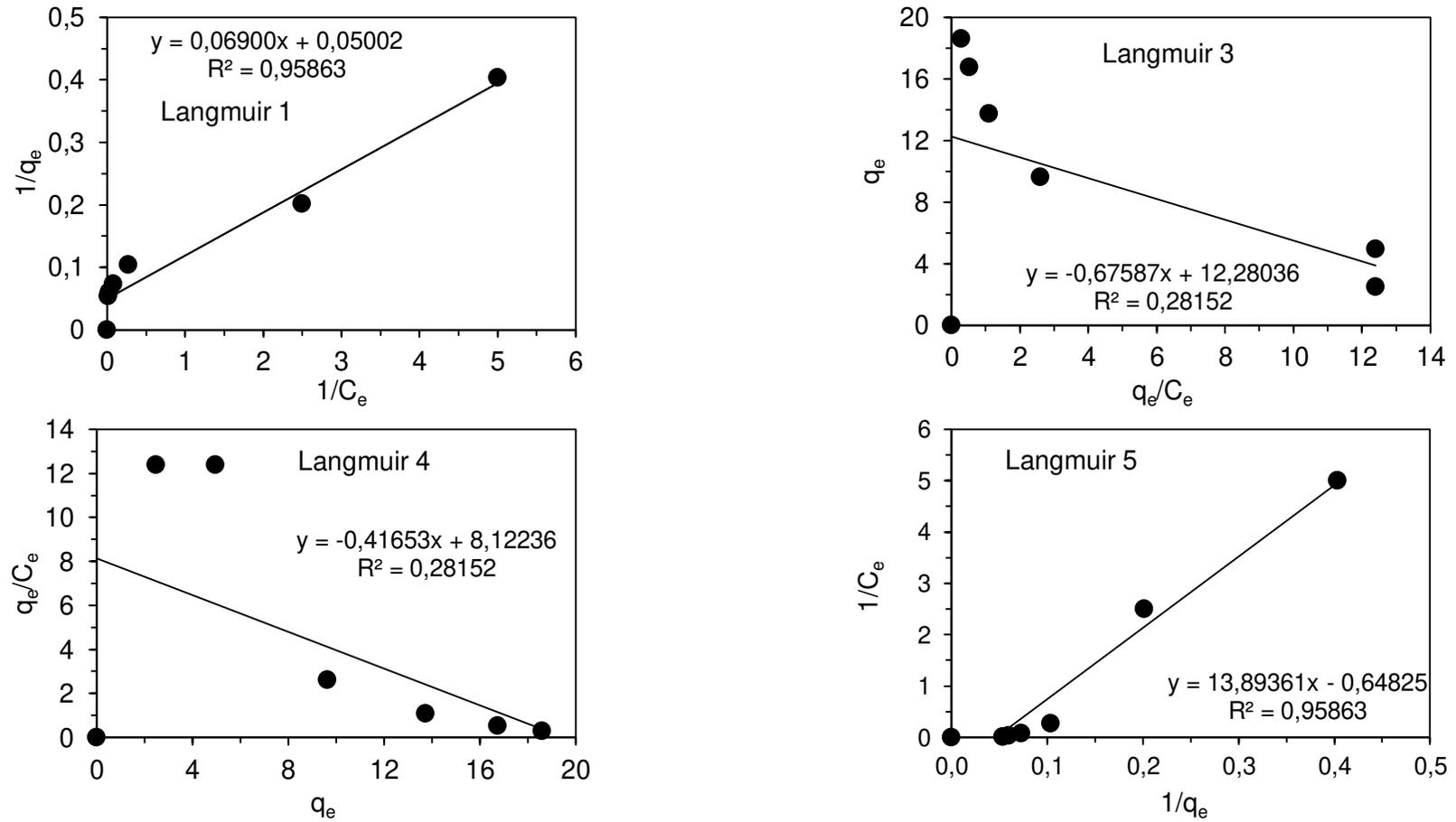


Figura A2. Gráficos de regressão linear do modelo cinético de Pseudosegunda ordem Tipo 3 (PSO-3) na adsorção do Cr (VI) em fibra de coco *in natura*.



APÊNDICE B

Figura B1. Gráficos de regressão linear do modelo de isoterma de adsorção de Langmuir



ANEXO C

Tabela C1. Pontos de adsorção/dessorção do N₂ na fibra do coco *in natura* – análise (ASAP 2000, Micromeritics, EUA).

Pressão Relativa	Volume adsorvido	Pressão Relativa	Volume adsorvido	Pressão Relativa	Volume desorvido	Pressão Relativa	Volume desorvido
P/Po	(cm ³ /g)						
0,011966	-0,0176	0,819154	-0,2818	0,974887	0,4935	0,230684	-1,0168
0,034848	-0,0265	0,819948	-0,2893	0,95682	0,1702	0,180921	-1,1443
0,069415	-0,0359	0,859922	-0,2689	0,931143	-0,038		
0,092435	-0,0557	0,89398	-0,2254	0,905598	-0,1568		
0,115383	-0,0801	0,904877	-0,202	0,880273	-0,2308		
0,160589	-0,1054	0,914713	-0,183	0,855243	-0,2899		
0,200683	-0,1469	0,924506	-0,1357	0,830107	-0,3499		
0,270491	-0,1674	0,939427	-0,0714	0,805065	-0,3872		
0,320385	-0,1843	0,946674	-0,0379	0,780094	-0,4254		
0,370252	-0,1981	0,952386	0,0002	0,7301	-0,4764		
0,420176	-0,2215	0,958514	0,0512	0,680164	-0,5215		
0,470133	-0,2215	0,963389	0,1027	0,630232	-0,586		
0,520004	-0,2666	0,967425	0,1584	0,580757	-0,6205		
0,569887	-0,2861	0,970454	0,2047	0,530755	-0,6625		
0,61988	-0,3041	0,973326	0,2487	0,480774	-0,7143		
0,669808	-0,3139	0,976298	0,3141	0,430725	-0,7603		
0,719600	-0,3111	0,979292	0,4018	0,379975	-0,8144		
0,759527	-0,3081	0,988501	0,6814	0,33021	-0,8747		
0,789450	-0,3011	0,991323	1,371	0,280607	-0,9377		

Tabela C2. Pontos de adsorção/dessorção do N₂ na fibra do coco *in natura* – análise 1 (BET NOVA 1200e, Quantachrome, EUA).

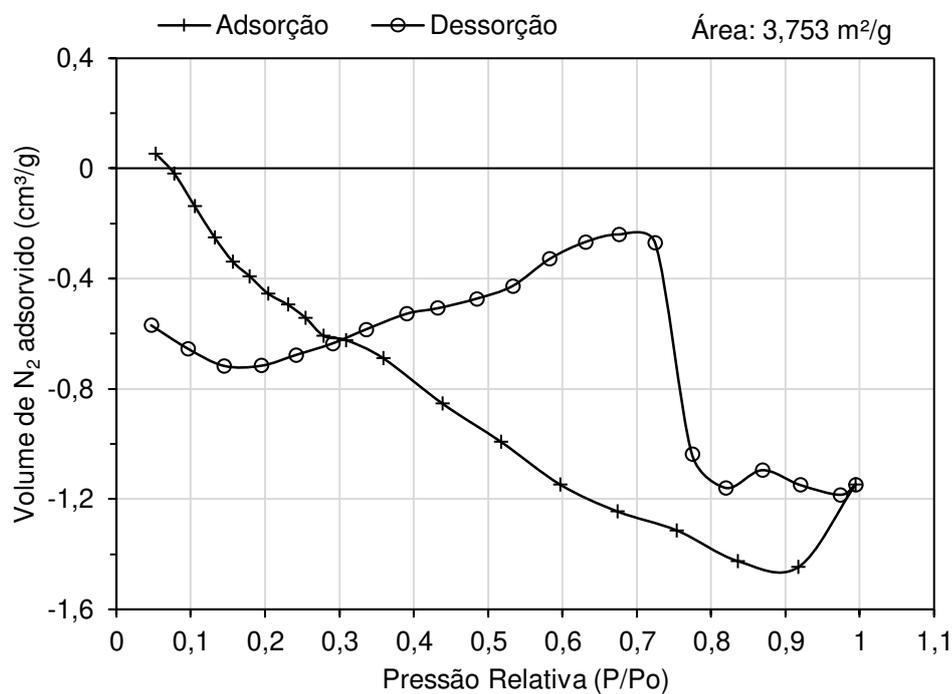
Pressão Relativa P/Po	Volume adsorvido (cm ³ /g)	Pressão Relativa P/Po	Volume adsorvido (cm ³ /g)	Pressão Relativa P/Po	Volume dessorvido (cm ³ /g)	Pressão Relativa P/Po	Volume dessorvido (cm ³ /g)
0,05334	0,0525	0,30904	-0,6234	0,99421	-1,1481	0,53280	-0,427
0,07804	-0,0194	0,35912	-0,6893	0,97345	-1,1845	0,48441	-0,4728
0,10563	-0,1384	0,43927	-0,8548	0,91975	-1,1489	0,43220	-0,5075
0,13213	-0,2506	0,51769	-0,9929	0,86870	-1,0952	0,39019	-0,5276
0,15674	-0,3389	0,59744	-1,1482	0,81956	-1,1594	0,33556	-0,5845
0,17950	-0,392	0,67442	-1,2454	0,77420	-1,0373	0,29075	-0,6352
0,20409	-0,4543	0,75419	-1,3141	0,72475	-0,271	0,24165	-0,677
0,23125	-0,4958	0,83603	-1,4253	0,67589	-0,2397	0,19524	-0,716
0,25480	-0,5432	0,91735	-1,4469	0,63066	-0,2673	0,14470	-0,7166
0,27915	-0,6082			0,58257	-0,329	0,09582	-0,6536
						0,04666	-0,5693

Tabela C3. Pontos de adsorção/dessorção do N₂ na fibra do coco *in natura* – análise 2 (BET NOVA 1200e, Quantachrome, EUA).

Pressão Relativa P/Po	Volume adsorvido (cm ³ /g)	Pressão Relativa P/Po	Volume adsorvido (cm ³ /g)	Pressão Relativa P/Po	Volume desorvido (cm ³ /g)	Pressão Relativa P/Po	Volume desorvido (cm ³ /g)
0,053314	0,0693	0,00693	-0,3931	-0,03931	-0,9829	-0,09829	-0,6536
0,08055	0,0027	0,00027	-0,4117	-0,04117	-0,9779	-0,09779	-0,5881
0,107181	-0,0678	-0,00678	-0,5007	-0,05007	-1,0441	-0,10441	-0,5703
0,132959	-0,1367	-0,01367	-0,6052	-0,06052	-0,8769	-0,08769	-0,5038
0,157472	-0,1932	-0,01932	-0,6384	-0,06384	-0,8181	-0,08181	-0,4956
0,180084	-0,2467	-0,02467	-0,7247	-0,07247	-0,8125	-0,08125	-0,4774
0,206245	-0,2999	-0,02999	-0,9333	-0,09333	-0,8085	-0,08085	-0,4652
0,231859	-0,2307	-0,02307	-0,9071	-0,09071	-0,7427	-0,07427	-0,4421
0,25588	-0,2833	-0,02833	-1,0302	-0,10302	-0,7826	-0,00783	-0,3528
0,280065	-0,3506	-0,03506	-0,8609	-0,08609	-0,6678	-0,00668	-0,2355

Figura C1 Isoterma de adsorção/dessorção do N₂ na fibra do coco *in natura* – (a) análise 1 (BET NOVA 1200e) e (b) análise 2 (BET NOVA 1200e).

(a)



(b)

