

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº072

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE FERRO
EM ÁGUA DE ORIGEM SUBTERRÂNEA POR
ADSORÇÃO COM MATERIAIS NATURAIS**

Marilda Nascimento Carvalho

Marilda Nascimento Carvalho

Engenheira Química pela UNICAP-PE

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE
FERRO EM ÁGUA DE ORIGEM SUBTERRÂNEA
POR ADSORÇÃO COM MATERIAIS NATURAIS**

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

Área de Concentração: Engenharia Ambiental

Orientadores : Prof. Dr. Maurício A. da Motta Sobrinho
Universidade Federal de Pernambuco

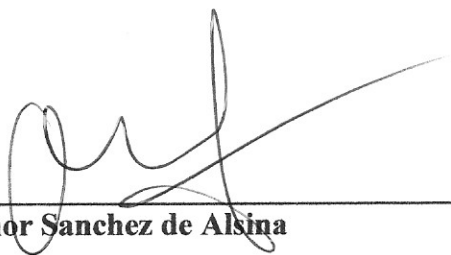
Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Universidade Federal de Pernambuco

Recife, junho de 2005.

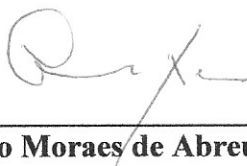
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA - UFPE

TÍTULO: Avaliação do Processo de Remoção de Ferro em Água de Origem Subterrânea por Adsorção com Materiais Naturais, apresentada e aprovada no dia 30 de junho de 2005.

Banca Examinadora



Prof. Dra. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina



Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu



Prof. Dr. Mauricio Alves da Motta Sobrinho



Prof. Dra. Valdinete Lins da Silva

Dedico este trabalho ao meu querido Christovão, minha maior referência de companheirismo e solidariedade.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva de conceder-me a vida.

Ao meu pai, Bartolomeu, maior exemplo de amor, trabalho, dedicação, caráter, sabedoria...

Aos meus amados filhinhos Renato e Maria Vitória, razão maior da minha vida.

À minha mãe Maria, pelo valioso apoio às minhas ausências.

Aos meus avós (*in memoriam*) pelo carinho e amor que preencheram dias e dias na minha feliz infância.

Às minhas irmãs, especialmente à minha querida irmã-amiga Maria José, pelo exemplo de solidariedade e paciência.

Ao meu orientador Maurício Motta, pelo brilhante papel de orientador e pelas valiosas horas dedicadas à construção deste trabalho.

Ao meu orientador César Abreu, referência de sabedoria e competência imprimiu grande contribuição a este trabalho.

Ao Professor Mohand Benachour, por ter sido a primeira pessoa a me incentivar a seguir este caminho.

Ao Professor Manoel Farias, pessoa justa, que contagia a todos com sua forma fraternal de se relacionar com as pessoas.

À Professora Eleonora Freire que me incentivou e me impulsionou a ir em busca dos meus objetivos.

À Théa, por tantas vezes ter colaborado comigo nas horas em que mais precisei.

Aos colegas Lílian, Laísse, Marcelo, Gilvan, Murilo, Sidney e Graça pela colaboração, amizade, motivação e pelas horas de estudo.

Às amigas Soninha e Sara pelos momentos de incentivo, apoio e compreensão.

Aos alunos Débora e Victor pelo precioso auxílio na realização dos experimentos e análise dos resultados.

Aos colegas e corpo técnico e docente do PPGEQ pelo companheirismo, apoio e conhecimento recebido ao longo destes anos.

Ao Professor Augusto Knoelchman e à Pesquisadora Laísse Maranhão pela valiosa colaboração na finalização deste texto.

Aos Professores Valdinete Lins da Silva e Profa. Odelsia Alsina pela avaliação deste trabalho e colaboração.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	iii
NOMENCLATURA.....	iv
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
INTRODUÇÃO.....	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
1.1. Poluição nas Águas Subterrâneas.....	4
1.2. Metais nas Águas.....	5
1.4. Materiais Estudados.....	12
1.4. Remoção de Metais.....	7
1.4.1 Planta Aquática Baronesa (<i>Eichornia crassipes</i>).....	12
1.4.2 Mesocarpo do Coco Verde (<i>Cocos Nucifera</i>).....	13
1.4.3 Bagaço de Cana de Açúcar (<i>Saccharum officinarum L.</i>).....	14
1.5 Utilização dos Materiais Estudados como Adsorventes.....	15
2. ADSORÇÃO.....	17
2.1. Conceito.....	17
2.2. Modelos matemáticos representativos dos fenômenos de adsorção.....	18
2.3. Cinética de adsorção.....	20
2.4 Dinâmica de Adsorção.....	24
2.5. Modelagem do processo adsorptivo em leito fixo.....	24
2.5.1 Modelo Ideal de Adsorção em Leito Fixo.....	25
2.5.2 Modelo com Transferência de Massa Externa para Adsorção em Leito Fixo.....	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1. Preparação dos Materiais Adsorventes.....	30

3.1.1 Mesocarpo de coco verde natural.....	30
3.1.2 Mesocarpo do coco verde tratado.....	30
3.1.3 Adsorção do Ferro no Bagaço de Cana de Açúcar.....	45
3.1.3 Caule e Folha da Baronesa (<i>Eichornia crassipes</i>)	31
3.1.4. Bagaço de Cana-de-Açúcar (<i>Saccharum officinarum L.</i>).....	31
3.2. Experimento em Operação Descontínua	32
3.3. Experimento em Operação Contínua	33
3.4 Avaliação do Processo Adsorativo.....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4.1 Adsorção do Ferro nos Diferentes Materiais Naturais em Operação Descontínua ...	35
4.1.1 Adsorção do Ferro em Mesocarpo do coco verde.....	35
4.1.2 Adsorção do Ferro na Planta Aquática Baronesa.....	39
4.2 Adsorção do Ferro nos Diferentes Materiais Naturais em Operação Contínua	51
4.2.1 Adsorção do Ferro no Bagaço de Cana Tratado em Operação Contínua	51
4.2.2 Adsorção do Ferro no Caule da Baronesa em Operação Contínua	55
4.2.3 Adsorção do Ferro no Mesocarpo do Coco Verde em Operação Contínua.....	57
4.3 Modelagem do Processo Contínuo de Adsorção do Ferro em Leito Fixo.....	60
4.3.1 Dinâmica de Colunas de Adsorção	60
4.3.2 Aplicação do Modelo Matemático ao Sistema de Adsorção de Ferro em Leito Fixo de Mesocarpo de Coco Verde	60
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	64
5.1 Conclusões	64
5.2 Perspectivas	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
ANEXOS.....	72
APÊNDICE	76

Índice de Figuras

Figura 1 - Representação da isoterma de Langmuir para a fase fluida.....	12
Figura 2 - Representação da isoterma de Langmuir para a fase sólida.....	13
Figura 3 - Sistema adsortivo de leito fixo.....	15
Figura 4 - Foto do aguapé Baronesa (<i>Eichornia crassipes</i>).....	24
Figura 5 - Estrutura do coco.....	26
Figura 6 - Fotos durante a preparação do mesocarpo do coco verde.....	29
Figura 7 - Etapas da preparação da baronesa para utilização com adsorvente.....	30
Figura 8 - Fotos da cana-de-açúcar (a), do bagaço cortado triturado (b) e moído (c)..	31
Figura 9 – Mesa agitadora.....	32
Figura 10 – Espectrofotômetro de Absorção Atômica modelo CG AA 7000 BC.....	32
Figura 11 – Sistema de Adsorção em Fluxo Contínuo.....	35
Figura 12 - Efeito do tempo de contato na adsorção do ferro pelo mesocarpo do coco.....	36
Figura 13 - Variação da concentração final de ferro após adsorção pelo mesocarpo do coco em função do tempo para as seguintes condições: concentração inicial de $2,00\text{mg.L}^{-1}$ com tratamento (\blacktriangle) e sem tratamento (\triangle) para remoção do tanino e para concentração inicial de $4,00\text{ mg.L}^{-1}$ com tratamento (\bullet) e sem tratamento (\circ).....	37
Figura 14 - Capacidade de adsorção do mesocarpo do coco para elevadas concentrações de ferro até $40,00\text{ mg.L}^{-1}$, com um tempo de contato de sessenta minutos, em regime descontínuo. $m_s= 1,00\text{g}$; $T=27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$	37
Figura 15 - Linearização do modelo de adsorção de Langmuir para o mesocarpo do coco tratado.....	38
Figura 16 - Variação da concentração de ferro após adsorção da folha da baronesa para baixas concentrações iniciais de ferro (até $4,00\text{ mg.L}^{-1}$) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s= 1,00\text{g}$; $T=27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$	39
Figura 17 - Capacidade de adsorção da folha da baronesa para baixas concentrações iniciais de ferro (até $4,00\text{ mg.L}^{-1}$) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s= 1,00\text{g}$; $T=27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$	40

- Figura 18** - Capacidade de adsorção da folha da baronesa para elevadas concentrações iniciais de ferro (até 40,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s=1,00g$; $T=27^{\circ}C$; $pH=6,0$ 41
- Figura 19** – Variação da concentração de ferro após adsorção no caule da baronesa para baixas concentrações iniciais de ferro (até 4,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s=1,00g$; $T=27^{\circ}C$; $pH=6,0$ 42
- Figura 20** - Capacidade de adsorção do caule da baronesa para baixas concentrações iniciais de ferro (até 4,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s=1,00g$; $T=27^{\circ}C$; $pH=6,0$ 42
- Figura 21** – Variação da concentração de ferro após adsorção do caule da baronesa para elevadas concentrações iniciais de ferro (até 40,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s=1,00g$; $T=27^{\circ}C$; $pH=6,0$ 43
- Figura 22** - Capacidade de adsorção do caule da baronesa para elevadas concentrações iniciais de ferro (até 40,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s=1,00g$; $T=27^{\circ}C$; $pH=6,0$ 44
- Figura 23** - Capacidade de adsorção do bagaço de cana in natura para baixas concentrações iniciais de ferro (até 4,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s=1,00g$; $T=27^{\circ}C$; $pH=6,0$ 45
- Figura 24** – Variação da concentração de ferro após adsorção bagaço-de-cana in natura para baixas concentrações iniciais de ferro (até 4,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s=1,00g$; $T=27^{\circ}C$; $pH=6,0$ 46
- Figura 25** - Capacidade de adsorção do bagaço de cana tratado para baixas concentrações iniciais de ferro (até 4,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s=1,00g$; $T=27^{\circ}C$; $pH=6,0$ 47
- Figura 26** - Capacidade de adsorção do bagaço de cana tratado para baixas concentrações iniciais de ferro (até 4,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s=1,00g$; $T=27^{\circ}C$; $pH=6,0$ 48
- Figura 27** - Capacidade de adsorção do bagaço de cana tratado para elevadas concentrações iniciais de ferro (até 40,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s=1,00g$; $T=27^{\circ}C$; $pH=6,0$ 48

- Figura 28** – Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo. $C_0 = 4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 5,26 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,00 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,86$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$ 51
- Figura 29** – Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo. $C_0 = 4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 8,26 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,00 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,86$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$ 51
- Figura 30** – Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo. $C_0 = 4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 8,26 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,00 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,86$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$ 52
- Figura 31** – Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo. $C_0 = 10,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 5,26 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,00 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,86$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$ 52
- Figura 32** – Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo. $C_0 = 10,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 8,26 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,00 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,86$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$ 53
- Figura 33** – Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo. $C_0 = 10,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 8,98 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,00 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,86$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$ 53
- Figura 34** – Adsorção de Ferro no Caule da Baronesa em fluxo contínuo. $C_0 = 4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 8,88 \text{ mL/min}$; $m_s = 2,00 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,91$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$ 54
- Figura 35** – Adsorção de Ferro no Caule da Baronesa em fluxo contínuo. $C_0 = 4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 4,30 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,00 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,91$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$ 55
- Figura 36** – Adsorção de Ferro no Mesocarpo do Coco em fluxo contínuo. $C_0 = 2,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 3,46 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,00 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,88$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$ 56
- Figura 37** – Adsorção de Ferro no Mesocarpo do Coco em fluxo contínuo. $C_0 = 4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 7,01 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s = 2,00 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,88$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$ 56
- Figura 38** – Curvas de Ruptura Experimental segundo o Modelo. $C_0 = 4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 1,17 \times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $m_s = 4 \times 10^{-3} \text{ Kg.m}^{-3}$; $\varepsilon = 0,88$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$. Adsorvato: ferro; Adsorvente: mesocarpo do coco verde tratado..... 58

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Capacidade de adsorção máxima experimental dos diversos materiais adsorventes para remoção de baixos e altos teores de ferro na fase fluida.....	49
Tabela 2 - Tempos de ruptura e saturação para adsorção Fe/bagaço de cana. $C_0=10,00 \text{ mg.L}^{-1}$; pH=6,0; $m_s=2,00\text{g}$; $T = 27^\circ\text{C}$	53
Tabela A1 - Teor máximo permitido de metais em água potável.....	65
Tabela A2 - Metais presentes em águas subterrâneas da UFPE.....	65
Tabela A3 - Metais presentes em águas de abastecimento público.....	66

Nomenclatura

Símbolo	Descrição	Unidade
A	Área da secção transversal.	m^2
a	Área interfacial sólido/líquido.	$m^2.m^{-3}$
C	Concentração do soluto na fase fluida.	$mg.L^{-1}$
C*	Concentração do adsorvato na fase fluida em equilíbrio com a concentração deste na fase sólida	$mg.L^{-1}$
C_A	Concentração inicial do componente A na fase fluida.	$mg.L^{-1}$
C_{A0}	Concentração inicial do componente A na fase fluida.	$mg.L^{-1}$
C_e	Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.	$mg.L^{-1}$
C_f	Concentração final do adsorvato na fase fluida.	$mg.L^{-1}$
C₀	Concentração inicial do adsorvato na fase fluida.	$mg.L^{-1}$
d_p	Diâmetro médio das partículas.	m
D	Difusividade	$m^2.s^{-1}$
K_e	Constante de equilíbrio de adsorção segundo Langmuir .	$L.mg^{-1}$
K'	Constante de adsorção: $K'=q_m K_e$ (§ 2.5.1).	$L.g^{-1}$
K''	Constante aparente de adsorção: $K''=q_m K_e w$ (§ 2.5.1).	
k_{ad}	Constante cinética de adsorção.	$L.g^{-1}s^{-1}$
k_c	Coeficiente de transferência de massa líquido/sólido	$m.s^{-1}$
k_d	Constante cinética de dessorção.	$mg.g^{-1}s^{-1}$
K_f	Constante de Freundlich.	$mg.g^{-1}$
m_s	Massa de adsorvente.	g
N_E	Fluxo convectivo de entrada.	$mg.m^{-2}s^{-1}$
N_S	Fluxo convectivo de saída.	$mg.m^{-2}s^{-1}$
q	Quantidade de sólido adsorvido por unidade de massa do adsorvente.	$mg.g^{-1}$
q_e	Concentração de equilíbrio do adsorvato no sólido	$mg.g^{-1}$

Q	Vazão volumétrica da fase fluida.	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
q_A	Quantidade de A adsorvida por unidade de massa do adsorvente.	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
q_e	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente segundo a Equação de Freundlich.	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
q_m	Quantidade máxima de adsorvato por unidade de massa de adsorvente.	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
r_{ad}	Velocidade de adsorção.	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
T	Temperatura.	$^{\circ}\text{C}$
u	Velocidade superficial	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V	Velocidade intersticial	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V_F	Volume da fase fluida.	L
V	Volume molar	$\text{m}^3 \cdot \text{Kg}^{-1}$
w	Massa do sólido por unidade de volume de líquido	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$
X' e X''	Variáveis definidas na Equação 13	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Z	Comprimento do leito.	m

LETRAS GREGAS

θ	Fração de sítios ocupados.	
ε	Porosidade do leito.	
α	Parâmetro definido pela equação 25.	m^2
β	Variável de integração (Equação 32)	
ΔV	Volume do leito.	m^3
ρ_s	Massa específica do sólido.	$\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$
μ	Viscosidade do líquido (água)	$\text{Kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
τ	Variável adimensional de tempo.	
ξ	Variável adimensional de distância.	
Υ	Diferença entre tempo real e o tempo de residência local.	s

RESUMO

A presença de metais em águas de abastecimento da grande Recife foi evidenciada a partir de uma avaliação preliminar. Foram encontradas concentrações de ferro superiores ao permitido pela legislação ($0,30 \text{ mg.L}^{-1}$ segundo a portaria N° 518 do MS). A presença deste metal é função da origem da água. Podendo ser proveniente da dissolução de rochas ou transferidos do solo, no caso de águas subterrâneas, ou ainda da própria tubulação de ferro fundido. A remoção de metais por adsorção contínua utilizando materiais adsorventes naturais tem sido objeto de inúmeras pesquisas que visam alternativas eficientes e de custos reduzidos no tratamento de águas e efluentes líquidos industriais. No presente trabalho avaliou-se a adsorção do ferro na água através do mesocarpo do coco verde, do caule e da folha do aguapé baronesa e do bagaço de cana-de-açúcar. Experimentos de equilíbrio de adsorção foram conduzidos em banho finito que serviram de base de dados para os experimentos em fluxo contínuo de leito fixo expandido. O efeito do tempo de contato adsorvente/adsorvato foi avaliado através de experimentos variando-se o tempo de contato entre 1h e 4h. Todos os adsorventes atingiram a saturação com um tempo inferior a 60 minutos. As capacidades máximas de adsorção experimental obtidas em batelada, em um tempo de contato de 60 min, para os materiais foram: para o mesocarpo do coco verde tratado $0,59 \text{ mg.g}^{-1}$, para o caule da baronesa $0,82 \text{ mg.g}^{-1}$, para a folha da baronesa $0,26 \text{ mg.g}^{-1}$ e para o bagaço de cana-de-açúcar $0,26 \text{ mg.g}^{-1}$. Adotou-se o modelo de Langmuir para a quantificação da transferência de massa em mesocarpo do coco verde tratado em banho finito. Determinou-se uma constante de adsorção de $0,62 \text{ L.mg}^{-1}$. O sistema de fluxo contínuo foi estudado operando a uma vazão de alimentação de $7,01 \text{ mL.min}^{-1}$ com uma solução de ferro de 4 mg.L^{-1} a uma temperatura de 27° e pH de 6,0, sendo a porosidade do leito de 0,88 e a massa específica do mesocarpo do coco verde tratado 1370 kg.m^{-3} . Os resultados experimentais dinâmicos de adsorção em leito fixo apresentaram curvas de ruptura que descrevem o perfil de concentração na saída do adsorvedor. O tempo de ruptura ocorreu aos 18 min e a saturação máxima do adsorvente aos 40 min. Nas condições operacionais considerou-se como etapa controladora do processo a transferência de massa externa com rápido equilíbrio de adsorção cujo modelo aplicado forneceu o perfil da concentração na saída do leito fixo em função do tempo. Avaliando-se o coeficiente de transferência de massa externo de $1,422 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ e adotando-se a constante de equilíbrio determinada em banho finito o modelo do processo de adsorção proposto permitiu apresentar satisfatoriamente os resultados experimentais de adsorção de ferro no mesocarpo do coco verde tratado.

Palavras-Chave: adsorção, ferro, mesocarpo de coco, aguapé baronesa, bagaço de cana-de-açúcar, dinâmica de adsorção, leito fixo.

ABSTRACT

It was noticed that the water supply to Recife contained iron concentrations above the permitted levels by law (0.3 mgL^{-1} edict 518 MS). It depends on the origine of the water, it may come from dissolved rocks or transferred from the soil, in the case of underground waters. The metal removal by continuous adsorption employing natural adsorbents has been the object of many researches looking for efficient low cost alternatives in the treatment of water of industrial liquid effluents. In this work the adsorption of iron on coconut mesocarp, stalks and leaves of waterlilies (*Eichhornia crassipes*) and sugar cane bagasse were evaluated. Adsorption equilibrium data obtained from batch wise performed studies, were employed in continuous flow expanded bed experiments. The effect of the adsorbate/adsorbent contact time was evaluated via experiments where the contact time was changed in the range of 1 to 4 hours. All the adsorbents were saturated in less then 60 minutes. The maximum experimental adsorption capacities, batchwise obtained, for 60 min of contact, were: treated green coconut mesocarp 0.59 mg.g^{-1} , waterlily stalk 0.82 mg.g^{-1} , waterlily leaves 0.26 mg.g^{-1} , and bagasse 0.26 mg.g^{-1} . To quantify the mass transfer to the coconut mesocarp the Langmuir model was proposed. The evaluated adsorption constant was 0.62 Lmg^{-1} . The system was operated under a continuous flow rate of 7.01 mL.min^{-1} with an iron solution of 4 mgL^{-1} , 27°C temperature, and a pH of 6.0 where the bed porosity was 0.88 and the specific weight of the mesocarp was 1370 kg.m^{-3} . The results of the experimental dynamic fixed bed adsorption runs presented breakthrough curves which describe the adsorption profiles at the outlet of the bed. The breakthrough time occurred after 18 min. and the maximum saturation at 40 min. At the operation conditions the controlling step of the process was considered the external mass transfer with a rapid adsorption equilibrium, this model provided the concentration profile at the outlet of the adsorption column as a time function. The evaluated mass transfer coefficient $1.422 \times 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ and the equilibrium constant applied to the adsorption process model provided results that agreed satisfactorily with the experimental results.

Keywords: adsorption iron, coconut mesocarp, *Eichhornia crassipes*, sugar cane bagasse, adsorption dynamic, fixed bed.

INTRODUÇÃO

A importância da água tem sido discutida amplamente e cada vez com maior frequência em todo o mundo. Cerca de 96,5% da água existente no planeta está presente em oceanos e mares. Os lençóis de água subterrânea salina ou salobra e os lagos de água salgada constituem mais 1%. Apenas 2,5% da água é doce, destes, 30% fica debaixo da terra – a maior parte em lençóis profundos, de difícil acesso. Juntos os lagos e os rios contêm pouco mais de um quarto de 1% da água doce do planeta. O solo, a lama, os pântanos e ainda as plantas e os animais contêm menos de um décimo de 1% da água doce existente. Embora as nuvens e o vapor d'água contenham menos quatro centésimos de 1% de toda água doce da terra, isto representa seis vezes mais água do que todos os rios do mundo (National Geographic, 2002). Segundo a ONU em 2025, serão 48 países sem água em quantidade suficiente para atender às necessidades de água da população. Associadas a esta falta estão a má distribuição e a contaminação deste recurso. Devido a essa carência, a perfuração de poços tem sido uma alternativa que visa atenuar este problema.

Todas as águas naturais possuem um conjunto de sais em solução, sendo que as águas subterrâneas possuem, em geral, teores mais elevados que as águas superficiais por estarem intimamente expostas aos materiais solúveis presentes nos solos e nas rochas. A quantidade e tipo de sais presentes nas águas subterrâneas dependerão do meio percolado, do tipo e velocidade do fluxo subterrâneo, da fonte de recarga e do clima da região. Áreas de índice pluviométrico e recarga constante dos aquíferos permitem uma maior renovação nas águas subterrâneas e conseqüente diluição dos sais em solução (ZIMBRES, 2003).

A qualidade química da água está intimamente associada ao meio ambiente natural e a ações humanas. Nas proximidades dos centros urbanos pode haver problemas associados às descargas de resíduos domésticos, vazamento de depósitos de combustíveis, chorumes provenientes de depósitos de lixo, descargas gasosas na atmosfera, entre outros. Onde ocorrem atividades agrícolas a composição da água também poderá ser fortemente influenciada pelos produtos químicos utilizados na fertilização do solo e combate a pragas.

Diversas são as doenças provocadas pelo excesso ou falta de elementos ou substâncias nas águas destinadas ao consumo humano, são exemplos: hipertrofia da tireóide provocada pela escassez de iodo; anemia ligada à falta de ferro, hiper-pigmentação da pele e nanismo

relacionados à deficiência de zinco; maior incidência de cáries devido à carência de flúor; anencefalia provocada pela presença de mercúrio entre outras.

Metais como cobalto, cromo, cobre e zinco são normalmente encontrados em quantidades mínimas nas águas subterrâneas. Entretanto, devido ao elevado grau de toxicidade e a facilidade de introdução destes no meio ambiente, torna-se necessária a análise para detecção da presença de alguns metais nas águas destinadas ao consumo humano.

Um dos elementos encontrados com maior frequência em águas subterrâneas é o ferro. Apesar do organismo humano necessitar cerca de 19mg de ferro por dia, os padrões de potabilidade estabelecem uma concentração máxima de ferro de $0,3\text{mg.L}^{-1}$ (MS, portaria 518/2004) para a água potável.

O ferro e o manganês nas águas ocorrem, em geral, sob forma de $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ (bicarbonato ferroso) e de $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ (bicarbonato manganoso) devido à presença de dióxido de carbono e ácido carbônico que aumentam a solubilidade de certos minerais, sendo, portanto, facilmente transferidos para a água em contato com esses minérios.

A presença de ferro nas águas é indesejável por diversas razões: confere cor avermelhada quando exposta ao ar devido à oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , deixa um gosto metálico e amargo, provoca incrustações nas tubulações e reservatórios, favorece o crescimento de bactérias de ferro, tais como a *Spyrophyllum ferrugineum* e a *Gallionella ferruginea* (CAMARA, 2003).

Os grandes volumes de água envolvidos em tratamentos os mais diversos, em níveis domésticos, industriais entre outros, sugerem o desenvolvimento de processos contínuos para esses fins. Os reduzidos, mas significantes, teores de ferro a serem removidos podem indicar a aplicação da adsorção contínua.

Remoções de ferro de correntes de água podem ser promovidas por adsorção utilizando como fases sólidas adsorventes naturais e resinas trocadoras naturais ou artificiais.

Este trabalho esteve voltado para a remoção do metal ferro a fim de se propor um modelo de filtro contínuo compacto, simples e de baixo custo, utilizando sorventes naturais. O

citado equipamento tem em vista eficiência combinada à acessibilidade, podendo permitir utilização em grande escala.

Buscou-se na presente pesquisa avaliar a remoção do ferro presente na água de origem subterrânea por adsorção através de materiais naturais. Para tais fins foram realizadas caracterizações das águas subterrâneas especificamente de poços situados no campus da UFPE, bem como a água que abastece a cidade de Olinda, também de origem subterrânea. Avaliações de diferentes materiais naturais foram realizadas com destaque para o mesocarpo do coco, o bagaço de cana-de-açúcar, o caule e a folha da baronesa, recorrendo-se ao processo em banho finito.

Prevendo-se a concepção de um equipamento para a remoção contínua de ferro foi feito um estudo em fluxo contínuo em leito fixo expandido utilizando os materiais selecionados. Abordagens cinética, de equilíbrio e dinâmica foram consideradas na avaliação do processo adsorativo.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

**“Para onde quer que o homem contribua com o seu trabalho
deixa também algo do seu coração”**

Henryk Sienkiewicz
A Família Polaniecki

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Poluição nas Águas Subterrâneas

A principal fonte das águas subterrâneas é a precipitação podendo a água dirigir-se diretamente através do solo e juntar-se às águas subterrâneas ou correr diretamente sobre as águas correntes superficiais e, em seguida, percolar os álveos fluviais para o subsolo (LINSLEY & FRANZINI, 1998). As águas subterrâneas são aquelas que se encontram em meio poroso. Normalmente essas águas são mais resistentes aos processos poluidores, ou seja, às substâncias e características físicas não naturais que provocam o desequilíbrio ecológico.

A origem da poluição de águas subterrâneas pode ser através de:

- fontes pontuais – contaminam o aquífero através de um ponto. São exemplos de contaminação pontual: sumidouros de esgotos domésticos, aterros sanitários, vazamento de depósitos de produtos químicos, vazamentos de dutos de transporte de esgotos ou produtos químicos;
- fontes lineares – infiltração de águas superficiais de rios e canais contaminados.
- fontes difusas – provocados por transporte de poluentes aéreos, chuvas ou pela atividade agrícola.

A contaminação nas águas subterrâneas depende de vários fatores, tais como: permeabilidade na zona de aeração e do aquífero; teor de matéria orgânica; tipo de óxidos e minerais presentes na argila do solo; profundidade do nível estático-espessura da zona de aeração; tipo de aquífero (freáticos, confinados, semiconfinados, porosos, fissurais e cáusticos).

Os processos que agem sobre os poluentes que atingem o solo podem ocorrer por: adsorção-dessorção, ácido-base, solução-precipitação, oxidação-redução, associação iônica (complexação), síntese celular microbiana ou decaimento radioativo.

1.2. Metais nas Águas

Os metais presentes nas águas subterrâneas guardam uma forte realção com o tipo de solo e de rochas por onde percolam. Os principais metais pesquisados na caracterização das águas subterrâneas foram:

Cobre¹ – é um elemento que ocorre, em geral, em baixas concentrações em águas subterrâneas, abaixo de 0,001mg.L⁻¹, devido a sua pouca solubilidade. Os principais fatores responsáveis pela introdução de cobre nas águas são: corrosão de tubos de cobre e de latão por águas ácidas, descartes das indústrias de mineração e fundição entre outros. A ingestão de elevadas doses de cobre pode acarretar ao homem irritação e corrosão na mucosa, problemas hepáticos e renais, irritação no sistema nervoso e depressão. O teor máximo de cobre permitido nas águas potáveis é de 2,0 mg.L⁻¹.

Cádmio¹ – O cádmio normalmente está presente nas águas em concentrações mínimas, geralmente inferiores a 0,001 mg.L⁻¹. É um metal de elevado potencial tóxico que se acumula nos organismos aquáticos, o que possibilita sua entrada na cadeia alimentar, podendo chegar ao homem. Sua ingestão provoca disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, câncer e outras doenças. Segundo o CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) o valor máximo de cádmio permitido é de 0,001mg.L⁻¹.

Manganês¹ – é um elemento abundante nas águas subterrâneas devido a ser integrante da composição química do solo, nas rochas. Normalmente ocorre nas águas subterrâneas na forma de bicarbonato manganoso [Mn(HCO₃)₂]. Na presença de oxigênio ocorre a precipitação dos hidróxidos de manganês:



O manganês é um elemento que possui comportamento geoquímico semelhante ao do ferro. O limite máximo de manganês nas águas potáveis é de 0,1mg.L⁻¹.

¹ Os parâmetros máximos descritos para os metais foram estabelecido pelo CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente-Resolução Nº 357 publicada em 17/03/2005 e pelo Ministério da Saúde através da portaria Nº518/2004.

Cromo¹ – As concentrações de cromo nas águas são muito baixas, normalmente inferiores a 0,001 mg.L⁻¹. As fontes de contaminação de cromo nas águas podem derivar de aplicações industriais e domésticas, como na produção de alumínio anodizado, aço inoxidável, tintas, pigmentos, explosivos entre outras. Na forma hexavalente o cromo é tóxico e cancerígeno. O valor máximo permitido nas águas para abastecimento público é de 0,05 mg.L⁻¹

Zinco¹ – também está presente em pequenas quantidades nas águas. É largamente utilizado na indústria e pode ser introduzido no meio ambiente através de processos naturais e antropogênicos, entre os quais destacam-se: produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, produção de ferro e aço, efluentes domésticos. Por ser um elemento essencial ao homem o zinco só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em elevadas concentrações. Nas águas destinadas ao consumo humano, o teor de zinco não deve exceder 5,0 mg.L⁻¹

Ferro¹ - O ferro está presente nos solos e nas rochas sob diversas formas: hematita vermelha (óxido férrico – Fe₂O₃), hematita marrom (óxido hidratado – Fe₂O₃.nH₂O), magnetita (Fe₃O₄) , carbonato de ferro FeCO₃ , sulfeto ou pirita de ferro (FeS).

Freqüentemente o ferro encontrado nas águas superficiais está associado à matéria orgânica em estado coloidal, enquanto que em águas subterrâneas devido à pequena quantidade de O₂ dissolvido, pH baixo e elevado teor de CO₂ o ferro se encontra sob a forma de bicarbonato ferroso Fe(HCO₃)₂ em sua maioria. O ferro é um metal abundante nas águas subterrâneas, podendo apresentar teores de 40 mg.L⁻¹ a 50 mg.L⁻¹ deste elemento. Segundo o CONAMA (2005), o teor máximo permitido de ferro nas águas potáveis é de 0,3 mg.L⁻¹ (ver Tabela A1 do Anexo 1).

¹ Os parâmetros máximos descritos para os metais foram estabelecido pelo CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente-Resolução Nº 357 publicada em 17/03/2005 e pelo Ministério da Saúde através da portaria Nº518/2004.

1.3 Remoção de Metais

Em geral o tratamento de efluentes e águas contaminadas com metais envolve processos físico-químicos como precipitação, eletrólise, cristalização e adsorção. Um dos processos mais usados para remoção de metais pesados de soluções aquosas é a precipitação química, utilizando carbonatos, sulfetos, hidróxidos ou alguma combinação destes. A técnica mais comum utiliza hidróxidos devido à relativa simplicidade, baixo custo e facilidade de controle de pH. No entanto, a precipitação química é ideal para remoção de elevadas concentrações de metais, acima de 100 mg/L. Em soluções diluídas o precipitado apresenta baixa cinética de sedimentação, levando à adição extra de outros sais (COSTA *et al.*, 2000). Tradicionalmente a remoção do ferro da água, por exemplo, é feita através da oxidação pelo ar (aeração) ou por meio de um agente oxidante, como permanganato de potássio que precipita o ferro II na forma de óxido de ferro III, oxidação físico-química, e após a oxidação é feita uma filtração. O estado do ferro na água depende, sobretudo, do pH e do potencial redox. A taxa de oxidação do ferro pelo ar aumenta com o pH. (DIMITRAKOS *et al.*, 1997).

A remoção do ferro pode ocorrer também por oxidação biológica. Estudos realizados por DIMITRAKOS *et al.*, (1997), mostraram a avaliação do grau de alcance entre a oxidação físico-química e a biológica utilizando filtros percoladores. Os resultados mostraram que utilizando o mesmo sistema, a oxidação biológica permite um tratamento quase duas vezes superior ao tratamento por oxidação físico-química, principalmente por ocorrer a oxidação mais rapidamente e por não necessitar de aeração externa. A taxa de filtração mais elevada também aumentou as vantagens do uso da oxidação biológica.

Um outro processo de remoção de metais pesados na água utiliza um reator com algas. As algas possuem uma elevada afinidade por metais polivalentes, por esta razão elas podem ser usadas para a remoção de metais pesados na água e em águas residuais. TRAVISO *et al.* (2002) utilizaram um reator BIOALGA^R para testar a remoção de cobalto de uma água residual. O modelo produziu um resultado inferior a 7% entre os valores teóricos e os obtidos experimentalmente. A eficiência da remoção de metais atingiu 94,5%.

A remoção de metais por troca iônica é também utilizada largamente. As resinas utilizadas possuem forte afinidade iônica com o metal a ser removido. Normalmente as

resinas são regeneráveis. Por ser uma opção mais onerosa, atualmente a resina trocadora não é muito utilizada na remoção de metais nas águas.

A biossorção tem sido uma das opções mais estudadas no tratamento de águas e efluentes. O uso de plantas ou bactérias na remoção de metais tem despertado interesse por se tratar de uma alternativa de baixo custo e larga aplicabilidade. A biossorção pode ser definida como a remoção de íons metálicos por meio de adsorção passiva ou complexação por biomassa microbiana ou material desta. Muitos microrganismos, incluindo bactérias, algas e fungos, possuem a habilidade para remover metais pesados do meio ambiente. A capacidade de remoção, assim como o mecanismo de acumulação, pode variar amplamente de acordo com a espécie microbiana, ou até mesmo a linhagem. Células, produtos excretados, parede celular e polissacarídeos têm potencial para remover metais de solução. Fatores externos como pH, temperatura, ausência ou presença de nutrientes e outros metais também influenciam no mecanismo atuante e, conseqüentemente, na eficiência e seletividade de acumulação (PINTO *et al.*, 2001). SAG *et al.* (1997) utilizaram a alga *Chlorella vulgaris* e o fungo *Rhizopus arrizus* como biossorbentes simultâneos de ferro III e cromo VI e concluíram que os modelos de adsorção competitiva estudados apresentaram resultados satisfatórios para ambos os microrganismos.

Na área de tratamento de efluentes líquidos existe um grande potencial para a exploração de bactérias, fungos e algas. A remoção de metais empregando microrganismos selecionados tem se tornado bastante promissora, já que os mesmos podem apresentar altas seletividade e taxa de remoção. Seu emprego também apresenta a vantagem de possuírem potencial para regeneração da biomassa, possibilitando a reutilização em novas etapas de remoção, após a recuperação do metal captado (PINTO *et al.*, 2001).

Pesquisas mostraram que a biomassa de macrófitos aquáticos possui uma elevada capacidade de acumular íons metálicos (SCHNEIDER *et al.*, 1995). No caso de metais pesados essas biomassas podem suportar vários ciclos de sorção e dessorção e podem ser utilizadas para fabricação de carvão ativado e resinas de troca iônica (COSTA, 2000). Neste estudo foram utilizadas plantas aquáticas secas na remoção de metais pesados e ficou demonstrado que as macrófitas flutuantes *Eichhornia crassipes* e a *Solvinia sp.* e o macrófito submerso *Potamogeton lucens* apresentaram alta capacidade de acumular metais. A remoção de metais pesados por essas plantas foi caracterizada detalhadamente por SCHNEIDER *et al.* (1995). A sorção dos íons metálicos ocorre por reações de troca iônica, por grupos trocadores

catiônicos fracos, predominantemente íons carboxila presentes na superfície das plantas (SCHNEIDER *et al.* 1999). A pesquisa concluiu que a remoção dos metais pesados pode ser eficientemente realizada em colunas de percolação com leito empacotado. Após a saturação, os metais podem ser recuperados e a biomassa regenerada por eluição com soluções ácidas. Vários ciclos de sorção/dessorção podem ser realizados sem uma relevante perda na capacidade de sorção e regeneração física dos materiais.

A biossorção utilizando bactérias filamentosas foi estudada por KIM (2000). Nessa pesquisa foi avaliada a capacidade da bactéria *Nocardia amarae* presente em lodo ativado de ligar-se aos metais presentes no efluente. Isotermas de sorção de níquel, cobre e cádmio mostraram que utilizando culturas puras de *N. amarae* a remoção dos metais foi satisfatória. O estudo permitiu concluir que a alta capacidade de sorção dessas células se deve à grande área superficial. As remoções de chumbo, cobre e cádmio foram estudadas utilizando resíduo industrial de azeitona. Os estudos concluíram que os grupos carboxílicos e fenólicos foram os responsáveis pela biossorção dos metais e que servirão de base para outros trabalhos para otimização de condições de adsorção que utilize os resíduos de azeitona em processos em batelada e contínuos de biossorção (PAGNANELLI *et al.*, 2003).

Outro material empregado na remoção de metais pesados foi utilizado por NASERNEJAD *et al.* (2004). Estes pesquisadores estudaram a adsorção dos metais cromo, cobre e zinco em efluentes contaminados utilizando como adsorvente o resíduo de cenoura. Os experimentos foram realizados em batelada sendo a remoção dos metais comparada com a variação do pH. Os resultados mostraram que para o cromo, cobre e zinco a remoção máxima ocorreu a pH 4 para o cromo e pH 5 para o cobre e zinco.

A aplicação de uma videira para adsorção de metais pesados em soluções aquosas de águas contaminadas foi empregada por BROWN *et al.* (2000). Todas as partes da planta foram estudadas para remoção de cobre, cádmio e zinco. A videira foi considerada um eficiente adsorvente na remoção desses metais, podendo ser usado para tratamento de efluentes industriais e esgotos sanitários urbanos.

Outro método largamente empregado para a remoção de metais pesados é o uso de carvão ativado por adsorção. Vários resíduos agrícolas para a preparação de carvão ativado têm sido testados para aplicação na remoção de íons metálicos. Resíduos tais como, casca do

grão de algodão, sabugo de milho, pó de serra de coqueiro entre outros foram utilizados para preparação de carvão ativado e testados por KARDIRVELU *et al.* (2003). Os resultados experimentais mostraram que todos os carvões foram efetivos para a remoção dos íons metálicos presentes em soluções aquosas. Por ser de fácil acesso e de baixo custo, os resíduos agrícolas oferecem uma alternativa economicamente viável para o tratamento de águas residuais.

Várias pesquisas têm sido desenvolvidas buscando oferecer alternativas de aproveitamento de resíduos industriais agrícolas ou não, bem como formas de utilização alternativas de materiais existentes em abundância e que estão sendo subutilizados ou que ainda não estão sendo bem aproveitados. A capacidade de adsorção de alguns materiais naturais para a remoção do chumbo tais como pó de osso de animal, carbono ativado, planta rosa do Nilo, carbono comercial e cerâmica foram estudados por HALIM *et al.* (2002). A percentagem de remoção de chumbo foi de 100% pelo pó de osso de animal, 90% pelo carbono ativado, 80% pela rosa do Nilo e 50% pelo carbono comercial. Não foi obtida remoção de chumbo pela cerâmica talvez devido à elevada presença de chumbo na composição do material cerâmico (372mg.g^{-1}).

A retenção de cádmio, zinco e cobalto presentes em efluentes industriais através da calcita e hidroxiapatita em experimentos em batelada foram estudados por DEL RIO *et al.* (2004). A pesquisa concluiu que a calcita e a hidroxiapatita mostraram-se eficientes podendo ser usados para a retenção de outros metais pesados.

Resíduos agrícolas como cascas de jaca foram utilizados como adsorventes de cádmio(II) de soluções aquosas. O material tratado com ácido sulfúrico demonstrou eficiência na remoção do Cádmio. Experimentos em batelada foram realizados em função de parâmetros como tempo de agitação, concentração inicial do metal, pH e concentração do adsorvente. O trabalho mostrou que a casca de jaca pode ser empregada como uma alternativa econômica para a remoção de Cádmio de soluções aquosas (INBARAJ & SULOCHANA, 2003).

A casca de cacau como adsorvente de metais pesados presentes em soluções ácidas foi estudada por MEUNIER *et al.* (2003). A eficiência da remoção pela casca de cacau foi avaliada com relação à composição das soluções de metais pesados. Foram utilizadas soluções de Pb, Cr, Cd, Cu, Fe, Zn, Co, Mn, Ni e Al. O trabalho concluiu que a presença de outros metais não influenciou substancialmente na remoção dos metais estudados e que o metal

chumbo foi o mais adsorvido pela casca de cacau. Outros estudos serão necessários para determinar os mecanismos exatos e os grupos químicos funcionais responsáveis pela fixação dos metais na casca de cacau (MEUNIER *et al.*, 2003).

1.4 Materiais Estudados

Os materiais selecionados para este estudo de adsorção de ferro foram a aguapé baronesa, o bagaço de cana-de-açúcar e o mesocarpo do coco verde. Todos os materiais estavam sob a mesma perspectiva: são abundantes na região e de fácil acesso.

1.4.1 Planta Aquática Baronesa (*Eichornia crassipes*)

A baronesa, de nome científico *Eichornia crassipes*, pertence à família da monocotiledônea Pontederiaceae. A planta tem origem na América do Sul e hoje ela ocorre em várias regiões do mundo, tais como: América Central, América do Norte, África, Índia, Ásia, Austrália e Nova Zelândia. A planta se desenvolve em regiões quentes sobre vários ambientes aquáticos como rios, lagos, lagoas, córregos e até sobre canais.



Figura 4 - Foto do aguapé Baronesa (*Eichornia crassipes*)

É considerada uma das plantas que mais se reproduzem e, também por esta razão, gera uma série de problemas ao homem. A planta remove grande quantidade de nutrientes das águas onde crescem, prejudicam a navegabilidade dos rios e podem causar problemas em reservatórios de usinas hidrelétricas em razão de sua rápida proliferação. O aguapé serve de abrigo natural a organismos de vários tamanhos e aspectos, servindo de habitat para uma fauna bastante rica, desde microorganismos, moluscos, insetos, peixes, anfíbios e répteis até aves.

Entretanto, apesar dos inúmeros problemas causados pelo excesso de quantidade da baronesa em seu habitat, esta tem sido muito estudada como um agente natural de

despoluição, especialmente na remoção de metais pesados. A baronesa é muito utilizada no tratamento de águas residuais poluídas, tendo sido empregada na monitoração biológica de metais pesados de efluentes industriais (PFEIFFER, 1986). Este trabalho concluiu que após o tempo de contato das soluções contendo os metais Pb, Cu, Cr e Zn com a aguapé baronesa as concentrações desses foram significativamente elevadas na superfície da planta indicando que houve remoção desses metais para a superfície da aguapé.

1.4.2 Mesocarpo do Coco Verde (*Cocos nucifera*)

O coqueiro pertence ao gênero *Cocos* e Família *Palmae*, sendo comumente tratada como palmeira (EMATER, 2005). A cultura do coqueiro (*Cocos nucifera* L.) ocorre em aproximadamente 90 países, sendo típica de clima tropical. Tem origem no Sudeste Asiático. Os maiores produtores mundiais são: Filipinas, Indonésia e Índia. No Brasil a cultura do coqueiro, variedade gigante, chegou possivelmente, na colonização portuguesa em 1553, oriunda da ilha de Cabo Verde, que por sua vez, foram originadas de plantações Indianas, introduzidas na África. A cultura se adaptou bem no litoral Brasileiro, sendo encontrada em áreas desde o Maranhão até o Espírito Santo.

Características da planta: Palmeira com estipe solitário de até 30 m de altura, curvado ou ereto. Folhas de até 3 m de comprimento, pêndulas, com folíolos de coloração verde-amarelada, rígidas. Flores numerosas brancas, pequenas, reunidas em cacho de até 1 m de comprimento. Floresce o ano todo e de forma mais abundante no verão. O fruto possui forma ovóide, quase globoso, de coloração esverdeada a amarela, de casca lisa, com cerca de 25 cm de comprimento e 15 cm de diâmetro, que demora a amadurecer, quando então se torna castanho. Polpa abundante de até 2 cm de espessura. Cavidade central contendo a conhecida "água-de-coco" (DIAS, 2004).

A fibra celulósica do coco por ser originária de um fruto bastante consumido nos litorais tropicais invariavelmente gera dificuldades no descarte. A utilização dessas fibras em mobílias, cordas e almofadas é pequena em relação à obtenção da fruta. Suas fibras são constituídas de materiais lignocelulósicos, obtidos do mesocarpo do coco (*Cocos nucifera*). Possuem grande durabilidade, atribuída ao alto teor de lignina (41% a 45 %), quando comparadas com outras fibras naturais. O mesocarpo do coco maduro e seco fornece fibra dura, enquanto o coco verde fornece melhor fibra celulósica.

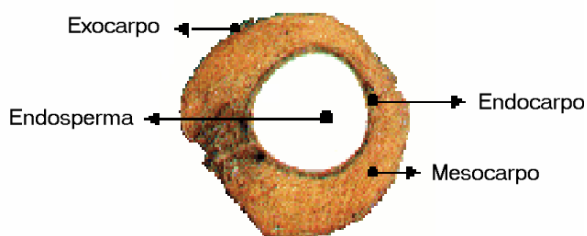


Figura 5 – Estrutura do coco

1.4.3 Bagaço de Cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.)

O bagaço de cana é o material fibroso obtido depois da extração do caldo após moagem da cana-de-açúcar. Ao sair da moenda o bagaço possui cerca de 30% do peso da cana, tem um teor aproximado de 50% de umidade. O bagaço de cana é o resíduo mais abundante do setor sucroalcooleiro. É utilizado como combustível nas caldeiras para cogeração de energia e calor. Sua composição química varia devido a vários fatores como variedade de cana, tipo de solo, técnicas de colheita e de manuseio entre outras. Basicamente o bagaço de cana é composto de 39,7% a 49% de carbono, 5,5% a 7,4% de hidrogênio, 40% a 46% de oxigênio e de até 0,3% de nitrogênio e cinzas (PERES, 1999).

A fibra do bagaço consiste de três constituintes principais: hemicelulose, celulose e lignina. O Bagaço de Cana hidrolisado pode ser usado como ração animal, na fabricação de papel dentre outras aplicações que demandem as características físico-químicas próprias do bagaço de cana-de-açúcar.

1.5 Aplicações dos Materiais Estudados como Adsorventes

Uma grande variedade de materiais para serem utilizados como adsorventes para remoção de diferentes poluentes tem sido estudada em vários trabalhos. Todos os materiais estudados têm suas vantagens e limitações, porém a necessidade de se desenvolver materiais adsorventes de baixo custo e de baixo impacto ambiental impulsionam a maior parte das pesquisas de hoje.

Atualmente a maior parte das fibras de coco verde não é beneficiada pela indústria de fibras e as cascas são inteiramente depositadas em lixões, aterros sanitários, bem como nos pátios das indústrias de processamento de água-de-coco (ROSA, 2002).

LEAL, (2003) utilizou o mesocarpo de coco verde como adsorvente na remoção de um tipo de corante (*Remazol Black B*) usado na indústria têxtil. No trabalho concluiu-se que o mesocarpo de coco verde forneceu resultados satisfatórios apresentando-se como um adsorvente eficiente alcançando 99% de remoção do corante presente no efluente.

A palha do coco verde tem sido avaliada como adsorvente por YAMAURA (2004) para o tratamento do tório, elemento radioativo usado na fabricação de eletrodos para lâmpadas de descarga. Os trabalhos ainda não estão inteiramente concluídos, porém esta pesquisa já está sendo considerada uma alternativa bem mais barata que os métodos atualmente empregados no tratamento de elementos radioativos.

Em estudo comparativo, BABEL & KURNIAWAN (2003) utilizaram casca do coco verde e seu carvão ativado para remoção do metal cromo presente em uma solução sintética. Os resultados mostraram que a capacidade de remoção do cromo foi de $10,88\text{mg.g}^{-1}$ e para o carvão ativado de casca de coco a concentração máxima de cromo ficou em $15,47\text{mg.g}^{-1}$. A eficiência de remoção foi estudada tratando ambos os adsorventes com soluções de agentes oxidantes mais fortes com ácido sulfúrico e com outro menos oxidante, o ácido nítrico. Concluiu-se que os adsorventes oxidados com ácido sulfúrico aumentaram a capacidade de adsorção sugerindo que a oxidação com um agente mais forte modifica a superfície sólida liberando maior quantidade de sítios ativos favorecendo o aumento de concentração do metal no adsorvente.

A baronesa foi empregada como adsorvente natural para adsorção de arsênio, chumbo, mercúrio e cádmio por CHIGBO *et al.* (1982). A planta foi testada como um agente de monitoração de poluição para resíduo contaminado simultaneamente com As, Pb, Hg e Cd. O aguapé foi colocado em tanques contendo 10ppm de solução aquosa de cada metal. Após a permanência da planta por dois dias as folhas e caule foram separados e analisados separadamente. Os resultados mostraram que a concentração do cádmio na baronesa representou a maior quantidade adsorvida, $0,5740 \text{ mg.g}^{-1}$.

Fatores químicos como temperatura e pH afetam a remoção de metais como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} entre outros pela *Eichornia crassipes*. A máxima adsorção de íons pela aguapé ocorre a pH entre 4 e 6 e a temperatura de 25°C . Um grama de *Eichornia crassipes* pode acumular até 30mg Fe^{3+} (HAFEZ e RAMADAN, 2004).

O bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente de metais tem sido amplamente estudado por GUPTA *et al.* (1999, 2001 e 2003). O bagaço de cana resíduo da indústria de açúcar e álcool foi testado como adsorvente de pesticidas presentes em efluentes contaminados. O trabalho concluiu que o bagaço de cana-de-açúcar mostrou-se eficiente e econômico para a remoção dos pesticidas estudados. A remoção dos dois tipos de pesticidas nas condições otimizadas dos experimentos foram de 97%-98%.

O bagaço de cana-de-açúcar foi utilizado para remover cobre e zinco de efluente líquido. Os experimentos foram desenvolvidos em batelada e em coluna. Os resultados obtidos foram satisfatórios para ambos os sistemas. A adsorção ocorreu por mecanismo de difusão, sendo os modelos de Langmuir e Freundlich representativos para ambos os metais. A remoção de cobre e zinco nos experimentos em coluna foram de 93% e 95% a uma vazão de $0,50\text{ml min}^{-1}$ (GUPTA *et al.*, 1999).

O bagaço de cana-de-açúcar também foi utilizado para remoção de chumbo e cromo de efluentes contaminados. Os efeitos do tempo de contato, temperatura, tamanho das partículas entre outros foram avaliados. Os resultados mostraram que o adsorvente apresentou-se eficiente na remoção dos metais. Em um sistema operacional utilizando coluna de adsorção a uma vazão de $0,5\text{ml min}^{-1}$ a máxima adsorção obtida foi de 95% de Pb e de 96% de Cr. Esse sistema pode ser utilizado com sucesso para remoção de chumbo e cromo de outros efluentes (GUPTA *et al.*, 2003).

Capítulo 2

Modelagem dos Processos Adsortivos

**“Se deres um peixe a um homem faminto, vais alimentá-lo por um dia.
Se o ensinares a pescar, vais alimentá-lo toda a vida”**

Lao-Tsé

2. ADSORÇÃO

2.1. Conceito

A adsorção é um fenômeno no qual componentes de uma fase gasosa ou líquida são seletivamente transferidos para a superfície de um adsorvente sólido (ABREU, 1999). Decorrentes das possibilidades de interações em diferentes níveis, devido às naturezas dos componentes das fases fluidas e dos materiais sólidos adsorventes, os processos elementares de adsorção e dessorção podem ser utilizados para a operacionalização de processos de separação, em catálise, como técnicas analíticas e em tratamentos de remoção de impurezas e subprodutos. Caracterizado o potencial de materiais para aplicação como adsorvente, busca-se viabilizar suas aplicações com agentes determinantes nos processos adsortivos. Para tais fins, orientam-se seus usos em termos cinéticos e de equilíbrio, procurando-se garantir tempos exequíveis de processamento e capacidades adsorptivas significantes para determinadas interações adsorvente-adsorvato.

A adsorção como processo de separação pode utilizar um leito ou coluna de partículas granulares, porosas ou permeáveis para a remoção seletiva de um componente de uma alimentação líquida ou gasosa.

As interações adsorptivas podem ser classificadas como adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção). Na adsorção química o adsorvato se liga ao adsorvente por forças originadas a partir da troca ou compartilhamento de elétrons, como ocorre nas ligações químicas. A fisissorção está caracterizada pela aderência do adsorvato no adsorvente através de forças de coesão, forças do tipo de Van der Waals, que ocorrem em estados líquidos, sólidos e gasosos. As principais características dos tipos de adsorção são:

Adsorção Física

- requer baixo calor de adsorção, menor que duas ou três vezes o calor latente de evaporação ($-\Delta H$);
- a fase adsorvida (adsorvato) pode ser de natureza monocamada ou multicamada e não há dissociação das espécies adsorvidas;
- o processo ocorre sob temperaturas relativamente baixas (até 200°C);
- as forças de adsorção ocorrem sem a transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do adsorvato;

- o processo é reversível (dessorção) sem que haja necessidade de ativação.

Adsorção Química

- o calor de adsorção é bastante elevado, cerca de duas a três vezes maior que o calor latente de evaporação do fluido e na ordem de grandeza de calores de reação;
- a fase adsorvida compõe uma monocamada, podendo envolver apenas dissociação;
- adsorção pode ocorrer também sob temperaturas mais elevadas (acima de 400°C);
- as forças de adsorção acontecem com transferência de elétrons, conduzindo a ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato;
- reversibilidade muito lenta necessitando de ativação, porém normalmente o processo de adsorção química é irreversível.

2.2. Modelos matemáticos representativos dos fenômenos de adsorção

Os processos que envolvem fenômenos de adsorção são representados por diversos modelos matemáticos identificados com a cinética das interações com o equilíbrio fluido-sólido e seguindo a dinâmica do conjunto de interações envolvidas. Os modelos do tipo isoterma de adsorção são utilizados para descrever estados de equilíbrio de um sistema de adsorção. A isoterma de adsorção pode permitir a avaliação de características importantes do adsorvente. A construção de isotermas de adsorção de soluções permite determinar a eficiência do adsorvente, a área superficial e sua estimativa de porosidade, (Smisek & Cerny, 1967). Alguns modelos de isotermas de adsorção serão apresentados a seguir:

2.2.1 Modelo de Equilíbrio Langmuir

Os princípios do modelo de Langmuir constituem o caso ideal de adsorção. O sólido adsorvente possui sítios ativos para adsorção de moléculas de modos independentes. O modelo admite que a adsorção é localizada e ocorre por colisão de moléculas do adsorvato com os sítios vazios distintos. A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas pelos sítios ativos

vizinhos. A velocidade de adsorção é igual à taxa das moléculas adsorvidas assim escrita na Equação 2 :

$$r_{ad} = \frac{dq}{dt} = k_{ad}C(1-\theta) - k_d \theta \quad (2)$$

em que k_{ad} representa a constante cinética de adsorção; C a concentração do adsorvato; $(1-\theta)$ a fração de sítios ativos não ocupados e θ a fração de sítios ocupados, assim definida: $\theta = q/q_m$. No equilíbrio $r_{ad} = 0$, tendo-se:

$$\theta_e = \frac{K_e C_e}{1 + K_e C_e} \quad (3)$$

A Equação 3 no equilíbrio pode ser escrita na forma linearizada proporcionando a estimação de $K = k_{ad}/k_d$ e q_m , por comparação de valores experimentais de q e C .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m K_e} \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

na qual q é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa do adsorvente em equilíbrio com o soluto de concentração C e q_m é a constante equivalente ao valor de saturação da monocamada.

2.2.2 Modelo de equilíbrio de Freundlich

A teoria de Freundlich considera que a energia de adsorção não é constante devido à heterogeneidade da superfície dos sítios ativos. Na adsorção líquido-sólido a equação de Freundlich está representada por:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5)$$

na qual K_f representa a constante de adsorção que depende da temperatura e da área superficial do adsorvente; q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente e C_e é representa a concentração residual do soluto na solução.

A Equação 5 pode ser escrita na forma linear a qual pode ser adaptada aos dados experimentais permitindo a estimação dos parâmetros K_f e n_f (Equação 6).

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + 1/n_f \text{ Log } C_e \quad (6)$$

2.3. Cinética de adsorção

A evolução cinética do processo adsorptivo em sistema fechado pode ser descrita pelo balanço de massa referente ao adsorvato (A), assim escrita:

$$\left| \begin{array}{c} \text{TAXA MÁSSICA} \\ \text{REMOVIDA DA} \\ \text{FASE FLUIDA} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \text{TAXA MÁSSICA} \\ \text{ADSORVIDA NO} \\ \text{ADSORVENTE} \end{array} \right|$$

O balanço equacionado é expresso por:

$$-V_F \frac{dC_A}{dt} = m_s \frac{dq_A}{dt} \quad (7)$$

Resulta então que: $(C_{A_0} - C_A) = (m_s / V_F) q_A$

Ao se interpretar a cinética de adsorção segundo Langmuir, propõe-se a seguinte taxa de adsorção:

$$\frac{dq_A}{dt} = k_{ad_A} C_A (1 - \theta_A) - k_{d_A} \theta_A \quad (8)$$

A inserção desta taxa na equação de balanço Equação 7, fornece uma equação diferencial Equação 9, cuja solução descreve o processo cinético de adsorção em um adsorvedor descontínuo.

$$-V_F \frac{dC_A}{dt} = m_s [k_{ad_A} C_A (1 - \theta_A) - k_{d_A} \theta_A] \quad (9)$$

Visto que $\theta_A = q_A/q_{A_s}$; $K_A = k_{ad_A}/k_{d_A}$ e $q_A = (C_{A_0} - C_A)V_F/m_s$ reescreve-se a Equação 9 na seguinte forma, em termos da concentração do adsorvato na fase fluida:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \left(\frac{m_s k_{ad_A}}{V_F q_{A_s}} \right) \left\{ C_A \left[1 - \left(\frac{C_{A_0} - C_A}{m_s} \right) V_F \right] - \frac{1}{K_A} \left(\frac{C_{A_0} - C_A}{m_s} \right) V_F \right\} \quad (10)$$

Tendo em vista a integração da equação formulada, esta pode assim ser representada:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_{ad_A}}{q_{A_s}} \left[C_A^2 + \left(\frac{m_s}{V_F} + \frac{1}{K_A} - C_{A_0} \right) C_A - \frac{C_{A_0}}{K_A} \right] \quad (11)$$

A integração da Equação 11 nos limites de C_{A_0} a C_A no intervalo de 0 a t, conduz à solução seguinte:

$$\ln \left(\frac{C_A - X''}{C_A - X'} \right) \left(\frac{C_{A_0} - X'}{C_{A_0} - X''} \right) = \frac{(X'' - X')k_{ad_A} t}{q_{A_s}} \quad (12)$$

na qual

$$X', X'' = \left\{ \left(\frac{m_s}{V_F} + \frac{1}{K_A} - C_{A_0} \right) \pm \left[\left(\frac{m_s}{V_F} + \frac{1}{K_A} - C_{A_0} \right)^2 + 4C_{A_0}/K_A \right]^{1/2} \right\} / 2$$

Conhecido o comportamento cinético adsorptivo através de observação da variação da concentração do adsorvato A na fase fluida em função do tempo, é possível ajustar-se a Equação 12 aos dados experimentais extraindo-se a constante cinética de adsorção e confirmando-se a ocorrência de um processo puramente adsorptivo.

Conhecidos C_{A_0} , m_s e V_F ; determinados K_A e q_{Am} segundo observações sobre a cinética, tem-se acesso a X' e X'' . A partir do ajuste linear obtido da Equação 12, através de $\ln f(C_A) = (X'' - X')k_{ad_A} t / q_{Am}$, estima-se k_{ad_A} . Na Figura 1 estão apresentadas a evolução cinética e a caracterização de parâmetros inseridos no modelo.

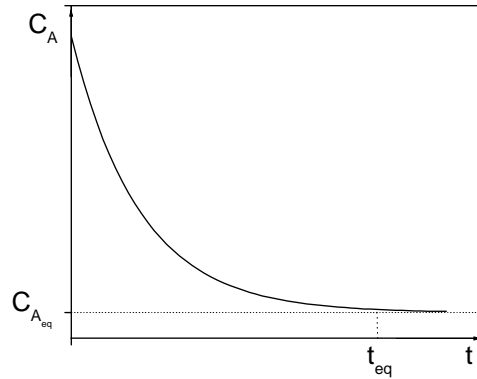


Figura 1- Representação da isoterma de Langmuir para a fase fluida.

Em $t = t_{eq}$, $C_A = C_{A_e}$ e tem-se o correspondente valor $q_{A_q} = (C_{A_0} - C_{A_e})V_F / m_S$, podendo-se calcular K_A impondo-se condição de equilíbrio sobre a Equação 8. Sob condições particulares o equilíbrio se estabelece com saturação do adsorvente, tendo-se $q_{A_e} = q_{Am}$.

Situando-se no equilíbrio a Equação 8 transforma-se em:

$$\left. \frac{q_A}{q_{Am}} \right|_e = \frac{K_A C_A}{1 + K_A C_A} \Big|_e \quad (13)$$

identificando-se com a isoterma de Langmuir (Equação 3).

Na forma linear a Equação 13 se apresenta na mesma forma da Equação 4:

$$\frac{C_{A_e}}{q_{Am}} = \frac{1}{K_{A_e} q_{Am}} + \frac{1}{q_{Am}} C_{A_e} \quad (14)$$

Observações experimentais de estabelecimento de equilíbrio de adsorção, partindo-se de diferentes concentrações do adsorvato na fase fluida, revelam diferentes valores de C_{A_e} e q_{A_e} , os quais introduzidos na Equação 14 podem se submeter a um ajuste linear, fornecendo K_{A_e} e q_{Am} . Na Figura 2 representa-se a isoterma de equilíbrio e a identificação dos parâmetros do modelo de Langmuir.

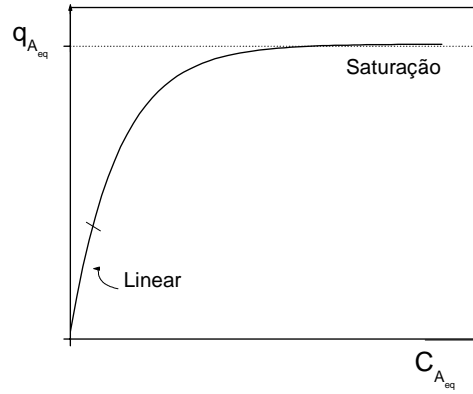


Figura 2 - Representação da isoterma de Langmuir para a fase sólida.

Para valores reduzidos de C_{Ae} tem-se $q_{Ae} = q_{Am} K_{Ae} C_{Ae}$, na região linear. Na faixa de saturação, para valores elevados de C_{Ae} , tem-se $q_{Ae} = q_{Am}$.

Outras formas de representação dos comportamentos cinéticos e de equilíbrio de adsorção incluem em destaque a formulação de Freundlich, a qual combinada à teoria de Langmuir indica um maior grau de generalização. Assim, identificadas com enfoque de Langmuir-Freundlich, tem-se as seguintes representações :

- para a cinética de adsorção fluido-sólido monocomponente,

$$\frac{dq_A}{dt} = k_{ad} C_A^n (1 - \theta_A) - k_d \theta_A \quad (15)$$

- para o equilíbrio correspondente,

$$\left. \frac{q_A}{q_{Am}} \right|_e = \frac{K_A C_A^n}{1 + K_A C_A^n} \quad (16)$$

O ajuste da isoterma de Langmuir-Freundlich aos resultados experimentais decorre de sua aplicação na forma linear expressa pela Equação 17 :

$$\frac{1}{q_A} = \frac{1}{q_{Am} K_A} \left(\frac{1}{C_A} \right)^n + \frac{1}{q_{Am}} \quad (17)$$

Propõe-se um valor para n e procede-se ao ajuste linear de $1/q_A$ versus $1/C_A$, para então determinar-se K_A e q_{Am} .

Após o contato fluido-sólido quando se inicia a adsorção do adsorvato sobre o adsorvente até que se estabeleça o equilíbrio, ocorre uma evolução cinética. Moléculas do adsorvato se transferem da fase fluida reduzindo seus teores nesta, provocando acréscimo na superfície do adsorvente sólido.

Este comportamento cinético descrito por Langmuir fora do equilíbrio pode ser escrito na forma da Equação 18 sendo $n=1$:

$$\frac{dq}{dt} = k_a C \left(1 - \frac{q}{q_m} \right) - k_d \frac{q}{q_m} \quad (18)$$

2.4 Dinâmica de Adsorção

O sistema dinâmico leito fixo é constituído pelas fases sólida estacionária e fluida móvel. O contato fluido-sólido em um sistema destes constituído de partículas porosas ocorrerá por adsorção do fluido na superfície do sólido. A fase fluida em escoamento estabelece contato com a superfície externa das partículas sólidas do leito, e nessas condições, componentes adsorvatos migram para o interior da estrutura porosa, adsorvendo na superfície do sólido.

Os efeitos devidos aos perfis de velocidade e/ou fenômenos da macromistura são identificados por dispersões radiais e axiais durante o escoamento. A formação de camada externa sobre o sólido, decorrente do fenômeno de escoamento, confere resistência à transferência de massa fluido-sólido. O acesso à superfície interna dos poros se dá primeiro através da camada de fluido externa do sólido, e depois pela rede de poros da estrutura interna das partículas sólidas. As resistências às transferências de massa externa e neste meio se apresentam como difusivas e estão relacionadas às dimensões e geometria da estrutura porosa.

2.5. Modelagem do processo adsorativo em leito fixo

As equações de modelo de um processo adsorativo em leito fixo ou móvel envolvem efeitos de adsorção, hidrodinâmicas e de transferência de massa. Considerando o caráter

transiente do processo, efeitos devido ao escoamento que ocorre no leito adsorvente poroso associam, no âmbito da dinâmica do processo, os fenômenos de transferência de massa fluido-sólido e cinéticas adsorptivas. Na sequência são apresentados dois modelos capazes de descrever as operações adsorptivas isotérmicas em adsorvedor de leito fixo.

2.5.1 Modelo Ideal de Adsorção em Leito Fixo

Considerando um sistema de adsorção em leito fixo, operando em escoamento ascendente, mantido à temperatura constante, elabora-se um balanço de massa para um componente contido na fase fluida.

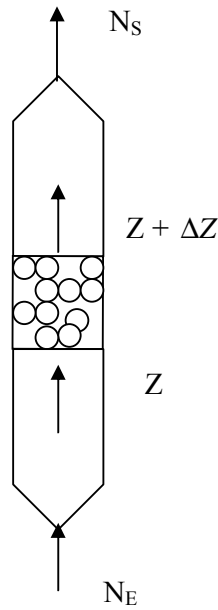


Figura 3 – Sistema adsorptivo de leito fixo

[fluxo entrada] – [fluxo saída] = [acúmulo nos vazios] + [acúmulo no sólido]

Tomando-se um elemento de volume ($\Delta V = A \cdot \Delta Z$) escreve-se:

$$N_E A - N_S A = \Delta V \frac{dC}{dt} \epsilon + \Delta V w \frac{dq}{dt} (1 - \epsilon) \quad (19)$$

Na qual N_E e N_S são os fluxos convectivos e ϵ a porosidade do leito, sendo A , ΔV , w , q , C , respectivamente a área da seção transversal do leito, seu volume, a massa do sólido por unidade de volume do líquido e as concentrações do adsorvato no sólido e no fluido.

Substituindo N por uC, em que u é a velocidade linear da fase fluida e C a concentração do adsorvato no fluido, obtém-se:

$$-u \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial t} \epsilon + w(1 - \epsilon) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (20)$$

A solução da Equação 20 fornece a concentração C do adsorvato em qualquer ponto Z do leito fixo e em qualquer instante t.

Admitindo-se rápida cinética de adsorção com estabelecimento de equilíbrio obtém-se, segundo Langmuir, na região linear de sua isoterma, onde as concentrações são baixas ($KC \ll 1$), a seguinte relação:

$$q = K' C \quad (21)$$

sendo $K' = q_m K_e$. com q_m a capacidade máxima de adsorção do sólido.

Assim, introduzindo a Equação 21 na Equação 20, e sendo $K'' = K'w$, tem-se:

$$-u \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{\partial C}{\partial t} [\epsilon + K''(1 - \epsilon)] \quad (22)$$

Considerando a condição inicial (Equação 23) e a condição de contorno (Equação 24)

$$C. I.: \quad C(z, 0) = 0 \quad (23)$$

$$C. C.: \quad C(0, t) = C_0 \quad (24)$$

e utilizando o método da transformada de Laplace, a solução da Equação 22 fornece o perfil dinâmico de concentração expresso pela Equação 25.

$$C(z, t) = C_0 \delta(t - \alpha/u z), \quad (25)$$

em que $\alpha = (\epsilon + w - w\epsilon) K'$

Nos casos em que a cinética de adsorção é controlada por transferência de massa, as equações de modelo em adsorvedor de leito fixo assumem diferentes formas segundo os efeitos de transferência de massa considerados, sejam externos, ou difusivos internos nos poros do adsorvente.

2.5.2 Modelo com Transferência de Massa Externa para Adsorção em Leito Fixo.

Em um sistema de leito fixo considerando que a velocidade da fase móvel seja constante, os efeitos térmicos sejam desprezíveis para o sistema e que o tamanho das partículas sólidas sejam muito pequenas, os efeitos da difusão axial podem ser desprezados e mantendo como etapa controladora o transporte de massa da fase fluida móvel para o sólido adsorvente.

Os balanços materiais para o componente no sistema com rápido equilíbrio de adsorção são expressos de acordo com as Equações seguintes:

- para a fase fluida:

$$u \frac{\partial C}{\partial Z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) K'' \frac{\partial C^*}{\partial t} = 0 \quad (26)$$

- para a fase sólida:

$$(1 - \varepsilon) K'' \frac{\partial C^*}{\partial t} = k_c a (C - C^*) \quad (27)$$

na qual C^* é a concentração no sólido em equilíbrio com a concentração C na fase fluida.

As condições inicial e de contorno assim se apresentam:

C. I.: $C(z,0) = 0$;

C. C.: $C(0,t) = C_0$

Combinando as Equações 26 e 27 (RICE & DO, 1994) e considerando a nova variável γ a diferença entre o tempo real e o tempo de residência local dada por:

$$\gamma = t - \frac{z}{V} \quad (28)$$

sendo $V=u\varepsilon$ e reescrevendo a equação do balanço material, tem-se:

$$V \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)K'}{\varepsilon} \frac{\partial C^*}{\partial t} = 0 \quad (29)$$

Considerando a transformação:

$$C(z,t) = C(z,\gamma)$$

$$C^*(z,t) = C^*(z, \gamma)$$

E definindo as novas variáveis adimensionais τ e ξ relativas ao tempo e distância respectivamente, tem-se:

$$\tau = \left(\frac{K_c a}{K''(1-\varepsilon)} \right) \gamma \quad (30)$$

$$\xi = \left(\frac{K_c a}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{z}{V} \quad (31)$$

Resolvendo a Equação 29 utilizando o método da transformada de Laplace e fazendo a inversão no domínio do tempo obtém-se o perfil da concentração na saída do reator de leito fixo expressa pela Equação 32:

$$C(\tau, \xi) = \left[1 - \int_0^\xi \exp(-\beta) \exp(-\tau) I_0(2\sqrt{\beta\tau}) d\beta \right] C_0 H(\tau) \quad (32)$$

em que β é a variável de integração.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

**“É preciso sentir a necessidade da experiência, da observação, ou seja,
a necessidade de sair de nós próprios para aceder à escola das coisas,
se as queremos conhecer e compreender”**

Émile Durkheim

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e equipamentos utilizados, bem como os métodos empregados na remoção de ferro por adsorção em operações descontínuas e operações contínuas de leito fixo expandido estão apresentados neste capítulo.

3.1. Preparação dos Materiais Adsorventes

Nos experimentos de adsorção foram utilizados o mesocarpo do coco verde, o caule e a folha da baronesa (*Eichornia crassipes*) e o bagaço de cana-de-açúcar como materiais adsorventes. A preparação adequada para uso de cada material está descrita a seguir.

Foram utilizados os seguintes materiais naturais:

- mesocarpo do coco ;
- planta aquática baronesa (folha e caule);
- bagaço de cana-de-açúcar .

3.1.1 Mesocarpo de coco verde natural

O coco foi coletado e cortado para separar a parte interna, o endocarpo, do mesocarpo objeto deste estudo. Em seguida, o mesocarpo do coco foi posto para secar a 60°C e triturado em moinho de facas. Posteriormente o material foi classificado em peneiras da série de Tyler (<0,149mm), lavado em bomba a vácuo com água destilada e novamente seco em estufa a 60°C.



Figura 6 - Fotos durante a preparação do mesocarpo do coco verde

3.1.2 Mesocarpo do coco verde tratado

O tratamento do mesocarpo de coco verde com a albumina (clara de ovo pasteurizada e desidratada) consistiu em 40g do mesocarpo de coco triturado, classificado, lavado e seco posto em contato com 500mL de uma solução de 20mg/L de albumina por 24 horas para a remoção do tanino, presente no mesocarpo do coco. Após este tempo o material foi lavado e seco. Os experimentos de adsorção utilizando o mesocarpo de coco verde tratado foram realizados sob as mesmas condições do mesocarpo do coco natural.

3.1.3 Caule e Folha da Baronesa (*Eichornia crassipes*)

A planta aquática foi coletada no açude de Apipucos, localizado em Recife – PE. Inicialmente o material foi colocado ao sol para secar e posteriormente foi procedida a separação de suas partes: raiz, caule e folhas. Neste estudo foram utilizados as folhas e os caules. Após ser seco o material foi cortado, triturado em um moinho de facas, classificado em peneiras da série de Tyler, lavado em água destilada, e posto na estufa para secar a 60°C.

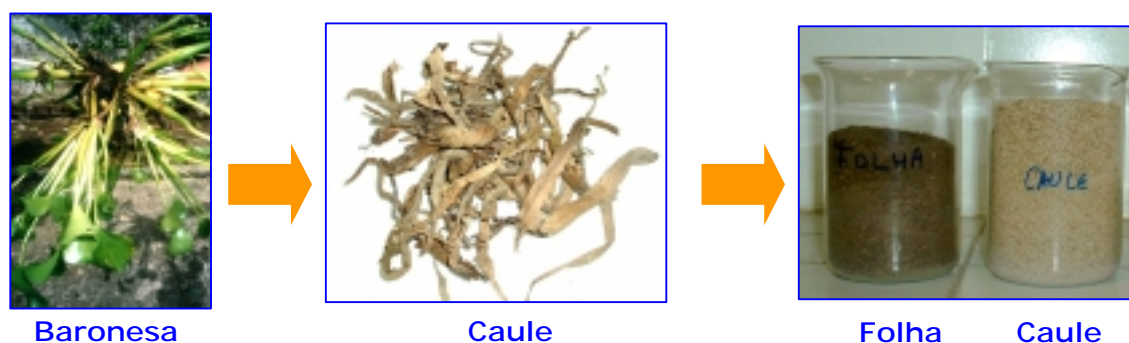


Figura 7 - Etapas da preparação da baronesa para utilização com adsorvente.

3.1.4. Bagaço de Cana-de-Açúcar (*Saccharum officinarum* L.)

O bagaço de cana-de-açúcar foi coletado na usina São José, localizada em Araçoiaba – PE, durante a safra de 2003-2004. Este bagaço foi cortado em pedaços, lavado com água destilada na quantidade de três vezes o seu volume e depois seco a 80°C em estufa. Em seguida o material foi triturado em moinho de facas e classificado em peneiras <0,149mm.

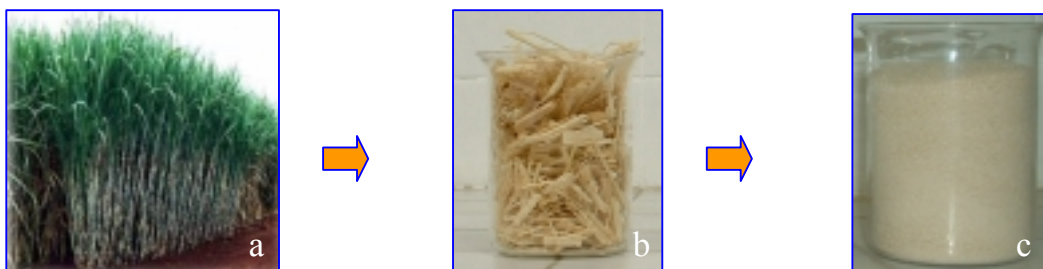


Figura 8 – Fotos da cana-de-açúcar (a), do bagaço cortado triturado (b) e moído (c).

3.2. Experimento em Operação Descontínua

Os contatos adsorvente/adsorvato em batelada foram realizados utilizando uma mesa agitadora sendo as amostras colocadas em frascos tampados segundo a metodologia:

1. inicialmente foram preparadas soluções padrão de ferro partindo do padrão Tritisol[®] – ferro 1000mg (merck). Soluções contendo uma série de 0,00; 1,00; 2,00; 3,00 e 4,00 mg Fe/L (baixas concentrações) e de 5,00; 10,0; 20,0; 30,0; e 40,00 mg/L (altas concentrações) de ferro;
2. um volume 25,00 mL de cada solução de ferro foi adicionado a 1,00 g de cada material adsorvente;
3. a mistura foi colocada em mesa agitadora (Figura 9) à temperatura ambiente (30°C) e sob pressão atmosférica (1atm);
4. as determinações das concentrações finais de ferro após 1, 2, 3 e 4 horas de contato entre o material adsorvente e o fluido contendo o adsorvato foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica (Figura 10).



Figura 9 – Mesa agitadora



Figura 10 – Espectrofotômetro de Absorção Atômica modelo CG AA 7000 BC.

3.3. Experimento em Operação Contínua

Os experimentos em fluxo contínuo foram realizados utilizando um reator de leito fixo expandido. O sistema contínuo de adsorção é composto por um adsorvedor confeccionado em vidro cujas dimensões são 11,80cm de altura e diâmetro interno de 1,80cm. O reator está ligado a uma bomba peristáltica de capacidade máxima de vazão de $9,81 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

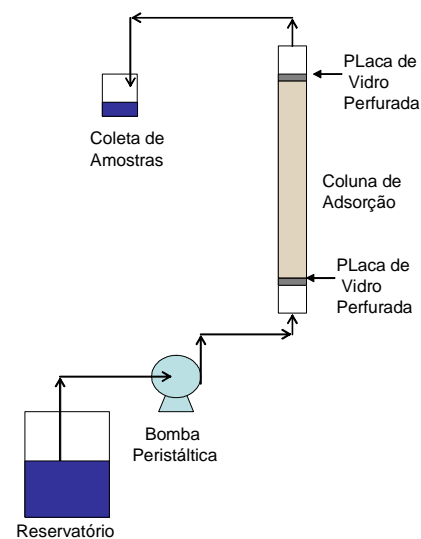


Figura 11 – Sistema de Adsorção em Fluxo Contínuo

Inicialmente foram determinadas diferentes vazões operacionais do sistema contendo o adsorvente no interior da coluna, a fim de se avaliar os efeitos adsortivos com relação à velocidade do escoamento. Foram adicionados 2,00g do material adsorvente dentro da coluna, a qual estava conectada a uma bomba peristáltica. Quando acionada, a bomba transporta inicialmente água destilada, para em seguida iniciar a alimentação da coluna com a água contendo ferro. Foi avaliada a capacidade de adsorção do bagaço de cana com relação à concentração inicial e obtidos o tempo e a concentração de saturação do fluido quando o adsorvente atingiu a saturação.

3.4 Avaliação do Processo Adsorativo

Experimentos cinéticos e de equilíbrio foram realizados a fim de se obter a capacidade máxima de adsorção de cada material e a constante de equilíbrio. Após os experimentos em banho finito, foram realizados estudos em uma coluna de leito fixo. Foi avaliada a remoção do ferro utilizando soluções aquosas em concentrações conhecidas. No processo foram estabelecidas, experimentalmente, curvas de ruptura com soluções de ferro.

Os resultados experimentais foram utilizados para se estimar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio permitindo a quantificação das constantes cinéticas de adsorção e de equilíbrio. De posse desses parâmetros buscou-se representar o comportamento dinâmico do processo adsorativo em leito fixo, utilizando-se um modelo elaborado para tal fim.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé
sobre ombros de gigantes”*

*Isaac Newton
Cartas, a R. Hooke*

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na avaliação dos diferentes materiais utilizados como adsorventes para a remoção do ferro da água. Inicialmente, são discutidos os resultados em operação descontínua (batelada) para os adsorventes mesocarpo do coco, bagaço da cana-de-açúcar e baronesa (caule e folha). Em seguida são discutidos os resultados relativos aos experimentos em operação contínua. As curvas que mostram a quantidade adsorvida no adsorvente (q) em relação à concentração final de ferro no fluido, resultante do processo adsorptivo, serão apresentadas a fim de se avaliar o comportamento das isotermas e suas representações via modelos representativos. Nos casos em que foram observados fenômenos de liberação prévia de ferro do adsorvente, para melhor visualização, serão apresentadas as curvas que mostram a concentração de alimentação do ferro em relação à concentração final de ferro no fluido.

4.1 Adsorção do Ferro nos Diferentes Materiais Naturais em Operação Descontínua

4.1.1 Adsorção do Ferro em Mesocarpo do coco verde

O mesocarpo foi utilizado inicialmente “in natura”, porém foi constatado que o tanino, presente em sua composição, reduzia a sua capacidade de adsorção (LEAL, 2003). Desta forma foram realizados novos experimentos com o mesocarpo tratado com albumina, os quais mostraram uma melhora significativa na sua eficiência como material adsorvente. É possível que a presença original do tanino, tratando-se de uma molécula de tamanho relativamente elevado, ocupasse posições superficiais no material, tornando-as indisponíveis para a adsorção.

4.1.1.a Efeito do Tempo de Contato

Buscou-se avaliar o tempo necessário para a adsorção do ferro pelo material, através de ensaios preliminares para identificação da faixa de tempo indicada para os experimentos de avaliação cinética e possibilitando ter-se uma pré-avaliação da capacidade adsorptiva deste material.

Os efeitos do tempo de contato do mesocarpo do coco verde “in natura” foram avaliados utilizando concentrações iniciais de ferro de $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$ em água destilada, para os tempos de 1, 2, 3 e 4 horas em sistemas de mistura (béqueres com agitação). Pode-se observar, através da Figura 12, que o tempo não exerceu influência significativa sobre a quantidade de material adsorvido, tendo em vista a sobreposição das curvas para os diversos tempos utilizados.

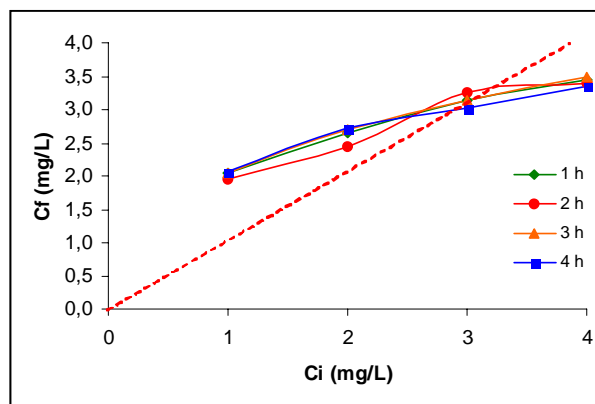


Figura 12 - Efeito do tempo de contato na adsorção do ferro pelo mesocarpo do coco

A partir destes experimentos, pode-se também observar que este material sem tratamento não apresenta boas características como adsorvente para a remoção de ferro contido em baixas concentrações. Isto pode ser constatado pela liberação de ferro do material para concentrações abaixo de $3,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e pelo fato de que só houve adsorção a partir de uma concentração inicial de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$, como pode ser verificado na Figura 12. A linha tracejada desta figura separa as zonas de liberação de ferro (acima) e de adsorção (abaixo). Isto não indica que não haja adsorção na zona acima da linha, mas sim que o equilíbrio está deslocado para concentrações maiores na fase líquida.

Pode-se concluir a partir deste primeiro experimento, que na faixa de tempo de uma a quatro horas não houve variações significativas entre as concentrações iniciais e finais, o que indica que o tempo de equilíbrio está abaixo dos 60 minutos. Neste sentido os novos experimentos foram conduzidos até 60 minutos.

4.1.1.b Efeito do Tratamento do Adsorvente com Albumina

O mesocarpo do coco verde possui em sua constituição o tanino, que é uma substância que reduz a sua capacidade de adsorção. Sendo assim, o mesocarpo do coco foi submetido a um tratamento com albumina de ovo a fim de se eliminar o teor do tanino. Através da Figura 13, pode ser visto o efeito do tratamento do mesocarpo do coco com a albumina na adsorção do ferro. Para uma solução com concentração inicial de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$, em contato com o adsorvente não tratado, houve um acréscimo na remoção de ferro de 31 %, enquanto que para uma solução de concentração inicial de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$ ocorreu uma redução de apenas 13 %, quando do uso do mesocarpo do coco não tratado. Para o mesocarpo tratado os valores das concentrações finais do fluido contendo ferro situaram-se abaixo de $0,70 \text{ mg.L}^{-1}$, quando a concentração inicial era de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$, e abaixo de $0,50 \text{ mg.L}^{-1}$ para uma concentração inicial de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$. Comparando-se as curvas de concentração final de ferro para os materiais tratado e não tratado, pode-se observar que a concentração final da solução de ferro com o mesocarpo tratado é, em média, 83,5 % menor do que aquela posta em contato com o material não tratado.

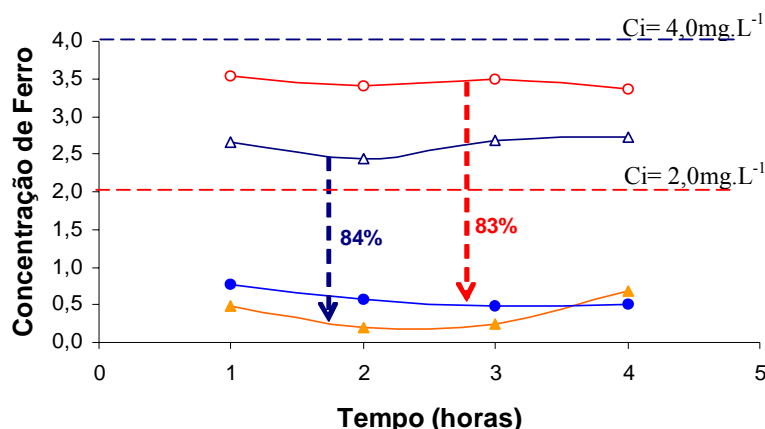


Figura 13 - Variação da concentração final de ferro após adsorção pelo mesocarpo do coco em função do tempo para as seguintes condições: concentração inicial de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ com tratamento (▲) e sem tratamento (△) para remoção do tanino e para concentração inicial de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$ com tratamento (●) e sem tratamento (○).

O mesocarpo do coco verde tratado apresenta indicação de uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis, o que justifica o aumento na adsorção de ferro em relação ao adsorvente sem o tratamento. O tanino, inicialmente presente no adsorvente, transferiu uma coloração amarelada para a solução, o que representa uma deteriorização da qualidade da água pela inferência de cor.

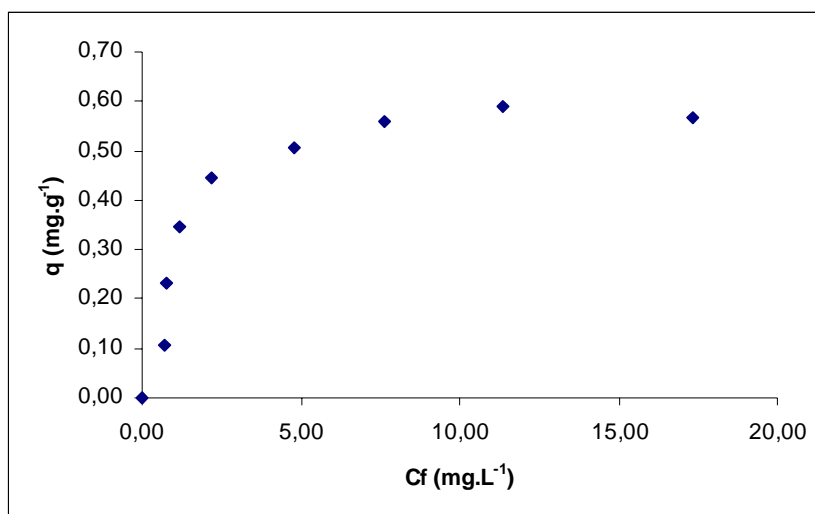


Figura 14 - Capacidade de adsorção do mesocarpo do coco para elevadas concentrações de ferro (até 40,00 mg.L⁻¹), com um tempo de contato de sessenta minutos, em regime descontínuo. $m_s = 1,00\text{ g}$; $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

De acordo com a Figura 14, pode-se constatar que a maior capacidade de adsorção obtida experimentalmente do mesocarpo do coco verde para um tempo de contato de 1 hora é de 0,59 mg.g⁻¹.

Buscando-se utilizar um adsorvente mais eficiente observou-se que o uso da proteína albumina de ovo através de interação com o mesocarpo do coco favoreceu a capacidade adsorptiva do mesocarpo do coco. Este tratamento promoveu um aumento na remoção de ferro acima de cinco vezes para ambas as concentrações iniciais das soluções de ferro avaliadas (2,00 mg.L⁻¹ e 4,00 mg.L⁻¹).

4.1.1.c Equilíbrio de Adsorção

Os diferentes experimentos realizados com o mesocarpo do coco verde, atingidas as condições de equilíbrio permitiram o estabelecimento da isoterma de adsorção apresentada na Figura 14. Observa-se que os resultados experimentais correspondem aproximadamente a representação do modelo de Langmuir. Na Figura 15, representa-se a forma linear do modelo proposto. Aplicando-se os dados experimentais obtidos, pôde-se estimar a capacidade máxima de adsorção para o mesocarpo do coco tratado como sendo igual a 0,62 mg.g⁻¹ e a constante de adsorção de Langmuir assumindo o valor de 0,83 L.g⁻¹.

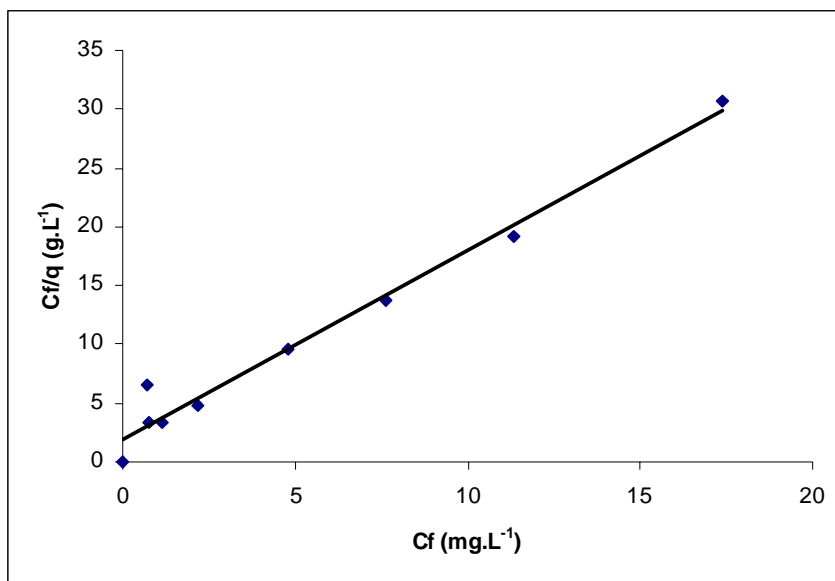


Figura 15- Forma Linearizada do Modelo de Adsorção de Langmuir para o Mesocarpo do Coco Tratado. T=27°C; m_s = 1,00g (♦ experimental ; — modelo)

A capacidade máxima de adsorção obtida através do modelo de Langmuir de 0,62 mg.g⁻¹ apresentou um valor muito próximo da maior capacidade obtida experimentalmente que foi de 0,59 mg.g⁻¹ para adsorção do ferro no mesocarpo do coco tratado, demonstrando, neste caso, que o modelo proposto para a adsorção pôde ser aplicado, fato confirmado por um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9759$.

4.1.2 Adsorção do Ferro na Planta Aquática Baronesa

A planta aquática baronesa é conhecida como um dos melhores adsorventes naturais de metais através de suas raízes. Este aguapé foi estudado, nesta pesquisa, a fim de se avaliar a aplicação das outras partes da planta como adsorvente na remoção do ferro. A folha e o caule foram estudados como adsorventes separadamente. Neste estudo foram obtidas as capacidades de adsorção experimentais para cada adsorvente em operação descontínua para um tempo de contato de sessenta minutos utilizando-se baixas e elevadas concentrações iniciais de ferro.

4.1.2.a Adsorção do Ferro na Folha da Baronesa

Utilizando a folha da baronesa como adsorvente do ferro presente na água, os experimentos mostraram que a quantidade adsorvida foi baixa. A Figura 16 mostra a quantidade adsorvida ao se utilizar baixas concentrações iniciais de ferro. Nela se pode observar que a remoção do ferro somente vai ocorrer a partir de uma concentração inicial de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$. Isto porque para concentrações abaixo deste valor a quantidade de ferro liberada é maior que a adsorvida.

Observando o comportamento da curva apresentada através da Figura 16 se verifica que a concentração final de ferro não apresentou variações significativas com o aumento da concentração inicial. Uma análise mais detalhada permite verificar que para valores abaixo de $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ a liberação de ferro da folha é predominante. Na Figura 16 a linha que parte da origem divide a região onde ocorre a adsorção e liberação do ferro. Acima desta o teor de ferro liberado previamente supera a quantidade adsorvida. Assim, para remoções de quantidades de ferro abaixo de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a folha da baronesa não se mostrou eficiente como adsorvente de ferro da água.

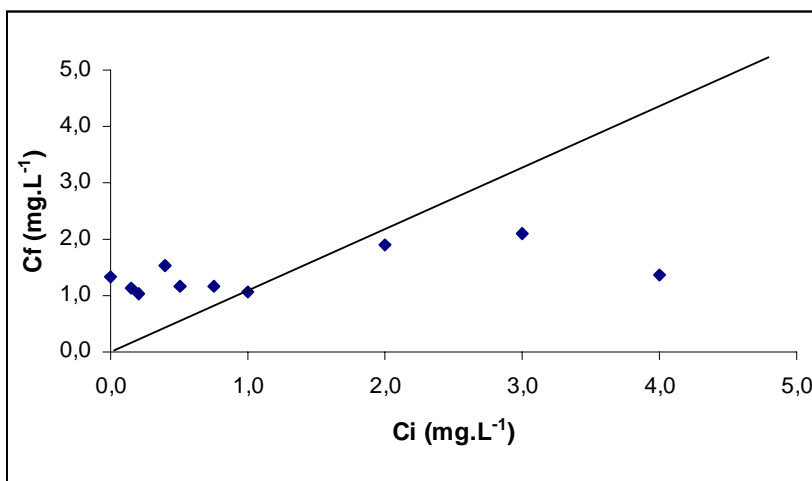


Figura 16 – Variação da concentração de ferro após adsorção da folha da baronesa para baixas concentrações iniciais de ferro (até $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00 \text{ g}$; $T = 27^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

A Figura 17 mostra a quantidade adsorvida de ferro pela folha da baronesa para concentrações iniciais de ferro de $0,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$. A maior quantidade de ferro adsorvida neste experimento foi de $0,07 \text{ mg.g}^{-1}$, que ocorreu para uma concentração inicial de ferro no fluido de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$.

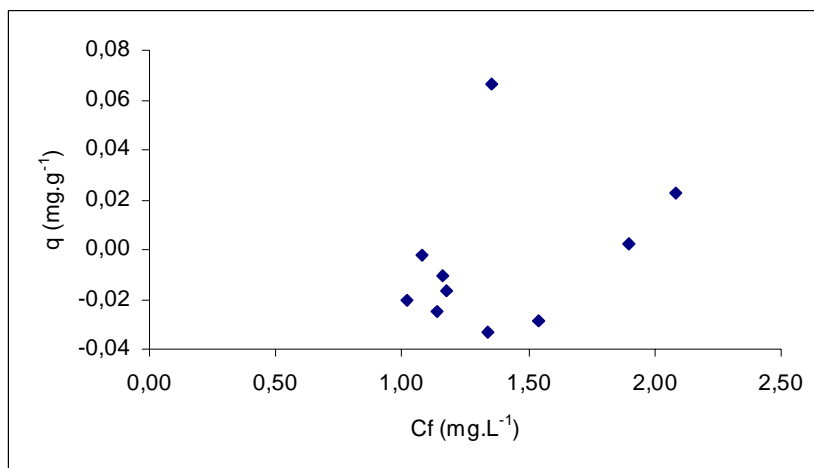


Figura 17 - Capacidade de adsorção da folha da baronesa para baixas concentrações iniciais de ferro (até 4,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00\text{g}$; $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

A Figura 18 mostra que a folha foi capaz de adsorver 0,26 mg.g⁻¹ de ferro presente inicialmente no fluido quando se utilizou soluções com concentrações de ferro mais elevadas (até 40,00 mg.L⁻¹). Em termos de remoção, este valor representa apenas 26,3% de remoção total do metal, o que significa uma baixa capacidade de adsorção. Entretanto, em relação aos valores apresentados ao se utilizar concentrações mais baixas (até 4,00 mg.L⁻¹), foram observados valores maiores para a capacidade de adsorção do metal. Ainda assim, a folha, como adsorvente natural, apresentou aspectos indesejáveis ao transferir ao fluido uma pigmentação esverdeada, mesmo após a lavagem do material durante a preparação do adsorvente, tornando assim impraticável sua utilização para o tratamento de água nestas condições.

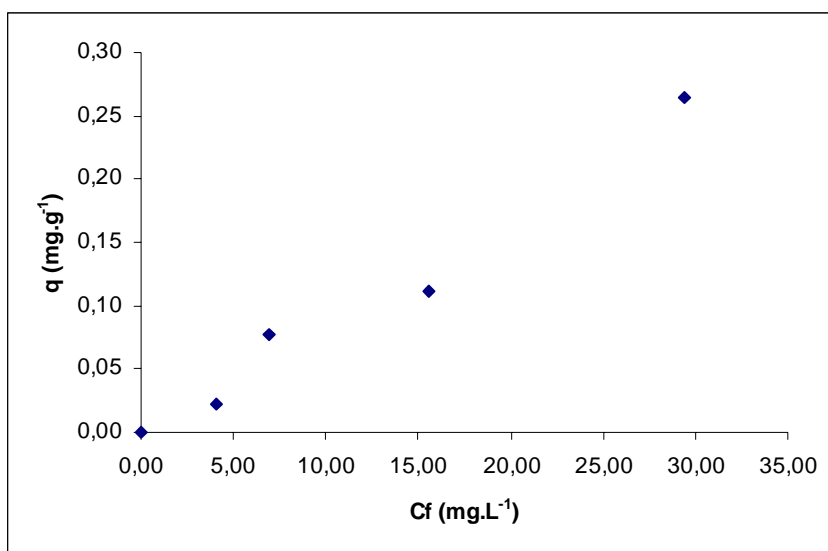


Figura 18 - Capacidade de adsorção da folha da baronesa para elevadas concentrações iniciais de ferro (até $40,00 \text{ mg.L}^{-1}$) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00 \text{ g}$; $T = 27^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

A capacidade de adsorção de metais pela folha da baronesa pode variar bastante de acordo com as características distintas apresentadas pelas plantas decorrentes das condições do meio onde elas se desenvolveram. Sendo assim, experimentos com baronesas realizadas em outras regiões podem apresentar comportamentos distintos.

A baixa capacidade de adsorção da folha para remoção de baixas e altas concentrações de ferro em soluções aquosas, associada ainda ao fato da folha conferir pigmentação ao fluido após o período de contato, tornou inviável a utilização deste material como adsorvente para o tratamento de água contaminada pelo ferro.

4.1.2.b Adsorção do Ferro no Caule da Baronesa

O caule da baronesa foi avaliado como adsorvente do ferro presente na água também em baixas e elevadas concentrações do metal.

Observando a Figura 19 verificam-se as regiões onde ocorrem a adsorção e a liberação do ferro. Através desta pode-se visualizar mais claramente que somente a partir de uma concentração inicial de ferro de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ é que predomina o processo de adsorção do ferro no caule da baronesa.

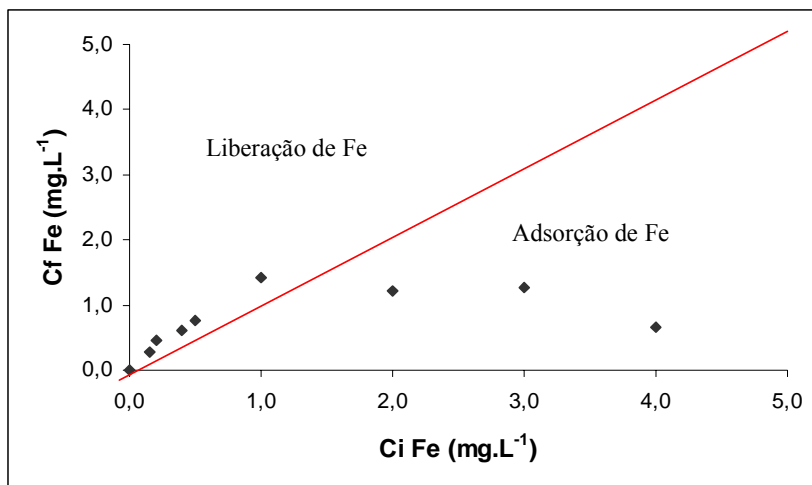


Figura 19 – Variação da concentração de ferro após adsorção no caule da baronesa para baixas concentrações iniciais de ferro (até $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00\text{g}$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

A quantidade de ferro, em baixas concentrações iniciais, adsorvida pelo caule está representada através da Figura 20. Nesse experimento chegou-se a uma maior concentração de ferro no caule de $0,08 \text{ mg.g}^{-1}$. Esse valor representa a adsorção do ferro no caule da baronesa quando o fluido estava com uma concentração inicial de ferro de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$.

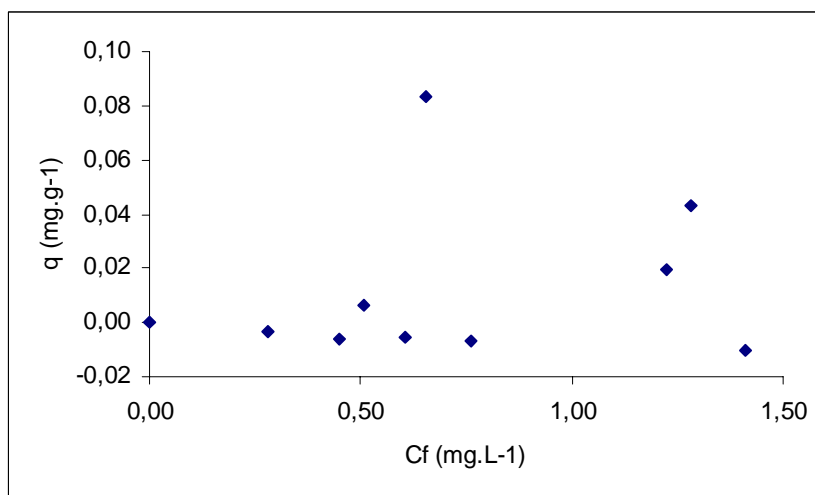


Figura 20 - Capacidade de adsorção do caule da baronesa para baixas concentrações iniciais de ferro (até $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo $m_s = 1,00\text{g}$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

Devido à baixa adsorção obtida, o caule, assim como a folha da baronesa, mostraram-se como adsorventes inadequados para remoções de ferro presente na água em baixas concentrações.

Utilizando o caule da baronesa para remoção de concentrações mais elevadas de ferro, os resultados mostraram que o material mostrou-se mais eficiente. A Figura 21 mostra concentrações finais muito baixas em relação às concentrações iniciais respectivas de ferro, o que representa maior eficiência de adsorção do ferro pelo caule da baronesa.

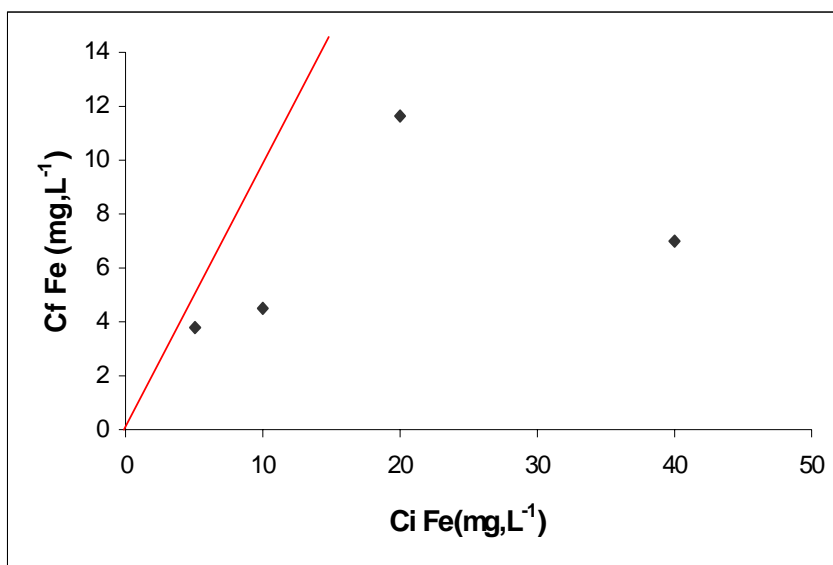


Figura 21 – Variação da concentração de ferro após adsorção da caule da baronesa para elevadas concentrações iniciais de ferro (até 4,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00\text{g}$; $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$.

No experimento utilizando elevadas concentrações de ferro, foi observado um aumento de q em relação à concentração final (C_f) até um ponto de adsorção máximo e depois ocorre uma queda como pode ser observado através da Figura 22. Para remoção de elevadas concentrações de ferro o caule da baronesa apresentou uma maior capacidade de adsorção de $0,82\text{mg.g}^{-1}$, que representa uma remoção de até 82,48% do ferro presente na água. Neste ponto a concentração inicial era de $40,00\text{mg.L}^{-1}$ e a concentração final apresentou um valor de $7,00\text{mg.L}^{-1}$, o que mostra que uma elevada quantidade de ferro foi adsorvida pelo caule da baronesa.

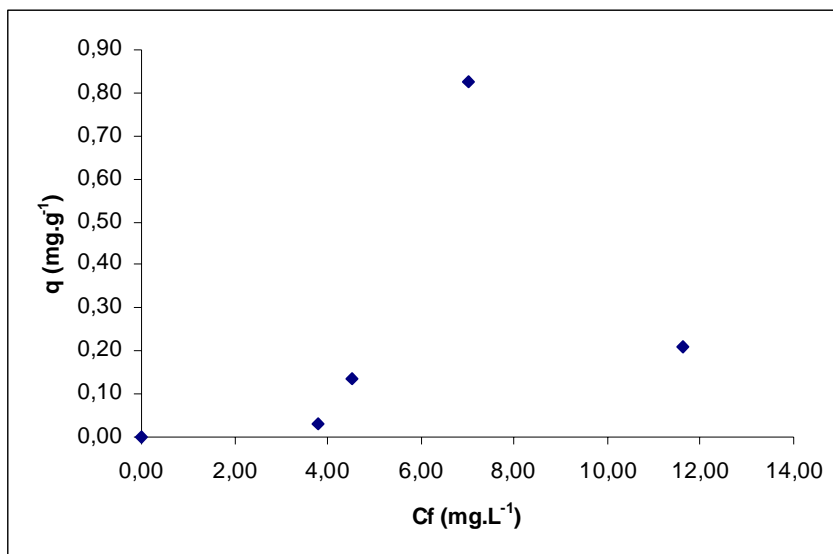


Figura 22- Capacidade de adsorção do caule da baronesa para elevadas concentrações iniciais de ferro (até 40,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00$ g ; $T = 27$ °C ; $pH = 6,0$

O caule da baronesa mostrou-se pouco eficiente para remover baixas concentrações de ferro em operação descontínua, entretanto, como pode ser observada na Figura 22, a adsorção de ferro pelo caule apresentou valores significativos para a remoção de elevadas concentrações de ferro.

Ao contrário da folha da baronesa, o caule não afetou o aspecto cor do líquido após o período de contato com o adsorvente, apresentando soluções límpidas para todos os experimentos realizados com o material.

4.1.3 Adsorção do Ferro no Bagaço de Cana-de-açúcar

O bagaço de cana-de-açúcar foi estudado como adsorvente do ferro presente em uma solução contaminada, inicialmente sem tratamento algum (*in natura*), seguindo apenas o procedimento descrito para os outros materiais. Posteriormente o bagaço de cana-de-açúcar sofreu um tratamento a fim de remover a matéria orgânica agregada e os experimentos foram reconduzidos com o material tratado com uma solução de peróxido de hidrogênio conforme descrito no capítulo 2. Os resultados apresentados a seguir mostram como o tratamento do adsorvente aumentou sua capacidade de adsorção.

4.1.3.a Bagaço de cana-de-açúcar *in natura*

De forma análoga aos experimentos realizados com os outros adsorventes anteriormente descritos, o bagaço de cana foi inicialmente posto em contato por sessenta minutos com soluções contaminadas de ferro de concentrações que variaram de $0,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$. A Figura 23 representa a quantidade de ferro adsorvida experimentalmente pelo bagaço de cana *in natura*.

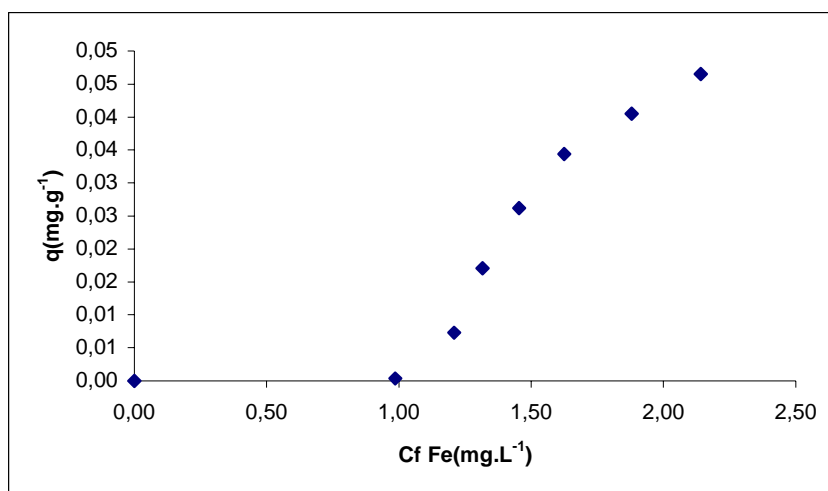


Figura 23 - Capacidade de adsorção do bagaço de cana *in natura* para baixas concentrações iniciais de ferro (até $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00 \text{ g}$; $T = 27^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

Nesta figura pode ser observado que somente a partir de concentração de $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ de ferro é que se obtém pequenas quantidades de ferro removidas e que, para este experimento, a concentração máxima de ferro no adsorvente foi de $0,046 \text{ mg.g}^{-1}$, que ocorreu quando a concentração inicial de ferro no fluido era de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$.

A Figura 24 mostra o decaimento da concentração final de ferro em relação à concentração inicial. Nesta é possível verificar que concentrações abaixo de $1,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a liberação prévia do ferro prevalece sobre a sua adsorção a partir da solução. Assim como pode ser observado nos outros materiais estudados descritos anteriormente, o bagaço de cana *in natura* possui certa quantidade de ferro em sua composição. Isto pôde ser constatado através de ensaios de branco, realizados com água destilada e bagaço de cana.

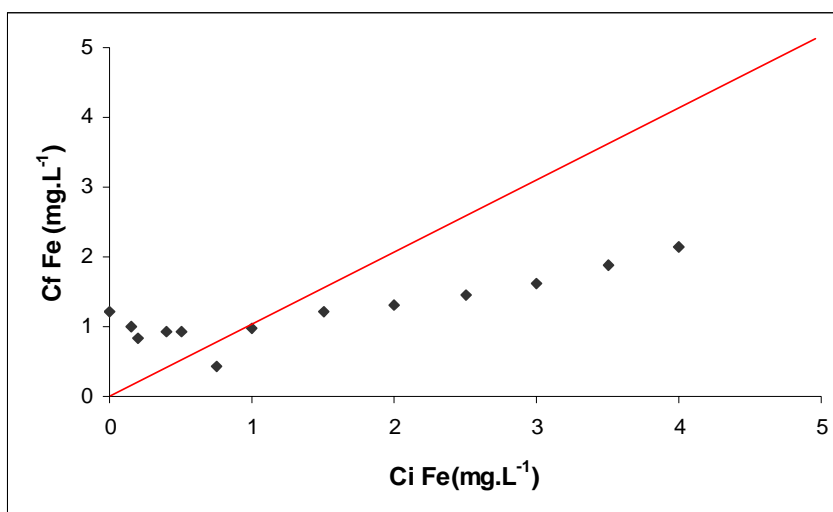


Figura 24 – Variação da concentração de ferro após adsorção bagaço-de-cana *in natura* para baixas concentrações iniciais de ferro (até 4,00 mg.L⁻¹) comum tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00\text{g}$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$.

Para este experimento, o bagaço de cana-de-açúcar *in natura* apresentou uma maior capacidade de adsorção de ferro experimental de $0,04\text{mg.g}^{-1}$ a qual representou uma remoção de 46,5% do ferro inicialmente contido na fase fluida.

A Figura 25 mostra os resultados da adsorção de ferro no bagaço de cana *in natura* posto em contato com soluções mais concentradas de ferro. Através desta se observa que a adsorção de equilíbrio para esse experimento foi bem mais elevada ($q = 0,15\text{ mg g}^{-1}$). Este valor representa a maior remoção de ferro da solução de 33,5% do total de ferro contido na solução inicial de $20,00\text{ mg.L}^{-1}$. A partir desta concentração a quantidade adsorvida vai diminuindo levemente mostrando poucas variações ao se aumentar a concentração inicial de ferro.

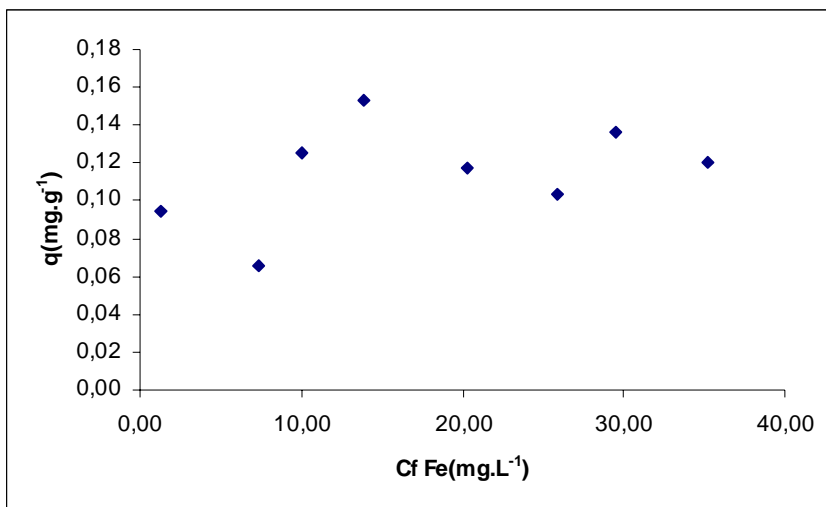


Figura 25 - Capacidade de adsorção do bagaço de cana *in natura* para elevadas concentrações iniciais de ferro (até 40,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00\text{g}$; $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

4.1.3.b Bagaço de cana-de-açúcar tratado

Os resultados experimentais com o bagaço de cana tratado com peróxido de hidrogênio em baixas concentrações são apresentados na Figura 26. Como pode ser observada a quantidade adsorvida no equilíbrio foi de $0,06\text{mg.g}^{-1}$. Este valor corresponde à concentração inicial de $4,00\text{ mg.L}^{-1}$, ou seja, uma remoção de cerca de 59% de ferro. Comparando-se esses resultados com os fornecidos pelo bagaço de cana *in natura*, nas mesmas condições experimentais, pode-se concluir que o tratamento do bagaço de cana com o peróxido de hidrogênio proporcionou um aumento de 40% na capacidade de adsorção de ferro presente na fase fluida.

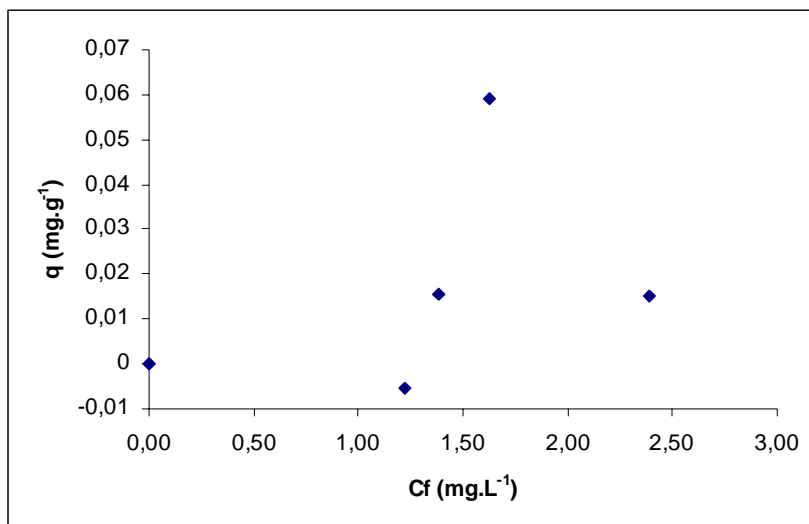


Figura 26 - Capacidade de adsorção do bagaço de cana tratado para baixas concentrações iniciais de ferro (até 4,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00\text{g}$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

Ao se utilizar o bagaço de cana tratado como adsorvente de ferro em elevadas concentrações, os resultados são mais significativos em termos de capacidade de remoção de ferro. A Figura 27 mostra esse efeito do tratamento.

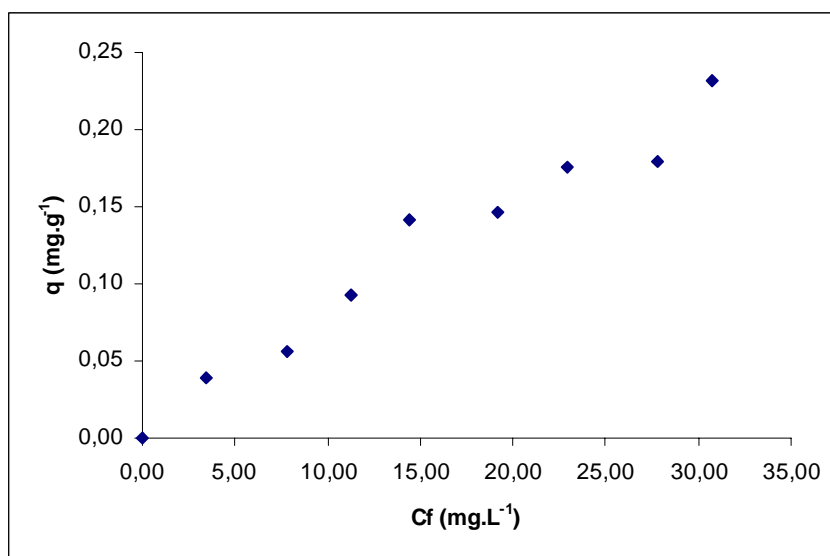


Figura 27 - Capacidade de adsorção do bagaço de cana tratado para elevadas concentrações iniciais de ferro (até 40,00 mg.L⁻¹) com um tempo de contato de sessenta minutos em regime descontínuo. $m_s = 1,00\text{g}$; $T = 27^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

Após o período de contato do bagaço de cana tratado com soluções contendo ferro em concentrações mais altas, a maior quantidade de ferro adsorvida, experimentalmente obtida, foi de $0,23\text{mg.g}^{-1}$. Os resultados mostram que quando se utiliza soluções de concentrações mais elevadas de ferro o adsorvente se mostra mais eficiente.

Neste caso, comparando-se o bagaço de cana *in natura* com o bagaço de cana tratado o valor da quantidade adsorvida aumentou 62,5%, o que valida o tratamento realizado no adsorvente.

Para melhor visualização dos valores de capacidade de adsorção dos materiais estudados em regime descontínuo é apresentado na Tabela 1 o resumo dos experimentos com a quantidade adsorvida de ferro presente em altos e baixos teores para cada 1,0g de massa de sólido adsorvente, em um tempo de contato de 60 minutos, pH das soluções de 6,0 e temperatura de $27\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 1 – Maior Capacidade de adsorção dos diversos materiais adsorventes em contato com soluções de baixos e altos teores de ferro na fase fluida.

Material Adsorvente	$q(\text{mg.g}^{-1})$	$q(\text{mg.g}^{-1})$
	Baixos teores de Fe	Altos teores de Fe
mesocarpo do coco tratado	0,09	0,59
folha da baronesa	0,07	0,26
caule da baronesa	0,08	0,82
bagaço de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	0,04	0,15
bagaço de cana-de-açúcar tratado	0,06	0,23

Dos quatro materiais estudados em batelada, um foi descartado, a folha da baronesa por inferir cor à água tratada. Os outros três foram então selecionados para o estudo em operações contínuas.

4.2 Adsorção do Ferro nos Diferentes Materiais Naturais em Operação Contínua.

Os experimentos em operação contínua de adsorção foram realizados no sistema previamente descrito no Capítulo 3, que trata de materiais e métodos. Curvas de ruptura experimentais mostram os resultados obtidos em fluxo contínuo para os adsorventes caule de baronesa, bagaço da cana-de-açúcar e mesocarpo do coco verde tratado.

As condições operacionais para o funcionamento do adsorvedor contínuo estão descritas e destacadas à medida que os resultados estão sendo apresentados graficamente. Inicialmente utilizou-se como adsorvente o bagaço-de-cana-de-açúcar tratado. Na sequência aplicou-se o caule da baronesa e o mesocarpo do coco verde. Os materiais foram utilizados com a mesma granulometria, ($d_p = 0,59\text{mm}$). O fluido contendo o adsorvato foi mantido a um pH em torno de seis e a uma temperatura operacional de cerca de 27 graus centígrados. Foram avaliadas as capacidades de adsorção dos leitos fixos com os materiais para diferentes velocidades do fluido em um tempo de operação de sessenta minutos para diferentes concentrações das soluções de alimentação de ferro indicadas em cada caso.

4.2.1 Adsorção do Ferro no Bagaço de Cana Tratado em Operação Contínua

Para o experimento utilizando bagaço de cana como adsorvente foram utilizadas vazões de 8,98; 8,26; e 5,26 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para cada uma destas vazões foram avaliadas as remoções de ferro utilizando concentrações iniciais do metal de 4,00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 10,00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 20,00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

O bagaço de cana-de-açúcar tratado foi utilizado como adsorvente inicialmente para adsorção de ferro contido em uma solução de 4,00 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a uma vazão de 5,26 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, cujos resultados estão apresentados na Figura 28. Nesta pode-se observar uma elevação do nível de concentração no fluido efluente, de valores mínimos até um patamar em torno de 0,40 da concentração inicial. A partir de 20 minutos, mantidos neste patamar, sofrendo uma frente de ruptura, a concentração de ferro no fluido começa a aumentar indicando uma trajetória de saturação do adsorvente. A partir de 45 minutos se observa que o fluido recupera sua concentração de alimentação, na saída do leito expandido.

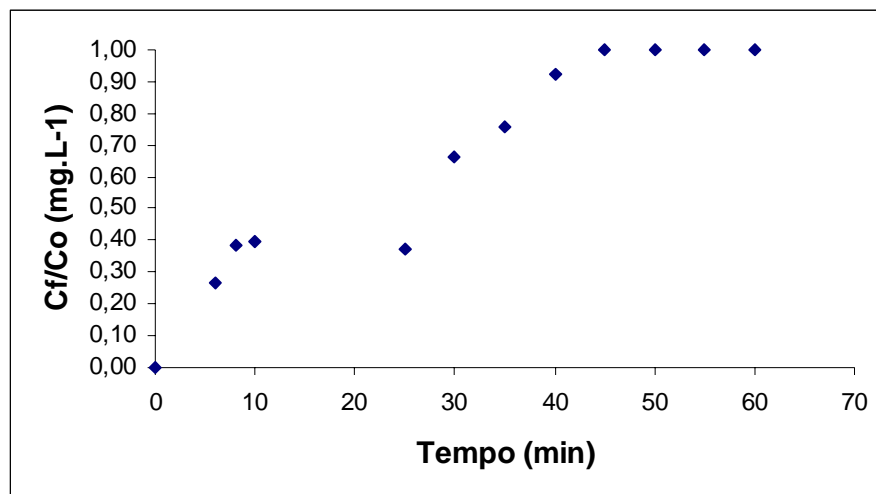


Figura 28 – Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo. $C_0=4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q= 5,26 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s=2,0 \text{ g}$; $\epsilon=0,86$; $T=27^\circ \text{ C}$; $\text{pH}=6,0$

Utilizando o bagaço de cana em contato com solução de ferro para uma vazão do fluido de $8,26 \text{ mL.min}^{-1}$ observa-se, através da Figura 29, que a curva de ruptura começa a crescer desde os primeiros instantes de contato fluido-sólido com adsorvente apresentando sinais de saturação em torno dos 30 minutos de operação.

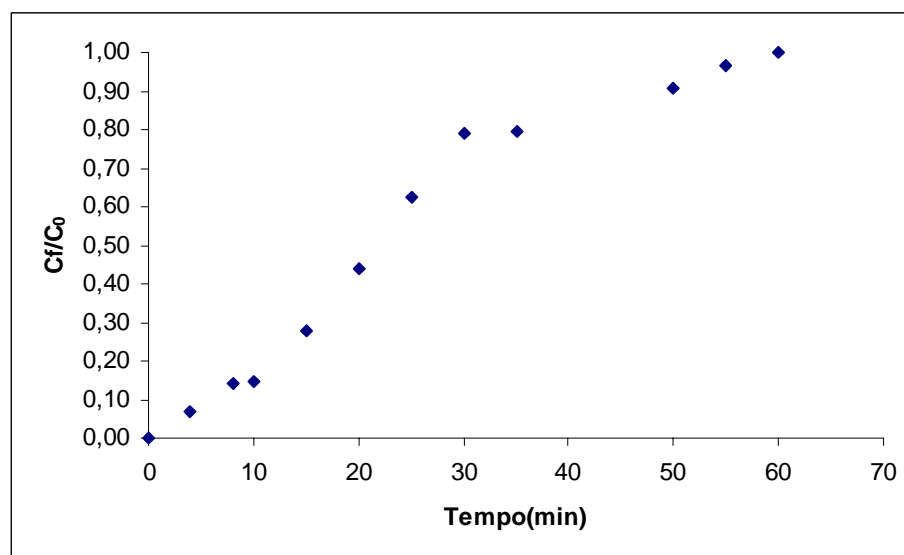


Figura 29– Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo. $C_0=4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q= 8,26 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s=2,0 \text{ g}$; $\epsilon=0,86$; $T=27^\circ \text{ C}$; $\text{pH}=6,0$

A Figura 30 mostra que para uma vazão ainda maior, de $8,98 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, observa-se um menor tempo de saturação do leito por adsorção do ferro, operando-se com alimentação de $4,00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ com o bagaço de cana-de-açúcar. Nessa situação a adsorção do ferro ocorre de forma mais rápida, atingindo níveis elevados de adsorção no leito a partir dos primeiros cinco minutos, indicados por uma tendência rápida de recuperação da concentração de entrada, medida na saída do leito.

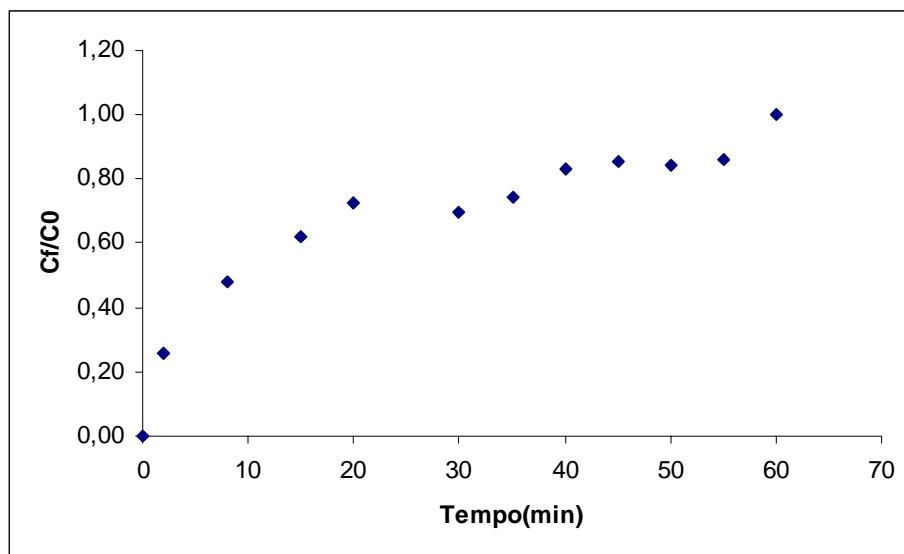


Figura 30– Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo.
 $C_0 = 4,00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $Q = 8,98 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $m_s = 2,0 \text{ g}$; $\epsilon = 0,86$; $T = 27^\circ \text{C}$; $\text{pH} = 6,0$

O comportamento dinâmico do processo adsorptivo, representado por curvas de ruptura tomadas na saída do leito fixo, é destacado para três vazões da fase fluida.

O bagaço de cana-de-açúcar em contato com soluções de ferro a uma concentração de $10,00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ em fluxo contínuo tem seu comportamento expresso nas Figuras 31, 32 e 33. Estas mostram as curvas de ruptura para as vazões do fluido de $5,26 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $8,26 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; e $8,98 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, respectivamente. Através destas curvas se observa que com o aumento da velocidade da fase móvel aumenta-se a velocidade de saturação do leito, diminuindo o tempo de ruptura, com correspondente diminuição no tempo de saturação.

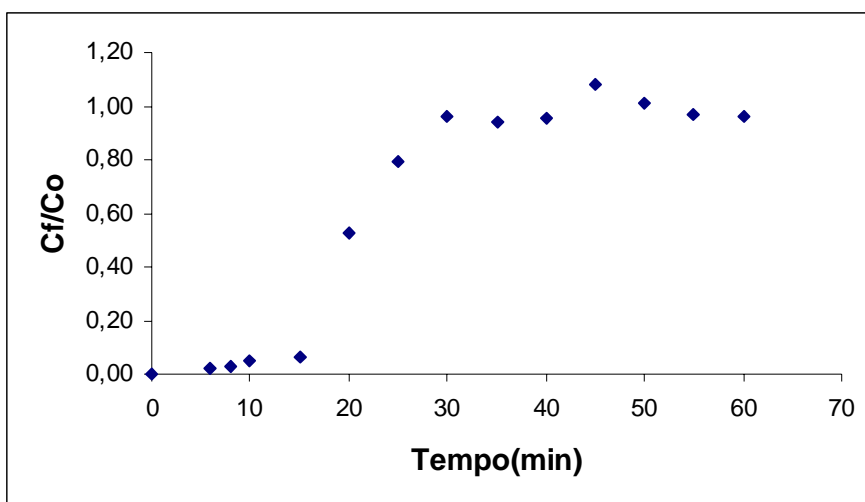


Figura 31 – Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo.
 $C_0=10,00\text{mg.L}^{-1}$ $Q = 5,26\text{mL.min}^{-1}$; $m_s=2,0\text{g}$; $\varepsilon=0,86$; $T=27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$

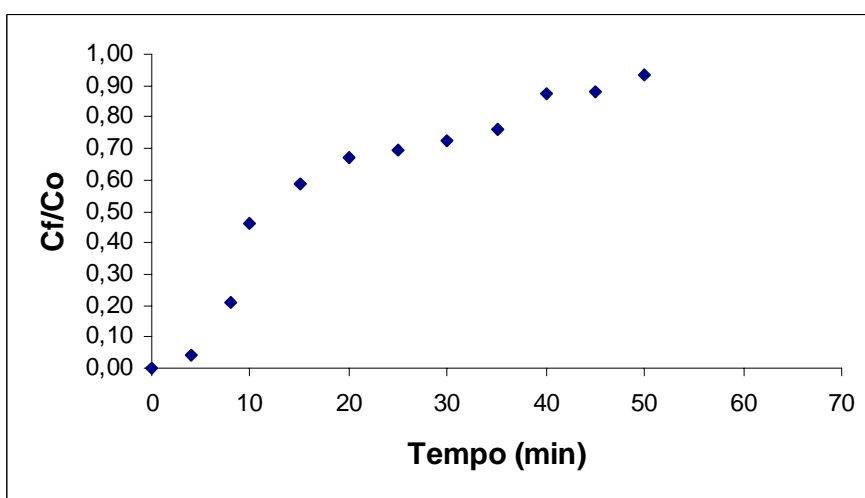


Figura 32 – Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo.
 $C_0=10,00\text{ mg.L}^{-1}$ $Q=8,26\text{mL.min}^{-1}$; $m_s=2,00\text{g}$; $\varepsilon=0,86$; $T=27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$

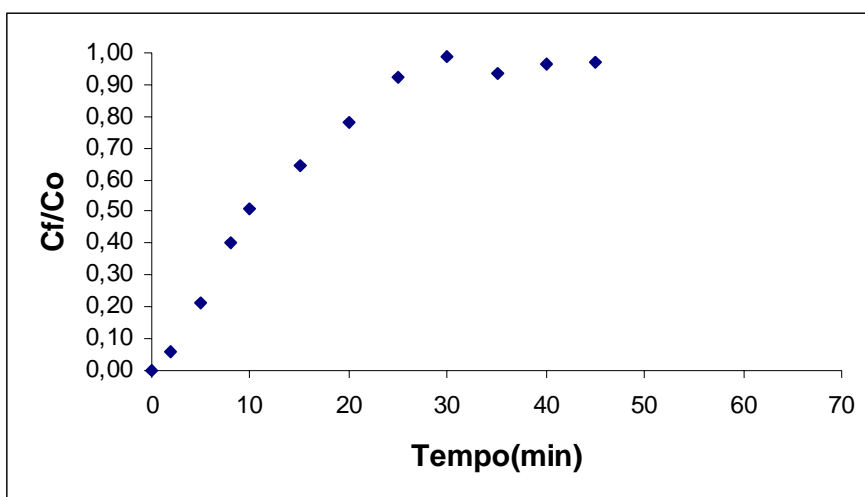


Figura 33 – Adsorção de ferro em bagaço de cana-de-açúcar tratado em fluxo contínuo. $C_0=10,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q= 8,98 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s=2,0\text{g}$; $\varepsilon=0,86$; $T=27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$.

Na Tabela - 2 estão resumidos os resultados operacionais obtidos para os três casos citados, para a adsorção do ferro com bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 2 – Tempos de ruptura e saturação para adsorção Fe/bagaço de cana. $C_0=10,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $\text{pH}=6,0$; $m_s=2,00\text{g}$; $T = 27^\circ\text{C}$.

Vazão (mL.min^{-1})	Tempo de Ruptura (min)	Tempo de Saturação (min)
5,26	18	30
8,26	3	28
8,98	1	25

Os experimentos em reator de leito fixo expandido alimentado com soluções de ferro em concentrações de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$ e $10,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a uma vazão de alimentação de $5,26 \text{ mL.min}^{-1}$ utilizando como adsorvente o bagaço de cana tratado forneceram curvas de ruptura muito semelhantes às curvas modelo para interações sólido-fluido. Assim, os dados experimentais podem permitir ser avaliados, posteriormente, objetivando aplicação do modelo.

4.2.2 Adsorção do Ferro no Caule da Baronesa em Operação Contínua

Os experimentos na coluna de adsorção utilizando o caule da baronesa como adsorvente do ferro forneceram resultados incomuns.

No interior do reator, o caule da baronesa apresentou vários problemas no que tange à distribuição das partículas ao longo do leito. Aglomerações do material foram observadas na base e no topo da coluna de adsorção em pleno funcionamento do sistema, afetando o regime hidrodinâmico e o movimento do fluxo ascendente. Isto pode explicar os resultados experimentais que mostram oscilações na concentração final de ferro, na fase fluida, na saída do adsorvedor.

A Figura 34 mostra o resultado utilizando o caule em contato com uma solução de ferro de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a uma vazão de $8,88 \text{ mL.min}^{-1}$ onde podem ser observadas as oscilações nos valores das concentrações finais de ferro, demonstrando uma incoerência nos resultados analíticos obtidos.

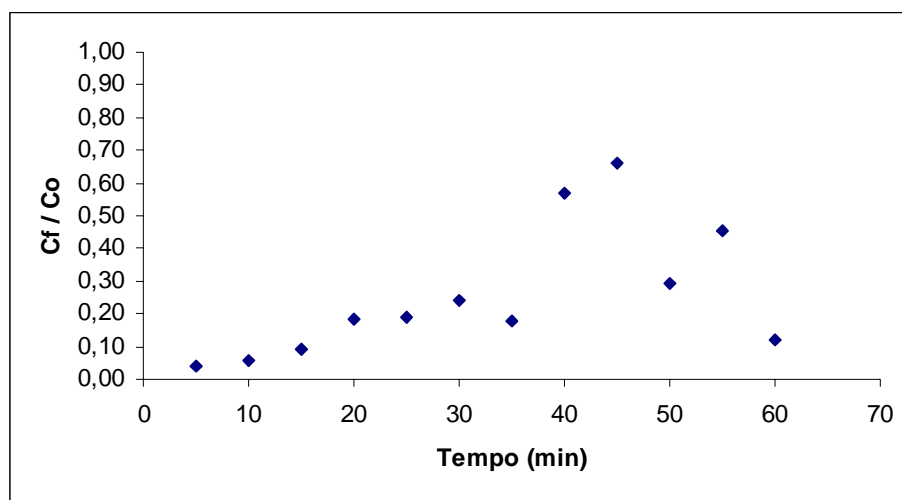


Figura 34 – Adsorção de Ferro no Caule da Baronesa em fluxo contínuo. $C_0=4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q=8,88 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s=2,0\text{g}$; $\varepsilon=0,91$; $T=27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$.

Analisando os resultados através da Figura 35 pode-se observar que à medida que o tempo passa o adsorvente, que deveria estar caminhando para a saturação, apresenta valores na concentração final do fluido que oscilam para mais e para menos incoerentemente.

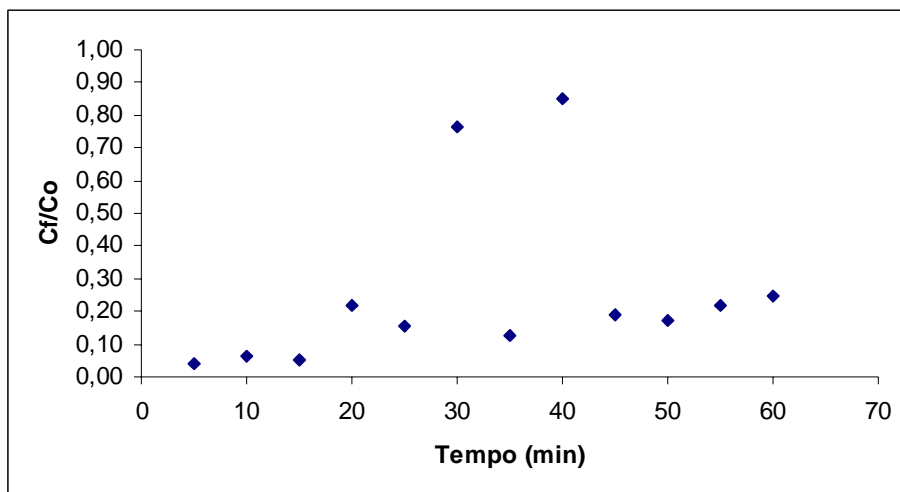


Figura 35 – Adsorção de Ferro no Caule da Baronesa em fluxo contínuo. $C_0=4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q=4,30 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s=2,0\text{g}$; $\varepsilon=0,91$; $T=27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$.

Desta forma, apesar do bom desempenho do caule da baronesa como adsorvente no sistema em batelada, em fluxo contínuo não se observou um comportamento estável que permitisse o avanço dos experimentos em fluxo contínuo sem um estudo mais amplo do sistema.

4.2.3 Adsorção do Ferro no Mesocarpo do Coco Verde em Operação Contínua

Devido aos bons resultados obtidos com o mesocarpo do coco verde no sistema em batelada anteriormente descrito, este material foi selecionado como adsorvente no sistema em fluxo contínuo. As mesmas condições operacionais e do material foram mantidas com exceção do tempo de contato entre a fase móvel e o leito fixo no experimento em que foi necessário o aumento da concentração do adsorvato, descrito adiante.

O mesocarpo do coco verde foi estudado como adsorvente do ferro em um adsorvedor de leito fixo expandido inicialmente a uma vazão de $3,43 \text{ mL.min}^{-1}$ de uma solução contaminada com ferro de $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$. Os resultados experimentais apresentados na Figura 36 mostram que a essa velocidade o material não atingiu a saturação até o tempo de sessenta minutos.

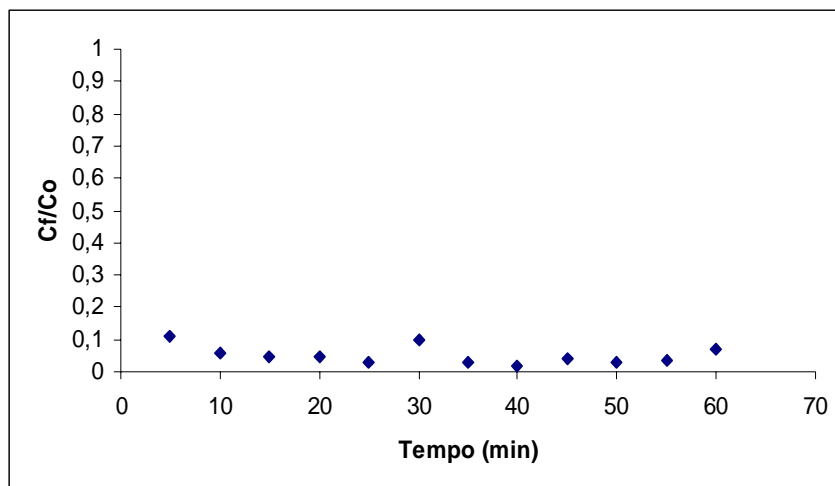


Figura 36 – Adsorção de Ferro no Mesocarpio do Coco em fluxo contínuo.
 $C_0=2,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q=3,46 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s=2,0\text{g}$; $\varepsilon=0,88$; $T=27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$.

Neste caso pode-se verificar que para uma baixa concentração de ferro a uma vazão de fase líquida também baixa o mesocarpio do coco verde não apresentou tendência à saturação indicando que os experimentos fossem elaborados com um aumento na concentração de ferro.

A Figura 37 mostra que para uma concentração de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a uma velocidade de alimentação $7,01 \text{ mL.L}^{-1}$ o adsorvente apresenta saturação completa.

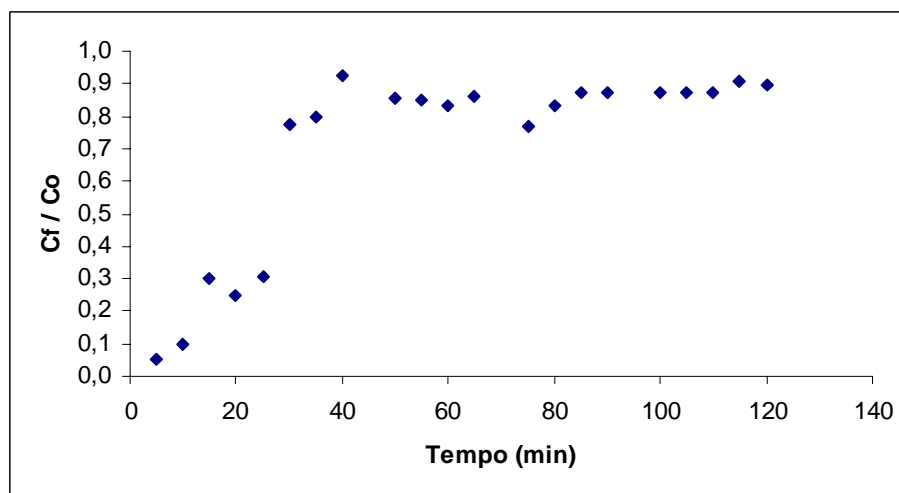


Figura 37 – Adsorção de Ferro no Mesocarpio do Coco em fluxo contínuo.
 $C_0=4,00 \text{ mg.L}^{-1}$; $Q=7,01 \text{ mL.min}^{-1}$; $m_s=2,0\text{g}$; $\varepsilon=0,88$; $T=27^\circ\text{C}$; $\text{pH}=6,0$.

Neste caso, em particular, utilizou-se um tempo de contato de cento e vinte minutos entre o adsorvente e o adsorvato a fim de que equilíbrio fosse atingido e melhor visualizado.

A curva de ruptura representada pela Figura 37 mostra que a saturação do material ocorreu plenamente aos quarenta minutos.

Os resultados obtidos com o mesocarpo do coco verde em banho finito, reforçados pelos fornecidos pelos experimentos em fluxo contínuo, indicaram a utilização do mesocarpo do coco verde como material a ser implantado no filtro. Neste sentido, o mesocarpo do coco verde foi o adsorvente selecionado para modelagem, cuja análise será tratada na seção seguinte.

4.3 Aplicação dos Modelos ao Processo Contínuo de Adsorção do Ferro em Leito Fixo Expandido

Tendo em vista a descrição do comportamento do processo adsorptivo em leito fixo procedeu-se a aplicação do modelo matemático retratando os efeitos adsorptivos e de transferência de massa que ocorrem no processo em análise. O modelo aplicado é comparado aos resultados experimentais colhidos na saída da coluna de leito fixo expressando a evolução da concentração de adsorvato (ferro) na saída do adsorvedor em função do tempo, contendo como adsorvente o mesocarpo do coco verde tratado.

4.3.1 Dinâmica de Colunas de Adsorção

Os sistemas de adsorção são freqüentemente classificados considerando inicialmente o número de transições ou zonas de transferência de massa na resposta dinâmica à uma perturbação na composição de alimentação (RUTHVEN,1984). O tipo de sistema mais simples é o isotérmico composto apenas por um componente a ser adsorvido. Estes sistemas exibem unicamente uma zona de transferência de massa.

Os estudos de dinâmica em colunas de adsorção de leito fixo consideram a resposta de um adsorvedor livre de adsorvato. Respostas a uma perturbação do tipo degrau, conhecida como curva de ruptura (breackthrough) ou pulso são freqüentemente obtidas para descreverem perfis de concentração dentro ou na saída do leito.

Neste trabalho o sistema utilizado é considerado isotérmico e o escoamento da fase fluida móvel admitido é do tipo pistão com os efeitos da dispersão axial ao longo do leito sendo desprezados. Os aspectos cinéticos referem-se à ocorrência de transferência de massa no filme ao redor do sólido adsorvente, ou seja, considera-se o controle do processo por transferência de massa externa à partícula adsorvente.

4.3.2 Aplicação do Modelo Matemático ao Sistema de Adsorção de Ferro em Leito Fixo de Mesocarpo de Coco Verde

O modelo desenvolvido por RICE & DO (1995) (Equação 32) foi aplicado ao sistema em estudo em que a fase móvel é composta por uma solução de ferro a uma concentração de

entrada $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$ sendo a vazão volumétrica de alimentação de $7,01 \text{ mL.min}^{-1}$ e o leito fixo constituído por $2,00\text{g}$ de mesocarpo de coco verde. Recorre-se ao valor do parâmetro K' , constante de equilíbrio de adsorção, obtido a partir do modelo de Langmuir (Equação 4), ajustado aos resultados experimentais em banho finito. Tem-se acesso ao coeficiente de transferência de massa (k_c), segundo a correlação de KUNII & LEVENSPIEL (1969), assim expressa:

$$Sh = 2,0 + 1,8 \text{ Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad (33)$$

na qual Sh , Re e Sc são números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt respectivamente, fornecidos pelas equações:

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D} \quad (34)$$

$$Re = \frac{\rho_L v_L d_p}{\mu_L} \quad (35)$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D} \quad (36)$$

A determinação de k_c está associada à obtenção da difusividade molecular do ferro nas soluções aquosas obtida a partir da Equação 37 de WILKE e CHANG (1955):

$$D = \frac{1,17 \times 10^{-16} (\psi_{H_2O} M_{H_2O}) T}{\mu_{H_2O} V^{0,6}} \quad (37)$$

Em que M é a massa molecular da água, ψ é um parâmetro de associação para o solvente que assume o valor de 2,6 para a água e V o volume molar do ferro. Os parâmetros estimados K'' , e k_c e D assumiram os seguintes valores:

$$K'' = 37,13$$

$$k_c = 6,02 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$$

$$D = 4,68 \times 10^{-9} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

A introdução dos parâmetros do modelo na solução de suas equações permite a simulação do comportamento do adsorvato na saída do leito fixo, segundo a expressão seguinte:

$$C(\tau, \xi) = \left[1 - \int_0^\xi \exp(-\beta) \exp(-\tau) I_0(2\sqrt{\beta\tau}) d\beta \right] C_0 H(\tau) \quad (32)$$

Na qual H e I_0 são respectivamente a função unitária de Heaviside e função de Bessel de ordem zero. A variável de integração β corresponde à variável adimensional de posição no leito fixo.

Tendo como suporte o *software Maple 7* foram obtidas as curvas de ruptura calculadas pelas soluções das equações do modelo (Figura 38). Verifica-se que o perfil da concentração calculado ao introduzir condições e dados praticados em laboratório representa, de forma aproximada, o comportamento experimental das curvas de ruptura. Na Figura 39 modelo e resultados experimentais estão comparados, evidenciando-se os efeitos em operação contínua para o adsorvente mesocarpo do coco verde tratado em contato com soluções de ferro com concentrações de alimentação de $4,00\text{mg.L}^{-1}$.

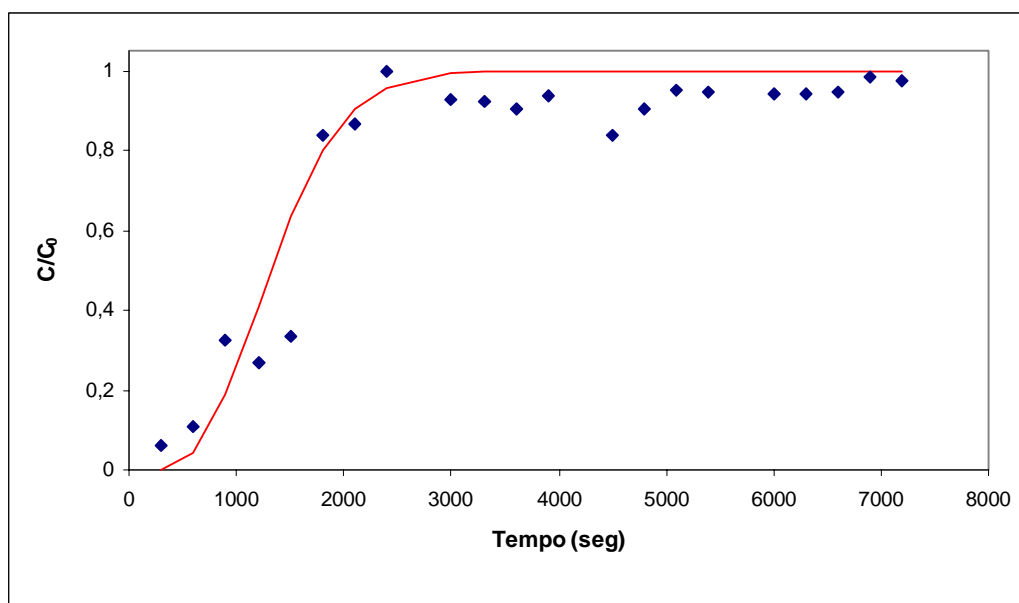


Figura 38 – Curvas de Ruptura Experimental segundo o Modelo. $C_0 = 4,00\text{ mg.L}^{-1}$; $Q = 1,17 \times 10^{-7}\text{ m}^3.\text{s}^{-1}$; $m_s = 4 \times 10^{-3}\text{ Kg.m}^{-3}$; $\varepsilon = 0,88$; $T = 27\text{ }^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 6,0$. Adsorvato: ferro; Adsorvente: mesocarpo do coco verde tratado (\blacklozenge experimental ; — modelo).

A curva apresentada, segundo o modelo adotado, revela o comportamento dinâmico de adsorção do ferro no leito fixo de mesocarpo de coco verde tratado. Efeitos de difusão axial e de difusão intraparticular não estão incluídos, havendo destaque para o controle por transferência de massa externa do fluido para a superfície do adsorvente.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

“O futuro dependerá daquilo que fazemos no presente”

Mohandas Gandhi

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

A caracterização preliminar das águas subterrâneas revelou uma forte presença do metal ferro. Análises das águas de abastecimento de água da grande Recife apresentaram teores acima do máximo permitido pela legislação vigente.

Os estudos em regime descontínuo avaliaram a capacidade de adsorção dos materiais selecionados como adsorventes do ferro presente na água. A partir dos resultados experimentais, pode-se concluir acerca dos adsorventes estudados:

- O mesocarpo do coco verde *in natura* como adsorvente do ferro não apresentou resultados satisfatórios na primeira fase experimental devido à presença do tanino. O tratamento com a albumina promoveu um aumento na remoção de ferro em mais de 80%. A capacidade máxima de adsorção de ferro foi de $0,59 \text{ mg.g}^{-1}$;
- A folha da baronesa apresentou baixa capacidade de adsorção $0,07 \text{ mg.g}^{-1}$, quando posta em contato com soluções com baixas concentrações (até $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$) de ferro e de $0,26 \text{ mg.g}^{-1}$ para altas concentrações (até $40,00 \text{ mg.L}^{-1}$). Além disso, a folha da baronesa transferiu pigmentação ao seio do líquido, após a adsorção, afetando a qualidade da água, tornando, portanto, inviável a sua utilização nos experimentos subsequentes;
- O caule da baronesa mostrou-se pouco eficiente como adsorvente para remover baixas concentrações de ferro. A concentração máxima obtida no sólido foi de $0,26 \text{ mg.g}^{-1}$ enquanto que para remoção de elevadas concentrações de ferro o caule apresentou melhor eficiência, com uma capacidade de adsorção de ferro de $0,82 \text{ mg.g}^{-1}$. Sendo assim, o caule foi selecionado junto o mesocarpo do coco e o bagaço de cana para estudos em fluxo contínuo de leito fixo;.

- A avaliação do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente demonstrou que o tratamento com peróxido de hidrogênio aumentou a sua capacidade de adsorção de $0,15 \text{ mg.g}^{-1}$ para $0,23 \text{ mg.g}^{-1}$;
- O modelo de Langmuir foi aplicado ao mesocarpo do coco tratado, sendo estimados os parâmetros capacidade máxima de adsorção q_m em $0,62 \text{ mg.g}^{-1}$ e constante de Langmuir K' em $0,83 \text{ L.mg}^{-1}$.

As operações no sistema contínuo de leito fixo utilizaram o caule da baronesa, o bagaço de cana e o mesocarpo do coco tratado. Os resultados experimentais permitem as seguintes conclusões:

- A adsorção de ferro em solução de concentração inicial de C_0 de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$ a uma vazão de carga de $5,26 \text{ mL.min}^{-1}$ com bagaço de cana-de-açúcar apresentou um tempo de ruptura de 18 min e a saturação do adsorvente ocorreu aos 30min. Para uma vazão de $8,98 \text{ mL.min}^{-1}$ de ponto de ruptura foi praticamente instantâneo (1 min) e a saturação do leito foi atingida aos 30 min;
- As curvas de concentração de ferro em função do tempo obtidas com o uso do caule da baronesa apresentaram pontos de concentração muito oscilantes devido aos problemas operacionais observados, como a aglomeração de partículas no interior do reator. As curvas resultantes não revelaram conclusões sobre tempo de ruptura e o leito não atingiu a saturação no tempo selecionado;
- O mesocarpo do coco tratado em leito fixo a uma vazão de alimentação de $7,01 \text{ mL.min}^{-1}$ de uma solução de ferro de $4,00 \text{ mg.L}^{-1}$ apresentou um tempo de ruptura de 18 min e a saturação do leito ocorreu plenamente aos 40 min. A porosidade do leito foi de 0,88 e o coeficiente de transferência de massa foi estimado em $6,02 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$;
- O estudo de modelagem da adsorção de ferro em leito fixo de mesocarpo de coco tratado revelou que o modelo proposto de transferência de massa externa pôde ser adotado adequadamente. O comportamento dinâmico apresentado permite concluir que os resultados experimentais podem ser ajustados satisfatoriamente pelo modelo proposto.

5.2 Perspectivas

Estudos adicionais, como perspectivas de extensão, do presente trabalho visando a obtenção de um sistema de adsorção de leito fixo mais realista sugerem-se as seguintes propostas:

- Considerar os outros efeitos de transferência de massa quantificando as resistências à difusão intraparticular e à dispersão axial ao longo do leito fixo;
- Estudar os efeitos do pH e da temperatura da fase fluida na interação adsorvente/adsorvato nos sistemas em batelada e em fluxo contínuo de leito fixo;
- Avaliar a viabilidade da reutilização dos materiais adsorventes estudados propondo uma metodologia para recuperação dos adsorventes e do metal adsorvido;
- Aplicar o modelo proposto aos resultados experimentais obtidos para o adsorvedor de leito fixo com o bagaço de cana-de-açúcar.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-HALIM, S. H.; SHEHATA, A. M. A.; EL-SHAHAT, M. F. Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials. *Water Research*, 2003.
- ABREU, C.A.M.; LIMA FILHO, N. Adsorção. Publ. Departamento de Engenharia Química da UFPE, 1999.
- APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th edition. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 1995.
- AZIZ, H. A.; OTHMAN, N. ; YUSUFF, M. S. ; BASRI, D. R. H.; ASHAARI, F. A.; ADLAN, N. M.; OTHMAN, F.; JOHARI, M.; PERWIRA, M. Removal of copper from water using limestone filtration technique, determination of mechanism of removal. *Environment International* 26, p. 395 – 399, 2001.
- BABEL, S.; KURNIAWAM, T. A. Cr (VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. *Chemosphere*, 2002.
- BROWN, P. A.; BROWN, J. M.; ALLEN, S. J. The application of kudzu as a medium for the adsorption of heavy metals from dilute aqueous wastestreams. *Bioresource Technology*, 1999.
- CAMARA, M. C. Águas Subterrâneas – Sistemas de distribuição de águas – Ferro e Manganês. Consulta realizada no endereço: www.bosquedojambeiro.com.br em 21/01/2003.
- CHIGBO, F. E.; SMITH, R. W.; SHORE, F. L. Uptake of arsenic, cadmium, lead and mercury from polluted waters by the water hyacinth *Eichornia crassipes*. Department of Chemistry, Jackson State University, Jackson, Mississippi, USA, 1982.

- COSSICH, E. S. ; SILVA, E.; TAVARES, C.R. G.; CARDOZO FILHO, L.; RAVAGNANI, T. M. K. Modelagem da bioadsorção de cromo pela alga marinha *sargassum SP* em coluna de leito fixo. Anais do III Encontro Brasileiro sobre Adsorção. p. 231 – 240, Recife, 2000.
- COSTA, C. A; SCHNEIDER, I. A.; RUBIO, J. Plantas aquáticas secas: uma alternativa para remoção de metais pesados de efluentes industriais. Engenharia sanitária e ambiental, v. 5, p.19-24, 2000.
- DANTAS, T. N. de C.; DANTAS NETO, A A.; MOURA, M. C. P.; TELEMACO, E. de P.. Remoção de cromo por adsorção utilizando quitosana impregnada com microemulsão. Anais do III Encontro Nacional sobre Adsorção. p. 241 – 250, 2000.
- DEL RIO, J. A. G.; MORANDO, P. J.; CICERONE, D. S. Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of retention of Cd, Zn, and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments. Journal of Environmental Management. 2004.
- DIAS, V. Biomassa é usada para tratar efluentes industriais e radioativos. USP Notícias. Boletim nº 1480. São Paulo. 06/09/2004.
- DIMITRAKOS, G.; NIEVA, J. M.; VAYENAS, D. V.; LIBERATOS, G. Removal of iron from potable water using a trickling filter. Water Research. v. 31, p. 991- 996, 1997.
- EMATER, Coco. Associação de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Rondônia. <http://www.emater-rondonia.com.br/Coco.htm> , consultado em 13/02/2005.
- GOUZINIS, A.; KOSMIDIS, D.; VAYENAS, V.; LYBERATOS, G. Removal of Mn and simultaneous removal of NH₃, Fe and Mn from potable water using a trickling filter. Water Research. v. 32, p.2442-2450, 1998.
- GUIDELINES FOR DRINKING-WATER QUALITY, 2nd ed. Vol 1. Recommendations. Geneva, World Health Organization, p. 48 – 49, 1993.
- GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of lead chromium from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industrial waste. Journal of Colloid and Interface Science. 2003.

- GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industrial waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. Separation and Purification Technology, 1999.
- GUPTA, V. K.; JAIN, C. K.; ALI, I.; CHANDRA, S.; AGARWAL, S. Removal of lindane and malathion from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industrial waste. Water Research, 2001.
- HAFEZ, M. B.; RAMADAN, Y. S. Treatment of radioactive and industrial liquid wastes by *Eichornia crassipes*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. V. 252, n. 3, p.537-540, 2002.
- INBARAJ, B. S.; SULOCHANA, N. Carbonised jackfruit peel as an adsorbent for the removal of Cd(II) from aqueous solution. Department of Chemistry, National Institute of Technology, Deemed University, Tiruchirappalli 620015, Índia, 2003.
- KADIRVELU, K.; KAVIPRIYA, M.; KARTHIKA, C.; RADHIKA, M.; VENNILAMINI, N.; PATTABHI, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. Biores. Tech. v.87, p. 129 – 132, 2003.
- KIM, D. W.; CHA, D. K.; WANG, J.; HUANG, C. P. Heavy metal removal by activated sludge: influence of *Nocardia amarae*. Chemosphere 46, p. 137-142, 2002.
- KORNGOLD, E. Iron removal from tap water by a cation exchanger. Desalination 94, p. 243-249, 1994.
- KUNII, D. & LEVENSPIEL, O. Fluidization Engineering, John Wiley Editions, 2º Edition, 1989.
- LEAL, C. A. A. Avaliação da remoção de cor de efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco verde. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE, Recife, 2003.

- LIN, S. H.; JUANG, R. S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials B92*, p.315-326, 2002.
- LINSLEY, R. K.; FRANZINI, J. B. *Engenharia de Recursos Hídricos*. Ed. McGraw – Hill, 1978.
- MEUNIER, N.; LAROULANDIE, J.; BLAIS, J. F.; TYAGI, R. D. Cocoa shelles for heavy removal form acidic solutions. *Bioresource Technology*, 2003.
- MATOS, M. G. N.; Remoção de cromo de efluentes industriais por interação com algas. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE. 77 p.,1998.
- NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Comparison for heavy metals (Cr (III), Cu(II), Zn(II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry*, 2004.
- NATIONAL GEOGRAPHIC, Nº 29 , setembro, 2002.
- PAGNANELLI, F.; MAINELLI, S.; VEGLIO, F. TORO, L. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. *Chemical Engineering Science*, 2003.
- PERES, S. Gás do bagaço de cana: Um combustível substituto do gás natural. *Anais do XV SNPTTEE – Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica*, Foz do Iguaçu, 1999.
- PFEIFFER, W. C.; FISZMAN, M.; MALM, O.; AZCUE, M. Heavy metal pollution in the Paraiba do Sul river, Brazil. *The science of total environment*, 1986.
- PINTO, G. A. S.; LEITE, S. G. F.; CUNHA, C. D.; MESQUITA, L. M. S. Aplicação de microorganismos no tratamento de resíduos: a remoção de metais pesados de efluentes líquidos. *Methodus - Revista Científica Cultural da Universidade Estácio de Sá*, 2001.

- RICE, R. G.; DO, D. D. Applied Mathematics and Modelling for Chemical Engineers. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos, USA, p. 10-13 e p. 444-449, 1994.
- ROBERT & TREYBAL. Mass Transfer Operations. , 2ª edição, p.491, 1955.
- ROSA, M. F.; BEZERRA, F. C.; CORREIA, D.; SANTOS, F. J. S.; ABREU, F. A. P.; FURTADO, A. A. L.; BRIGIDO, A. K. L.; NOROES, E. R. V. Utilização da casca de coco como substrato agrícola. EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Fortaleza, 2002.
- RUTHVEN, M. D.; Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos, USA, p.220-244, 1984.
- SAG, Y.; AKSU, U. A. Z.; KUTSAL, T. A comparative study for the simultaneous biosorption of Cr(VI) and Fe(III) on *C. vulgaris* and *R. arrhizus*: application of the competitive adsorption models. Process Biochemistry, 1998.
- SCHNEIDER, I. A. H., RUBIO, J., MISRA, M. AND SMITH, R. W. *Eichhornia crassipes* as biosorbent for heavy metal ions, Minerals Engineering, v. 8, n. 9, p. 979-988, 1995.
- SCHNEIDER, I.A.H., SMITH, R.W., RUBIO, J. Effect of some mining chemicals on biosorption of Cu II by the non living biomass of the freshwater macrophyte *potamogeton lucens*. Minerals Engineering, v.12, p.255–260, 1999.
- SMÍSEK, M.; CERNÝ, S. Active Carbon – manufacture, properties and applications. Elsevier, Amsterdam, 1967.
- SMITH, J. M. Chemical Engineering Kinetics. 3ª edição McGraw-Hill, 1981.
- TRAVIESO, L.; PELLÓN, A.; BENÍTEZ, F.; SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; O’FARRILL, N.; WEILAND. BIOALGA reactor: preliminary studies for heavy metals removal. Biochemical Engineering Journal 12, p.87-91, 2002.
- WILKE, C. R.; CHANG, P. AIChE journal, v.1, p.264-270, 1955.

ZIMBRES, E. Meio Ambiente. Pesquisa realizada através da internet no endereço: www.meioambiente.pro.br em 20/03/2003.

ANEXOS**ANEXO I**

Neste anexo encontram-se as Tabelas A1, A2 e A3 que referem-se respectivamente ao teor de metais pesados máximo permitido pelos órgãos indicados, os valores de metais encontrados nos poços situados no campus da UFPE e o teor desses metais encontrados nas águas de abastecimento público da região metropolitana do Recife-PE.

Tabela A1 - TEOR MÁXIMO PERMITIDO DE METAIS EM ÁGUA POTÁVEL

METAIS	VPM* (mg/L)
Fe	0,3
Cu	2,0
Co	0,2**
Zn	5,0
Mn	0,1
Cr	0,05
Cd	0,005

Fonte: Ministério da Saúde – Brasil. Portaria Nº 1469 publicada em outubro de 2001

* VPM – Valores Máximos Permitidos

** valor estabelecido pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) - DOU 30/07/1986.

Tabela A2 - METAIS PRESENTES EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA UFPE

POÇOS	METAIS (mg/L)						
UFPE	Fe	Cu	Co	Zn	Cd	Mn	Cr
HC	1,04	0,03	0,03	0,07	0,01	0,08	0,04
CCEN	0,68	0,11	0,04	0,35	0,01	0,21	0,02
CTG 1	2,20	0,04	0,03	0,02	0,01	0,15	ND
CTG 2	3,40	0,03	0,02	0,01	ND	0,19	ND

ND – valor não detectado

Análises realizadas em janeiro de 2003 das águas subterrâneas dos poços localizados no campus da UFPE.

Método de Análise: Espectrofotometria de Absorção Atômica.

Tabela A3 - METAIS PRESENTES EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO

CIDADE	BAIRRO	METAIS (mg/L)						
		Fe	Cu	Co	Zn	Cd	Mn	Cr
RECIFE	GRAÇAS	0,44	ND	0,01	0,05	ND	0,03	0,05
	CIDADE UNIVERSITÁRIA	0,32	0,01	ND	0,03	0,02	0,02	0,05
	TORRÕES	0,33	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
OLINDA	JARDIM ATLÂNTICO	0,31	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	ND
	BAIRRO NOVO	0,54	0,01	ND	0,03	ND	0,01	0,01
JABOATÃO	PIEDADE	0,40	0,02	ND	0,01	0,01	0,01	0,02
PAULISTA	JANGA	0,33	0,04	0,01	0,02	ND	0,01	ND

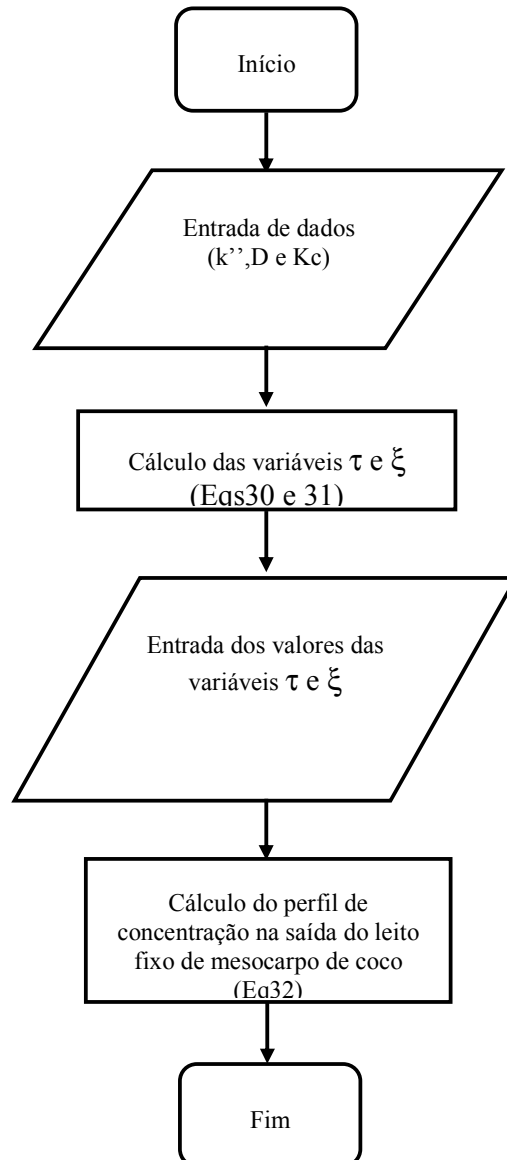
Análises de Metais de Águas fornecidas pela COMPESA nos diversos Bairros das Cidades de Recife, Olinda e Região Metropolitana do Recife realizadas em fevereiro de 2003.

Método de Análise : Espectrofotometria de Absorção Atômica.

ND – Valor não detectado.

ANEXO II

O presente anexo contém o algoritmo que representa procedimento efetuado na aplicação do modelo matemático para o mesocarpo do coco verde utilizando os parâmetros calculados indicados. Os dados experimentais foram importados e o software empregado na resolução das equações foi o programa *Maple 9.5*[®] da *Waterloo Maple Inc.*



APÊNDICE

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Trabalho Completo em Revista

CARVALHO, Marilda Nascimento; SANTANA, CALADO, Silvana, ABREU, César A M; SILVA, Valdinete Lins da; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves da. Remoção do ferro da água potável da grande recife por adsorção em materiais naturais: Fase II – Avaliação comparativa da baronesa com o bagaço de cana-de-açúcar. Revista Química Industrial, n. 722, p. 24 a 25. 2005.

Trabalhos Completos em Congressos

CARVALHO, Marilda Nascimento; SANTANA, Débora Conceição Assis de; ABREU, César A M; SILVA, Valdinete Lins da; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves da. Remoção do ferro da água potável da grande Recife por adsorção em materiais naturais: Fase II - Avaliação comparativa da baronesa com o bagaço de cana-de-açúcar. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2005, Campo Grande. Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005. (APROVADO)

CARVALHO, Marilda N; SANTANA, Débora Conceição Assis de; ABREU, César A M; SILVA, Valdinete Lins da; BENACHOUR, Mohand; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves da. Aplicações de materiais naturais como adsorventes na remoção de ferro da água. In V ENCONTRO NORTE/NORDESTE DE CATÁLISE, 2004; Recife. Anais do V Encontro Norte/Nordeste de Catálise. 2004.

SANTANA, Débora Conceição Assis de; CARVALHO, Marilda Nascimento; ABREU, César A M; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves da. Avaliação de materiais naturais para a remoção de ferro da água. In: IV SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 2004, Porto Alegre. Anais do IV Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. 2004.

CARVALHO, Marilda N; SANTANA, Débora Conceição Assis de; ABREU, César A M; SILVA, Valdinete Lins da; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves da. Remoção do ferro da água potável na grande Recife por adsorção em materiais naturais: Fase 1 - Mesocarpo do coco verde com água sintética. In: XI SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2004, Natal. Anais do XI Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2004.

Resumos em Congressos

CARVALHO, Marilda N; SANTANA, Débora Conceição Assis de, ABREU, César A M; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves da. Aplicações de materiais naturais como adsorventes na remoção de ferro da água. In: 44o CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2004, Fortaleza. Anais do 44o CBQ. 2004.

SANTANA, Débora Conceição Assis de; CARVALHO, Marilda N; ABREU, César A M; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves da. Avaliação do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente de ferro em água. In: 44o CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2004, Fortaleza. Anais do 44o CBQ. 2004.

CARVALHO, Marilda N; ABREU, César A M; MOTTA SOBRINHO, Maurício Alves da. Avaliação da contaminação da água da grande Recife por metais pesados. In: 43o CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 2003, Ouro Preto. Anais do 43o CBQ. 2003. v. 1, p. 108-108.