



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AMBIENTAL

AVALIAÇÃO DO USO DO MESOCARPO DE “COCO VERDE” COMO
ADSORVENTE DE ÍONS COBRE (Cu²⁺) PRESENTE EM ÁGUAS
RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS

ÉRICA BENTO SARMENTO

CAMPINA GRANDE – PB

2017

ÉRICA BENTO SARMENTO

**AVALIAÇÃO DO USO DO MESOCARPO DE “COCO VERDE” COMO
ADSORVENTE DE ÍONS COBRE (Cu²⁺) PRESENTE EM ÁGUAS
RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental, na linha de pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.

Orientador: Dr. Fernando Fernandes Vieira

CAMPINA GRANDE – PB

2017

É expressamente proibida a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano da dissertação.

S246a Sarmiento, Érica Bento.

Avaliação do uso do mesocarpo de "coco verde" como adsorvente de íons cobre (cu 2+) presente em águas residuárias industriais [manuscrito] / Érica Bento Sarmiento. - 2017.
64 p. : il. color.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Departamento de Ciência e Tecnologia Ambiental".

1. Planejamento fatorial. 2. Secagem. 3. Biossorvente. 4. Metais pesados. 5. Resíduos sólidos. I. Título.

21. ed. CDD 363.7

ÉRICA RENTTI SARMENTO

**AVALIAÇÃO DO USO DO MESOCARPO DE "COCO VERDE" COMO
ADSORVENTE DE ÍONS COBRE (Cu^{2+}) PRESENTE EM ÁGUAS
RESIDUÁRIAS INDUSTRIAIS**

Trabalho de Dissertação apresentado ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em
cumprimento às exigências para obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia
Ambiental.

BANCA EXAMINADORA



Dr. Fernando Fernandes Vieira

(Orientador)



Dra. Andrea Maria Brandão Mendes de Oliveira

(Examinador Externo - UFCG)



Dr. Rodrigo José de Oliveira

(Examinador Interno)

CAMPINA GRANDE - PB

2017

RESUMO

Um dos poluentes mais preocupantes e frequentes são os metais pesados, altamente tóxicos e nocivos, inviabilizam a utilização de águas, como alternativa, várias técnicas de tratamento têm sido propostas para remoção de metais em águas. O processo de adsorção além de apresentar uma alta eficiência na remoção de metais, ainda apresenta como vantagem a facilidade de operação e a possibilidade de utilização e aproveitamento integral de culturas, subprodutos/resíduos que são considerados lixo por boa parte da sociedade e que na maioria das vezes só empilham em lixões e comprometem a vida útil de aterros. Este trabalho teve como objetivo a Produção de um pó obtido a partir da secagem do mesocarpo do “coco verde” e avaliar a sua utilização como adsorvente de íons cobre (Cu^{2+}) em efluentes industriais. Para o levantamento dos dados cinéticos necessários no estudo da secagem, usou-se estufa de renovação de ar com velocidade do fluxo de ar de $1,0 \text{ m.s}^{-1}$ com temperatura a $70 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. O modelo cinético que apresentou melhor ajuste no processo de secagem foi o de Page Modificado ($R^2 = 0,9998$). A quantidade de Cu^{2+} adsorvida no processo de adsorção utilizando o pó do mesocarpo apresentou resultados mais satisfatórios com remoção na faixa de 99% para os ensaios com material ativado. Entre as isotermas ajustadas aos dados experimentais, os coeficientes de correlação indicam que o modelo de Langmuir ($> 0,99$), é o que melhor se ajusta na adsorção de Cu^{2+} , caracterizando que a adsorção ocorre em monocamada. Pode-se concluir que o pó de mesocarpo de ‘coco verde’ nas condições ‘in natura’ e ativado mostrou-se ser um adsorvente atrativo, e de grande potencial adsorativo, tornando - o um bioadsorvente ideal para processo de adsorção de Cu^{2+} .

Palavras-chave: Planejamento fatorial. Secagem. Bioadsorvente. Remoção.

ABSTRACT

One of the most worrisome and frequent pollutants is heavy metals, which are highly toxic and harmful, making water unfeasible; alternatively, various treatment techniques have been proposed for their removal of metals in water. The adsorption process, besides having a high efficiency in their removal of metals, still has as an advantage the ease of operation and the possibility of use and integral use of crops, by-products / wastes that are considered trash by a good part of society and that in the majority of times they only pile up in dumps and compromise the life of landfills. This work aimed at the production of a powder obtained from the drying of the mesocarp of the "greencoconut" and to evaluate its use as adsorbent of copper ions (Cu^{2+}) in industrial effluents. For the study of the kinetic data required in the drying study, an air refurbishment oven with air flow velocity of $1.0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ was used, with a temperature of $70 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. The kinetic model that presented the best adjustment in the drying process was Page Modified ($R^2 = 0.9999$). The amount of Cu^{2+} adsorbed in the adsorption process using the mesocarp powder presented more satisfactory results with removal in the 99% range for the tests with activated material. Among the isotherms adjusted to the experimental data, the correlation coefficients indicate that the Langmuir model (> 0.99) is the best fit for Cu^{2+} adsorption, characterizing that the adsorption occurs in monolayer. It can be concluded that the 'greencoconut' mesocarp powder under the 'in natura' and activated conditions proved to be an attractive adsorbent, with great adsorptive potential, making it an ideal biosorbent for Cu^{2+} adsorption process.

Key words: factorial planning, drying, biosorbent, removal.

LISTA DE TABELAS E QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 4.1 - Matriz de planejamento fatorial..... | 27 |
| Quadro 4.2 - Matriz de planejamento fatorial para avaliar a influência da ativação..... | 28 |
| Tabela 5.1 - Parâmetros do modelo Logarítmico..... | 34 |
| Tabela 5.2 - Parâmetros do Modelo Page Modificado..... | 35 |
| Tabela 5.3 - Parâmetros do modelo de Newton..... | 36 |
| Tabela 5.4 - Parâmetros do modelo de Midili..... | 37 |
| Tabela 5.5 - Parâmetros do modelo de Henderson e Pabis..... | 38 |
| Tabela 5.6 - Parâmetros do modelo Exponencial de dois termos..... | 39 |
| Quadro 5.1 - Análise de Variância do modelo Logarítmico..... | 39 |
| Quadro 5.2 - Análise de Variância do modelo de Page Modificado..... | 40 |
| Quadro 5.3 - Análise de Variância do modelo de Newton..... | 40 |
| Quadro 5.4 - Análise de Variância do modelo de Midili..... | 40 |
| Quadro 5.5 - Análise de Variância do modelo Exponencial de Dois Termos..... | 40 |
| Quadro 5.6 - Análise de Variância do modelo de Henderson e Pabis..... | 41 |
| Quadro 5.7 - Planejamento fatorial 2^4 com três repetições no ponto central com variáveis de resposta..... | 42 |
| Quadro 5.8 - Planejamento fatorial 2^4 com três repetições no ponto central com variáveis de resposta..... | 45 |
| Quadro 5.9 - Parâmetros da Cinética de Adsorção do pó de mesocarpo de ‘coco verde’ ‘in natura’ para o modelo de Pseudo primeira Ordem..... | 48 |
| Quadro 5.10 - Parâmetros da Cinética de Adsorção do pó de mesocarpo de ‘coco verde’ ‘in natura’ para o modelo de Pseudo segunda Ordem..... | 49 |
| Quadro 5.11 - Parâmetros da Cinética de Adsorção do pó de mesocarpo de ‘coco verde’ ativado para o modelo de Pseudo primeira Ordem..... | 50 |

| | |
|--|----|
| Quadro 5.12 - Parâmetros da Cinética de Adsorção do pó de mesocarpo de ‘coco verde’ ativado para o modelo de Pseudo segunda Ordem..... | 51 |
| Quadro 5.13 - Parâmetros do modelo de Isotermas de Langmuir..... | 52 |
| Quadro 5.14 - Parâmetros do modelo de Isotermas de Freundlich..... | 53 |
| Quadro 5.15 - Parâmetros do modelo de Isotermas de Sips..... | 54 |
| Quadro 5.16 - Parâmetros do modelo de Isotermas de Tóth..... | 55 |
| Quadro 5.17 - Parâmetros do modelo de Isotermas de Redlich..... | 57 |
| Quadro 5.18 - Parâmetros do modelo de Isotermas de Freundlich..... | 57 |
| Quadro 5.19 - Parâmetros do modelo de Isotermas de Sips..... | 58 |
| Quadro 5.20 - Parâmetros do modelo de Isotermas de Langmuir..... | 59 |
| Quadro 5.21 - Parâmetros do modelo de Isotermas de Tóth..... | 59 |
| Quadro 5.22 - Parâmetros do modelo de Isotermas de Redlich..... | 60 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1 - Os metais de transição: bloco <i>d</i> da tabela periódica..... | 10 |
| Figura 3.2 - Ilustração do coqueiro, do fruto e suas partes..... | 19 |
| Figura 3.3 - Curva de secagem..... | 21 |
| Figura 4.1 - Estrutura do "Coco Verde"..... | 24 |
| Figura 5.1 - Variação da umidade do mesocarpo de 'coco verde' ao longo do tempo a 70°C..... | 32 |
| Figura 5.2 - Resultados ajustados ao modelo Logarítmico..... | 34 |
| Figura 5.3 - Resultados ajustados ao modelo de Page Modificado..... | 35 |
| Figura 5.4 - Resultados ajustados ao modelo de Newton..... | 36 |
| Figura 5.5 - Resultados ajustados ao modelo de Midili..... | 37 |
| Figura 5.6 - Resultados ajustados ao modelo de Henderson e Pabis..... | 38 |
| Figura 5.7 - Resultados ajustados ao modelo Exponencial de dois termos..... | 39 |
| Figura 5.8 - Gráfico de Pareto - Efeitos para quantidade adsorvida no tempo..... | 43 |
| Figura 5.9 - Gráfico de Contorno planejamento experimental 'in natura' | 44 |
| Figura 5.10 - Gráfico de Pareto - Efeitos para qt..... | 46 |
| Figura 5.11 - Gráfico de Contorno planejamento experimental ativado..... | 47 |
| Figura 5.12 - Representação do ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira-ordem..... | 48 |
| Figura 5.13 - Representação do ajuste ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem...49 | |
| Figura 5.14 - Representação do ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira – ordem para o material ativado..... | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.15 - Representação do ajuste ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem para o material ativado..... | 51 |
| Figura 5.16 - Representação do ajuste ao modelo de Langmuir..... | 52 |
| Figura 5.19 - Representação do ajuste ao modelo de Freundlich..... | 53 |
| Figura 5.20 - Representação do ajuste ao modelo de Sips..... | 54 |
| Figura 5.21 - Representação do ajuste ao modelo de Toth..... | 55 |
| Figura 5.22 - Representação do ajuste ao modelo de Redlich..... | 56 |
| Figura 5.23 - Representação do ajuste ao modelo de Freundlich para o experimento ativado..... | 57 |
| Figura 5.24 - Representação do ajuste ao modelo de Sips para o experimento ativado..... | 58 |
| Figura 5.25 - Representação do ajuste ao modelo de Langmuir para o experimento ativado..... | 58 |
| Figura 5.26 - Representação do ajuste ao modelo de Tóth para o experimento ativado..... | 59 |
| Figura 5.26 - Representação do ajuste ao modelo de Redlich para o experimento ativado..... | 60 |
| Figura 5.28 - Determinação do ponto de carga zero do pó do mesocarpo de ‘coco verde’..... | 62 |

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 13 |
| 2. OBJETIVOS..... | 15 |
| 2.1 Objetivo Geral..... | 15 |
| 2.2 Objetivos Específicos | 15 |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 16 |
| 3.1 Contaminação por metais..... | 16 |
| 3.2 Cobre..... | 16 |
| 3.3 Cinética de Adsorção..... | 20 |
| 3.3.1 Modelo cinético pseudo-primeira ordem | 21 |
| 3.3.2 Modelo cinético pseudo-segunda ordem..... | 21 |
| 3.4 Isotermas de Adsorção | 22 |
| 3.4.1 Isotermas de Langmuir..... | 23 |
| 3.4.2 Isotermas de Freudlich | 23 |
| 3.4.3 Isotermas de Redlich e Peterson..... | 24 |
| 3.4.4 Isotermas de Sips..... | 25 |
| 3.5 <i>Cocus nucifera L.</i> | 25 |
| 3.5.1 <i>Cocus nucifera L.</i> – Composição química. | 26 |
| 3.6 SECAGEM | 27 |
| 3.6.1 Curvas de secagem e da taxa de secagem | 27 |
| 3.7 ESTADO DA ARTE | 29 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS | 32 |
| 4.1 Preparo do Adsorvente..... | 32 |
| 4.2 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) | |
| 4.3 Ativação do material..... | |
| 4.4 Modelagem do Processo de Secagem | 33 |
| 4.5 Adsorvato | 34 |
| 4.6 Planejamento Experimental..... | |
| 4.6.1 Planejamento Experimental do Material 'in natura'..... | |
| 4.6.2 Planejamento Experimental com material ativado..... | |
| 4.7 Cinética de adsorção | 36 |
| 4.8 Isotermas | 37 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 38 |

| | |
|--|----|
| 5.1 SECAGEM DO MESOCARPO DE 'COCO VERDE' | 38 |
| 5.2 APLICAÇÃO DOS MODELOS DE SECAGEM..... | 39 |
| 5.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO | 44 |
| PCZ (Ponto de Carga Zero) | 44 |
| Cinética de Adsorção..... | 52 |
| Estudo do Equilíbrio..... | 56 |
| 6 CONCLUSÃO | 62 |
| 7 REFERÊNCIAS | 63 |

1. INTRODUÇÃO

Metais pesados são contaminantes ambientais estáveis e persistentes, uma vez que não podem ser degradados e, a depender das características físicas e químicas do ambiente aquático, reagem, se dispersam ou são mobilizados e depositados nos sedimentos, constituindo um perigo potencial pelas características de biodisponibilidade que podem adquirir (TUNA *et al.* 2006, JESUS e SANTOS, 2014).

As principais fontes antropogênicas de metais no meio ambiente são provenientes do processo metalúrgico e galvânico, que utilizam estes metais em forma de liga metálica ou como catalisadores para algumas reações.

De acordo com a resolução do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 430/11, o limite máximo de lançamento do metal Cobre dissolvido proveniente de qualquer fonte poluidora, direta ou indiretamente, em corpos d'água é de 1,0mg.L⁻¹.

Uma das formas de evitar os efeitos danosos ao meio ambiente é empregando tecnologias de tratamento de efluentes eficaz na redução dos poluentes. Existem diversas formas de tratamento de efluentes industriais, sejam estas através de processos físicos, químicos, biológicos ou ainda combinados. A biossorção surge como um processo alternativo ou complementar em decorrência de características como o preço reduzido do material biossorvente, aplicação em sistemas com capacidade de eliminar grande volume de efluente com custo baixo operacional, possível seletividade e recuperação da espécie metálica (PINO, 2011).

Nesse aspecto produtos provenientes de culturas como bagaço de cana de açúcar, a casca de arroz, banana e de coco, tem se tornado uma alternativa, uma busca constante junto às cadeias produtivas agropecuárias quanto ao uso de resíduos agroindustriais na descontaminação de ambientes aquáticos. Os materiais de origem biológica (biomassas) passíveis de serem empregados como biossorbentes devem ter as seguintes características: possuir capacidade de adsorver íons metálicos dissolvidos; apresentar seletividade frente a diferentes espécies metálicas; ser passível de regeneração e ter baixo custo (PINO, 2011).

O *Cocos nucifera L* possui elevado teor de celulose, contém um grande número de grupos funcionais que auxiliam no processo de retenção, este agrossíduo possui grande potencial como material adsorvente e é uma forma alternativa de tratamento utilizando trocadores iônicos naturais, de baixo custo e de fácil obtenção na natureza. Cerca de

80% a 85% do peso bruto do ‘coco verde’ é considerado lixo. É um material de difícil decomposição, levando mais de oito anos para biodegradação.

O processo de adsorção além de apresentar uma alta eficiência na remoção de metais, ainda apresenta como vantagem a facilidade de operação e a possibilidade de utilização e aproveitamento integral de culturas, subprodutos/resíduos que são considerados lixo por boa parte da sociedade e que na maioria das vezes só empilham em lixões e comprometem a vida útil de aterros.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir um pó obtido a partir da secagem do mesocarpo do *Cocos nucifera L* e avaliar a sua utilização como biossorvente de íons cobre (Cu^{2+}) em efluentes industriais.

2.2 Objetivos Específicos

- Secar o mesocarpo do *Cocos nucifera L* na temperatura de 70°C ;
- Modelar os dados obtidos durante a secagem do mesocarpo do *Cocos nucifera L* usando modelos empíricos;
- Estudar o processo de adsorção do metal cobre (Cu^{2+}) usando o material obtido na secagem do mesocarpo do *Cocos nucifera L*;
- Estudar a influência do processo de ativação química do material obtido da secagem na adsorção do metal em questão;
- Avaliar o uso de modelos cinéticos e de equilíbrio para descrever a adsorção do metal cobre (Cu^{2+}) sobre o mesocarpo do *Cocos nucifera L* in natura e ativado.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Contaminação por metais

A contaminação por metais surge nas águas naturais devido ao lançamento de efluentes provenientes de atividades industriais, tais como, mineração, galvanoplastia, indústrias de ferro, lavanderias, indústrias de petróleo entre outras (JUNIOR, 2012).

Os metais são considerados, dentre as espécies químicas, os que mais apresentam riscos ao ambiente e ao organismo humano, pois alguns são extremamente tóxicos em baixas concentrações, além de poderem ser bioacumulados (NASCIMENTO *et al.*, 2016).

São altamente reativos do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-los em estado puro na natureza. Quando estes compostos são encontrados no meio aquático, sua presença é atribuída às diversas atividades industriais. Se os forem ingeridos além da concentração tolerada, podem causar graves distúrbios à saúde humana. A redução dos problemas de saúde pública causados pela presença de metais tóxicos está intimamente relacionada à minimização das emissões de rejeitos industriais que contenham íons metálicos (MARTINS *et al.*, 2015).

3.2 Cobre

O cobre pertence ao grupo dos metais de transição, estes considerados como os metais mais importantes da sociedade moderna, ocupa o bloco *d* da tabela periódica juntamente com os elementos comumente conhecidos, como cromo, ferro e níquel (Figura 3.1).

Figura 3.1 – Os metais de transição: bloco *d* da tabela periódica

| | 3B | 4B | 5B | 6B | 7B | 8B | | | 1B | 2B | |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| | 21 Sc | 22 Ti | 23 V | 24 Cr | 25 Mn | 26 Fe | 27 Co | 28 Ni | 29 Cu | 30 Zn | |
| | 39 Y | 40 Zr | 41 Nb | 42 Mo | 43 Tc | 44 Ru | 45 Rh | 46 Pd | 47 Ag | 48 Cd | |
| | 71 Lu | 72 Hf | 73 Ta | 74 W | 75 Re | 76 Os | 77 Ir | 78 Pt | 79 Au | 80 Hg | |

Fonte: BROWN *et al.* 2005, p. 872.

O cobre é um metal de transição pertencente ao grupo 11 (IB), possui número atômico 29, massa molar $63,6 \text{ g.mol}^{-1}$ e densidade $8,92 \text{ g.cm}^{-3}$. Possui cor avermelhada (vermelho- amarelado) e apresenta estados de oxidação +I, +II e +III, o estado mais encontrado e o único em solução é o íon hidratado de valência +II, considerado o mais estável, abundante e tóxico quando comparados aos demais estados que geralmente são encontrados na forma complexada ou insolúvel (NASCIMENTO, 2014).

Para os seres vivos, o íon cobre (II) é um elemento traço essencial. Depois do ferro e do zinco, ele é o metal traço mais abundante em humanos, que necessitam de uma ingestão diária de 2 a 5 mg de cobre por dia, segundo a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, que regulamenta a potabilidade da água, o limite de íons Cu(II) é de apenas 2 mg L^{-1} em água potável para consumo humano (NASCIMENTO *et al.*, 2016). Já o limite máximo permitido de cobre presente em um efluente de despejo industrial é de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, valor este segundo a resolução do CONAMA nº 410/2011 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, condições e padrões de lançamento de efluentes.

O cobre possui muita utilidade e seu uso é datado desde os tempos antigos, devido suas características se torna um dos metais mais explorado, destacando o fato de ser um bom condutor, utilizado na fabricação de cabos e fios, eletroímãs, materiais elétricos, interruptores, tubos de vácuo, cunhagem de moedas, esculturas etc. Diante de sua grande aplicabilidade, este metal possui um alto valor de mercado (MOÇO, 2013).

3.5 Técnicas de Tratamento de Eliminação de Metais

Efluentes oriundos de indústrias que contenham metais potencialmente tóxicos podem ser tratados de acordo com a utilização de diversas técnicas de descontaminação. Os métodos clássicos de tratamento de efluentes são baseados em processos físico-químicos, tais como precipitação química, tratamento eletroquímico, troca iônica, flotação, processos com uso de membranas e adsorção.

- **Precipitação Química**

Fundamenta-se na precipitação dos íons em solução por meio de ajustes de pH, com a utilização de produtos químicos. Nesta técnica as espécies metálicas, na forma de compostos insolúveis, sedimentam e são retiradas como lamas residuais. Tem como vantagem a sua simplicidade e baixo custo e por ser aplicável para altas concentrações

de íons metálicos e altas vazões, porém o processo de separação é difícil, e há formação de grandes volumes de lodo (CASARIN, 2014).

- **Tratamento Eletroquímico**

A degradação eletroquímica pode ser classificada como: (a) direta (por transferência de elétrons) ou (b) indireta (a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos no seio da solução). Em ambos os processos, o objetivo é produzir espécies reativas a uma velocidade e em quantidades que permitam a rápida degradação das espécies poluentes (ARAÚJO *et al.*, 2014).

- **Troca iônica**

A troca iônica consiste na passagem de água contaminada por uma coluna preenchida com resina com grupos funcionais neutralizados por ânions de bases fortes, que são trocados pelo contaminante até a exaustão completa da resina. Este processo é muito atraente, pois o seu controle é fácil, a sua automação é simples e as temperaturas típicas não afetam a sua operação. No entanto, a troca iônica requer um fornecimento contínuo de substâncias químicas (COSTA *et al.*, 2016).

Como vantagem possui alta capacidade de regeneração, mas alto custo de capital inicial e de manutenção (CASARIN, 2014).

- **Flotação**

A técnica de flotação é um processo de separação de partículas dispersas em meio líquido fundamentado nas propriedades da interface sólido-líquido ou líquido-líquido no caso de fases imiscíveis. As partículas acumulam-se na interface líquido-gás das bolhas de ar e, como as partículas aderidas devido a afinidade da superfície da partícula com a fase gasosa (FREITAS, 2016).

As técnicas de flotação mais utilizadas são: eletroflotação, autoflotação ou flotação espontânea, flotação por ar disperso e flotação por ar dissolvido.

- **Processos com uso de membranas**

O processo com membranas permite a separação de duas soluções através de uma membrana, impulsionada por uma força motriz gerando dois fluxos diferentes, o permeado e o concentrado. A membrana funciona como uma barreira seletiva entre duas

fases, sendo o permeado o líquido que consegue atravessar a membrana e o concentrado a corrente líquida rejeitada pelo processo de separação (FERREIRA, 2016).

- **Processo de Adsorção**

A adsorção é uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2014). A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.6 Adsorção

Basicamente, a adsorção é um processo de transferência de massa através do qual uma substância é transferida a partir da fase líquida para a superfície de um sólido, através de suas interações, fica ligada por meios físicos ou/e químicos (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato, depende: da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999; SILVA *et al.*, 2013).

A natureza da interação adsorvente (fase sólida) – adsorvato (fase líquida) depende das espécies envolvidas. De acordo com o tipo de forças envolvidas no processo de adsorção, podemos classificá-lo como adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção) (MOURA *et al.*, 2011).

Na adsorção física nenhuma ligação é feita ou quebrada, a natureza do adsorvato permanece inalterada. Na adsorção química há a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, e envolve o rearranjo de elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente. Em muitos casos, a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorvente do adsorvato (RUTHVEN, 1984; SILVA *et al.*, 2013).

A quimissorção e a fisissorção podem ser comparadas devido suas características, dentre elas os descritos na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Comparativo: quimissorção e fisissorção

| | QUIMISSORÇÃO | FISSORÇÃO |
|----------------------------|---------------------|------------------|
| Temperatura | Altas | Baixas |
| Reversibilidade | Irreversível | Reversível |
| Energia de Ativação | Lenta | Rápida |
| Calor de Adsorção | Alto | Baixo |

Fonte: RUTHVEN, 1984; FRUTUOSO, 2010.

3.6.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é o primeiro passo para a investigação sobre a possibilidade de uso de um adsorvente em determinado processo de separação, sendo fundamental para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes, pois permite obter a velocidade de adsorção, variação da concentração da espécie química da fase fluída, bem como o tempo de equilíbrio do processo (ROYER, 2008; HO *et al.*, 2002; GRAEBIN, 2014). Depende das características físico-químicas do adsorvato (natureza, peso molecular, solubilidade), do adsorvente (natureza, estrutura dos poros), da solução (pH, temperatura e concentração) e do sistema experimental (ALVES, 2007; GRAEBIN, 2014).

Na avaliação dos mecanismos que controlam o processo de adsorção como reação química, difusão ou transferência de massa, vários modelos cinéticos podem ser

utilizados, destaque para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, modelo de Weber e Morris e modelo de difusão de Boyd.

3.6.2 Modelo cinético pseudo-primeira ordem

Modelo amplamente utilizados em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e está baseada na capacidade de adsorção do sólido. Tem como característica a adsorção pela ocupação de um sítio ativo do adsorvente (YENNER *et al.*, 2006).

Modelo cinético – pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898; CARDOSO, 2012);

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Onde:

q_t é quantidade de adsorvato que foi adsorvido em um determinado tempo t ;

q_e é a quantidade em equilíbrio;

K_1 é a constante de pseudo-primeira ordem e t é o tempo de contato.

3.6.3 Modelo cinético pseudo-segunda ordem

Modelo baseado na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato. Tem como característica o adsorvato ocupar o adsorvente por dois sítios ativos (BLANCHARD *et al.*, 1984)

Modelo cinético – pseudo-segunda ordem (LAGERGREN, 1898; CARDOSO, 2012);

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.2)$$

Onde:

k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

3.6.4 Modelo de Weber e Morris

O modelo de Weber e Morris baseia-se na difusão intrapartícula, onde a mesma é fator limitante da velocidade do adsorvato que varia com a raiz quadrada do tempo (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Pode ser definido como:

$$q_t = K_d * t^{0,5} + C \quad (3.3)$$

Onde:

q_t : quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg.g^{-1}) em um tempo t (min);

K_d : coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$);

C : uma constante relacionada com a resistência á difusão (mg.g^{-1}).

3.6.5 Modelo de difusão de Boyd

O modelo de difusão de Boyd é usado para determinação da difusão no interior dos poros, considerado como uma etapa limitante do processo de adsorção, podendo ser resolvido com uso das equações:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-\pi^2 Bt) \quad (3.4)$$

Onde:

$F = \frac{q_t}{q_e}$, a partir desta equação se obtém F , onde q_e : é a quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo infinito (mg.g^{-1}); q_t : quantidade de adsorvato adsorvido em um tempo t , e Bt é uma função matemática de F .

3.7 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção são requisitos básicos para o planejamento de qualquer sistema de adsorção, já que expressa a relação existente entre a quantidade de adsorvato

removido da fase aquosa e a quantidade de adsorvato remanescente na solução a uma temperatura constante (CARDOSO, 2012).

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. As isotermas mais utilizadas em estudos da adsorção são: Langmuir, Freundlich, Brunauer, Emmet, Teller (B.E.T), Tóth, Redlich-Peterson, RadkePrausnitz, Sips, Liu entre outras (CARDOSO, 2012).

3.7.1 Isotermas de Langmuir

O modelo de Langmuir possui uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção. Essa, por sua vez, apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

A equação 3.3 abaixo, representa a isoterma de Langmuir (LANGMUIR I, 1916; NASCIMENTO, *et al.*, 2014):

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.3)$$

Onde: q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹); C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹).

3.7.2 Isotermas de Freundlich

O modelo de isotermas de Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser

aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (CIOLA, 1981; MCKAY, 1996). O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas (FREUNDLICH, 1906, *apud* FEBRIANTO, 2009).

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

Em que: q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g⁻¹); C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L⁻¹); $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície; K_F : constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de q versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ (FEBRIANTO, *et al.*, 2009).

3.7.3 Isotermas de Redlich e Peterson

A equação empírica de Redlich-Peterson pode ser aplicada para processos adsortivos em amplas faixas de concentração. Em relação a esta variável, o modelo apresenta uma função exponencial no denominador e dependência linear no numerador, podendo ser aplicado a sistemas homogêneos e heterogêneos. A equação da isoterma possui três parâmetros e é apresentada a seguir:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (3.5)$$

Onde K_{RP} , a_{RP} e β : são parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson.

A equação empírica de Redlich-Peterson reúne características dos modelos de Langmuir e de Freundlich, aproximando-se do primeiro em baixas concentrações, quando β tende a 1, e assumindo a forma do segundo em sistemas sob concentrações elevadas, quando β tende a zero (FOO; HAMEED, 2010). O modelo de Redlich-Peterson é comumente utilizado para prever os equilíbrios envolvidos na biossorção de metais pesados e, na maioria destes casos, o valor de β é próximo de 1, indicando que os dados experimentais tendem a ajustar-se bem ao modelo de isoterma de Langmuir.

3.7.4 Isotermas de Sips

É um modelo que combina as isotermas do tipo de Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948). O modelo de Sips é expresso pela Equação:

$$q_{eq} = \frac{(K C_{eq})^n q_{max}}{1 + (K C_{eq})^n} \quad (3.6)$$

Onde, K e n são as constantes de Sips.

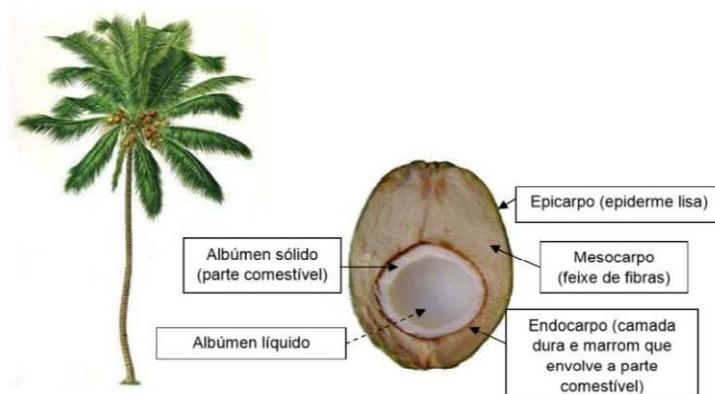
Este modelo em baixas concentrações, apresenta características da isoterma de Freundlich, em altas concentrações do adsorvato é exatamente a capacidade de adsorção de monocamada, uma característica da isoterma de Langmuir.

3.8 *Cocos nucifera L.*

A espécie popularmente conhecida como coco verde, *Cocos nucifera L.*, é uma palmeira tropical da classe das oleaginosas, de origem asiática e de grande importância econômica, utilizada como fonte de alimentação, artesanato, combustível e outros (DE JESUS, 2013). Recebe diversas denominações de acordo com a localidade, são mais comumente denominados de coco verde ou coco-da-baía (SANTANA, 2012).

Este resíduo é constituído pelo mesocarpo, que é a parte espessa e fibrosa do fruto, pelo exocarpo ou epicarpo, que constitui a epiderme, e pelo endocarpo, que no fruto imaturo ainda não se apresenta tão duro e rígido como no coco maduro (EMBRAPA, 2011), conforme figura 3.2.

Figura 3.2 – Ilustração do coqueiro, do fruto e suas partes



Fonte: BENASSI, 2006.

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de cocos, com produção aproximada de 2,8 milhões de toneladas em uma área de 257 mil hectares, onde 15% desta produção é estimada para o mercado do coco verde. O crescente consumo da água de coco (100 a 350 milhões de litros/ano), impulsionado pela inclusão de hábitos saudáveis no comportamento da população brasileira, traz consigo problemas quanto ao que se deve fazer com o subproduto, que constituem 80 a 85% do peso bruto do fruto. Apesar de orgânico, o resíduo do coco é um material de difícil decomposição, demorando mais de 8 anos para se decompor completamente (CABRAL *et al.*, 2017).

3.8.1 *Cocos nucifera* L. – Composição química.

A composição química da casca de coco depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, entre estes fatores encontram-se: a fonte, a época do ano, a quantidade de chuvas dentre outros.

A utilização do coco verde como material adsorvente, apresenta grande potencial devido ao seu elevado teor de matéria orgânica composta principalmente por lignina, cerca de 35 - 45%, e celulose, cerca de 23 - 43 % e estas substâncias possuem grupos hidroxila, metoxi e carboxílicos os quais são prováveis sítios de adsorção de metais. Na Tabela 3.2 observam-se os resultados de uma análise química típica da casca de coco verde proveniente do Estado do Ceará, realizada nos laboratórios da EMBRAPA.

Tabela 3.2 - Caracterização química típica da casca de coco verde.

| N | P | K | Ca | Mg | Na | Fe | Cu | Zn | Mn | M.O. |
|--------------------|------|------|------|------|------|---------------------|-----|------|------|-------|
| g kg ⁻¹ | | | | | | mg kg ⁻¹ | | | | |
| 6,52 | 1,42 | 11,5 | 6,80 | 1,79 | 12,5 | 1,97 | 6,6 | 31,8 | 23,3 | 72,58 |

No quadro 3.1 apresentamos a composição química do pó e da fibra do coco em porcentagem total.

Quadro 3.1 - Composição química do pó e da fibra do coco (% total).

| Lignina | Glicose | L- Arabinose | Galactose | L-Ramose | Xilose | Manose |
|---------|---------|--------------|-----------|----------|--------|--------|
| 33,50 | 34,87 | 0,05 | 0,36 | 0,16 | 16,98 | 0,12 |

Fonte: <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1998/han98a.pdf> - Adaptado.

3.9 SECAGEM

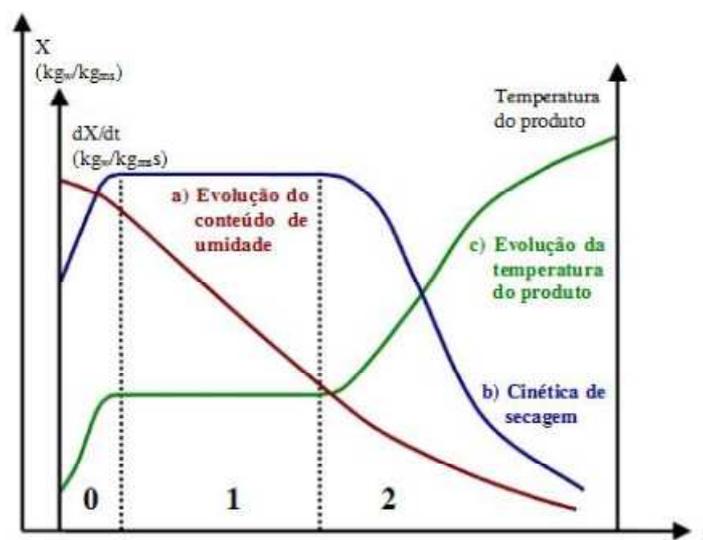
A secagem é definida como sendo a remoção de uma substância volátil (comumente, mas não exclusivamente, a água) agregada a um sólido para uma fase gasosa insaturada através da vaporização térmica (FOUST *et al.*, 1982, GRAEBIN, 2014). O processo tem por objetivo remover o excesso de água dos produtos in natura significativamente, até atingir um nível de umidade ideal, aumentando o tempo de conservação e a vida útil do produto e facilitando seu transporte, manuseio e armazenamento. Também promove estabilidade dos componentes químicos à temperatura ambiente por longos períodos de tempo e oferece proteção contra degradação enzimática e oxidativa (PARK *et al.*, 2001, GRAEBIN, 2014).

3.9.1 Curvas de secagem e da taxa de secagem

Na secagem de um sólido com altos teores de umidade, mediante temperatura e umidade fixas, imediatamente depois do contato entre a amostra e o meio secante, a temperatura do sólido ajusta-se até atingir massa constante (FOUST *et al.*, 1982). Se o sólido é poroso, boa parte da água é evaporada a uma taxa constante de secagem. Esse período continua enquanto a água do interior do sólido pode movimentar-se rapidamente até a superfície do mesmo, de modo a repor a água evaporada (GEANKOPLIS, 1993).

O gráfico ilustrado na figura 3.3 remete a velocidade ou taxa de secagem em função do teor de umidade, obtida a partir de derivação dos dados, levando em consideração o comportamento de transferência de calor e massa ao longo do processo, são eles: período de indução, período em taxa constante e período em taxa decrescente.

Figura 3.3 - Curva de secagem



Fonte: Park *et al.*, 2014.

De acordo com o que se pode observar no gráfico;

(0) o período de início da secagem, representa como ocorre a elevação gradual da temperatura do produto e da pressão de vapor da água, e da velocidade de secagem, até que o fenômeno de transferência de calor seja equivalente à transferência de massa, alcançando o equilíbrio a peso de massa constante.

(1) período de taxa constante de secagem, o equilíbrio das transferências de massa e calor se manterá enquanto houver água na superfície do produto suficiente para acompanhar a evaporação.

(2) período em taxa decrescente de secagem, onde a quantidade de água na superfície do produto diminui, ocorrendo a transferência de massa, uma vez que migração de umidade do interior do produto para a sua superfície decresce o que faz com que o produto chegue a atingir a umidade de equilíbrio encerrando o processo (PARK *et al.*, 2001).

Na literatura são citados vários modelos para se analisar a secagem de produtos agrícolas (teóricos, empíricos e semi-empíricos). Os modelos teóricos levam em consideração apenas a resistência à transferência da água (difusividade efetiva), os modelos empíricos a abordagem é com base em dados experimentais e análises

adimensionais. Os modelos semi-empíricos oferecem um compromisso entre a teoria e a aplicação. Na tabela 3.3 podem ser observados alguns modelos matemáticos utilizados em processos de secagem.

Tabela 3.3 – Modelos matemáticos de secagem

| MODELO | EQUAÇÃO |
|------------------------|----------------------------|
| Logarítmico | $U^* = a. \exp^{-kt} + c$ |
| Midili | $U^* = a. \exp^{-kt} + bt$ |
| Page | $U^* = \exp^{-kt^n}$ |
| Newton | $U^* = a. \exp^{(-kt)}$ |
| Page modificada | $U^* = \exp[-(k.t)^n]$ |

Fonte: MARTINAZZO, 2007.

Onde: t (tempo de secagem (min)); k, n, a e b (constantes dos modelos).

Embora várias teorias tenham sido propostas para descrever a evolução do processo da secagem de produtos agrícolas, na maioria das vezes, as relações empíricas e semi-empíricas têm-se mostrado como melhores opções para prever esse processo. A validade dessas teorias restringe-se às condições sob as quais os dados experimentais foram obtidos (BROOKER *et al.*, 1992). Segundo BARROZO *et al.*, (1998), a utilização de equações semi-empíricas para representar a cinética de secagem de produtos agrícolas visa buscar uma forma de representar o comportamento da secagem que se ajuste melhor aos dados experimentais.

3.10 ESTADO DA ARTE

É possível encontrar diversos trabalhos que foram realizados para a obtenção e aplicação de resíduos agroindustriais utilizando o processo de adsorção no tratamento de efluentes.

Da Rocha *et al.* (2012) usando mesocarpo de ‘coco verde’ como um bioadsorvente para remover Reactive cinza BF-2R corante. Um planejamento

experimental fatorial 2^3 foi utilizado para avaliar a influência da massa e das variáveis adsorvente, tamanho de partícula e velocidade de agitação sobre o processo de adsorção. E estudos de equilíbrio de adsorção e cinéticos. Os resultados mostraram que a cinética de equilíbrio foi atingida após 150 min. Utilizando o modelo de Langmuir, a quantidade máxima de adsorção foi de $21,9 \text{ mg g}^{-1}$ e k de $0,30 \text{ g L}^{-1}$. Eles concluíram que o mesocarpo de coco, considerado um resíduo de agronegócio, provou ser eficaz e uma técnica alternativa para a remoção de corante neste estudo.

Pinto *et al.* (2012) mostrou em seu trabalho através dos resultados da adsorção de cobre (II) em carvão ativado de caroço de buriti carbonizado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e ativado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Foi feita a caracterização em termos de área específica, tamanho dos poros, densidades aparente e real, porosidade, microscopia eletrônica de varredura, conteúdo de cinzas, pH, umidade, carbono fixo e grupos funcionais de superfície. O estudo de equilíbrio de adsorção avaliou a influência do diâmetro das partículas do carvão, do tempo de contato adsorvente/adsorbato, do pH e da concentração inicial da solução de cobre (II) sobre a remoção de cobre (II). Com base nos resultados, concluiu-se que há uma maior eficiência de remoção de cobre (II) para diâmetro $< 0,595 \text{ mm}$, tempo de contato de 300 minutos, pH 4,0 e concentrações iniciais de cobre (II) de 50 e 80 mg L^{-1} . O modelo matemático de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio de adsorção. A partir do tempo de contato de 15 minutos todas as concentrações de equilíbrio ficaram abaixo do máximo permitido de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ previsto pela legislação vigente para lançamento de efluentes em corpos receptores.

De Jesus (2013), em seu estudo com a fibra de coco no tratamento de rejeitos radioativos, especificamente para remoção de Césio e Amerício, o mesmo apresentou a eficiência de remoção dos íons ^{133}Cs e ^{241}Am de soluções aquosas utilizando-se a biomassa bruta e ativada. Os estudos foram realizados em batelada e os parâmetros analisados foram: os efeitos do pH e da concentração da solução, tamanho de partícula do biomassa e tempo de contato. Os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram aplicados, bem como os modelos cinéticos de ordem de reação. A cinética que melhor representou o processo de adsorção dos íons estudados foi o modelo de pseudo-segunda ordem. O modelo de isotermas que se ajusta ao processo de adsorção do ^{133}Cs e do ^{241}Am é o de Freundlich. Verificou-se também que a melhor condição de remoção para o ^{241}Am foi de cerca de 94% a partir de 30 minutos tanto para a biomassa bruta

quanto para a ativada ao passo que o 133Cs foi de 75% a partir de 40 minutos com a biomassa ativada.

Menezes *et. al.* (2013) analisaram a secagem convectiva em leito fixo do bagaço de maracujá amarelo, determinou-se a umidade inicial do bagaço em estufa, durante 24 horas a temperatura de 105°C. Nos ensaios de secagem, as temperaturas estudadas foram de 35, 45, 55 e 65°C, com velocidades do ar de 0,8; 1,0 e 1,3 m.s⁻¹. Foi possível observar que a temperatura tem uma grande influência no processo de secagem, foi visto que com o aumento da temperatura obteve-se um menor tempo de secagem e um aumento na taxa de difusividade efetiva. A partir dos dados, testou-se os modelos matemáticos para secagem: Exponencial de dois termos, Exponencial simples, Page, Henderson e Pabis, Logarítmico e Wang e Sing. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo proposto por Page, onde observou-se maiores valores de R², Teste F e menor valor da raiz do erro médio.

Estudo feito por Graebin (2014), sobre a secagem do bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação na remoção de metal pesado mais especificamente o níquel, neste foi feita secagem em estufa e em secador convectivo. A secagem em estufa apresentou a temperatura de 80 °C como mais apropriada para estabelecer o equilíbrio ao final do processo de secagem do bagaço de cana em 140 minutos. O modelo de Page representou melhor a cinética de secagem do bagaço de cana com coeficiente de determinação de 0,9948. No processo de adsorção as variáveis otimizadas pelo planejamento completo 2³ foram pH de 5,0, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 150 rpm. A cinética de adsorção do níquel pelo bagaço de cana foi de 1,43 ± 0,024 meq g⁻¹ para um tempo de equilíbrio de 120 minutos. Para o ajuste dos dados o modelo mais adequado foi o de Page em todas as temperaturas analisadas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparo do Adsorvente

O objeto de estudo é o mesocarpo do *Cocos nucifera L*, a coleta foi feita em comércios da cidade de Campina Grande – PB.

O fruto foi cortado com uso de faca e tesoura, separando-se o mesocarpo do epicarpo e endocarpo, cortou-se em tamanhos menores e proporcionais de forma a conseguir dimensões iguais para uma melhor secagem, procurando através do aumento da superfície uma conseqüente maior transferência de calor e massa.

Figura 4.1 - Estrutura do "Coco Verde"



Fonte: http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830.pdf

Primeiramente, determinou-se a umidade inicial do mesocarpo de *Cocos nucifera L* em estufa a 105 ± 3 °C por 24h.

Para o levantamento dos dados cinéticos necessários no estudo da secagem, usou-se estufa de renovação de ar com velocidade do fluxo de ar de $1,0 \text{ m.s}^{-1}$ e temperatura de 70 ± 3 °C. Na primeira 1h, pesava-se a amostra em balança analítica num intervalo de 05 min., em seguida, na segunda hora 2h a cada 10min., na terceira hora 3h a cada 15min., depois o intervalo de pesagem passou a ser de 30 min., completadas 6h de experimento atingimos massa constante.

Com esses dados coletados, foram construídas as curvas de secagem, a mesma foi obtida por um gráfico de umidade em função do tempo. A umidade em cada instante foi obtida a partir da Equação 4.1.

$$X(b,s) = \frac{M(\text{úmida}) - M(\text{seca})}{M(\text{seca})} \quad (4.1)$$

Onde; $X(b,s)$ é a razão entre a massa de água presente na amostra ($M_{\text{úmida}} - M_{\text{seca}}$) e a massa de sólido isenta desta umidade (M_{seca}), em um determinado tempo.

4.2 Modelagem do Processo de Secagem

As curvas de secagem são um outro meio de avaliar a umidade de uma amostra. Estas relacionam a umidade adimensional das amostras com a variável de tempo.

Foram utilizados no ajuste aos dados experimentais os modelos matemáticos: Logarítmico, Midili, Newton e Page Modificado.

Os parâmetros dos modelos cinéticos foram obtidos por regressão não-linear (Quasi-Newton), com o auxílio do software Minitab. A escolha do melhor modelo foi baseada nos maiores valores do R^2 .

4.3 Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para a determinação do ponto de carga zero pesou-se 0,2 mg do adsorvente e adicionado ao mesmo 2 mL de KCl com valores de pH variando de 2,0 a 8,0 em Erlenmeyers, os quais foram transferidos para uma mesa agitadora sob agitação de 2000 rpm, por 24 horas. Depois de 24 horas de equilíbrio mediu-se o pH final com o auxílio de um pHmetro de bancada. Em seguida produziu-se os gráficos de pH inicial versus pH final para cada adsorvente, sendo que o PCZ de cada amostra foi obtido na faixa onde se observou o efeito tampão, ou seja, onde o pH não variou (independentemente do pH inicial), (BOAS, 2012).

4.4 Adsorvato

Foi preparada uma solução estoque contendo 1000 mg.L^{-1} de cobre, a partir do sulfato de cobre PA, feita com água destilada. As soluções para utilização nos ensaios de remoção foram preparadas por diluição da solução estoque em água destilada.

O procedimento adotado para determinação de cobre foi o espectrofotométrico utilizando o PAR [4-(2'-Piridilazo) resorcinol] como agente complexante.

4.5 Planejamento Experimental

Com intuito de descrever o fenômeno de adsorção com número de experimentos reduzidos e eficiência, assim como uso da modelagem para obtermos a objetividade científica nas conclusões dos resultados, fizemos o planejamento experimental.

4.5.1 Planejamento Experimental do material 'in natura'

Para fazer um planejamento fatorial completo realizam-se experimentos em todas as possíveis combinações de níveis dos fatores e cada um desses experimentos, em que o sistema em estudo é submetido a um conjunto de níveis definido é um ensaio experimental (NETO, 2003). Tal fato pode ser verificado conforme matriz de planejamento abaixo:

Tabela 4.1 – Matriz de planejamento fatorial

| EXPERIMENTO | MASSA (g) | CONC (PPM) | pH | TEMPO (min) |
|-------------|-----------|------------|----|-------------|
| 1 | 0,2 | 20 | 3 | 4 |
| 2 | 0,4 | 20 | 3 | 4 |
| 3 | 0,2 | 40 | 3 | 4 |
| 4 | 0,4 | 40 | 3 | 4 |
| 5 | 0,2 | 20 | 5 | 4 |
| 6 | 0,4 | 20 | 5 | 4 |
| 7 | 0,2 | 40 | 5 | 4 |
| 8 | 0,4 | 40 | 5 | 4 |
| 9 | 0,2 | 20 | 3 | 10 |
| 10 | 0,4 | 20 | 3 | 10 |
| 11 | 0,2 | 40 | 3 | 10 |
| 12 | 0,4 | 40 | 3 | 10 |
| 13 | 0,2 | 20 | 5 | 10 |

| | | | | |
|-----------|-----|----|---|----|
| 14 | 0,4 | 20 | 5 | 10 |
| 15 | 0,2 | 40 | 5 | 10 |
| 16 | 0,4 | 40 | 5 | 10 |
| 17 | 0,3 | 30 | 4 | 7 |
| 18 | 0,3 | 30 | 4 | 7 |
| 19 | 0,3 | 30 | 4 | 7 |

O processo de adsorção foi realizado de acordo com a tabela 4.1, a qual apresenta a matriz de planejamento para um planejamento fatorial completo. Os fatores e os níveis estudados foram: A – massa nos níveis 0,4 e 0,2g (respectivamente 1 e -1); B – concentração nos níveis 40 e 20ppm (respectivamente 1 e -1); C – pH nos níveis 5 e 3 e D – tempo de agitação 10 e 4min (respectivamente 1 e -1).

Como parâmetros de análise foram utilizados a determinação da quantidade adsorvida (qt) e o percentual de remoção (%R). Os resultados foram analisados estatisticamente empregando-se o software Minitab.

4.5.2 Planejamento Experimental com material ativado

As determinações foram realizadas também com o material ativado com Ácido Clorídrico HCl 0,1M. Seguindo as mesmas condições do planejamento experimental com o material ‘in natura’, onde foi realizado o planejamento fatorial completo. Tal fato pode ser verificado conforme matriz de planejamento fatorial para avaliar a influência da ativação abaixo:

Tabela 4.2 – Matriz de planejamento fatorial para avaliar a influência da ativação

| EXP | MASSA (g) | CONC (ppm) | pH | TEMPO (min) | Ativação | QT (mg.g ⁻¹) | RED % |
|-----|--------------|---------------|----|----------------|----------|-----------------------------|----------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | N | 3,694075 | 73,8815 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | N | 1,842413 | 73,69651 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | N | 5,534782 | 73,79709 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | N | 2,755058 | 73,46821 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | N | 3,67609 | 73,5218 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | N | 1,80413 | 72,16518 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | N | 5,562017 | 74,16022 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 | N | 2,763794 | 73,70117 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | N | 3,789655 | 75,7931 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 | N | 1,829566 | 73,18264 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | N | 5,775272 | 77,00363 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 | N | 2,857318 | 76,19514 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | N | 3,937649 | 78,75298 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 | N | 1,951096 | 78,04384 |

| | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|---|----------|----------|
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 | N | 5,748551 | 76,64735 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | N | 2,813639 | 75,03037 |
| 17 | -1 | -1 | -1 | -1 | S | 4,973608 | 99,47217 |
| 18 | 1 | -1 | -1 | -1 | S | 2,459826 | 98,39304 |
| 19 | -1 | 1 | -1 | -1 | S | 7,400639 | 98,67519 |
| 20 | 1 | 1 | -1 | -1 | S | 3,686959 | 98,3189 |
| 21 | -1 | -1 | 1 | -1 | S | 4,972067 | 99,44134 |
| 22 | 1 | -1 | 1 | -1 | S | 2,47961 | 99,1844 |
| 23 | -1 | 1 | 1 | -1 | S | 7,381112 | 98,41483 |
| 24 | 1 | 1 | 1 | -1 | S | 3,66846 | 97,82559 |
| 25 | -1 | -1 | -1 | 1 | S | 4,906805 | 98,13611 |
| 26 | 1 | -1 | -1 | 1 | S | 2,46959 | 98,78358 |
| 27 | -1 | 1 | -1 | 1 | S | 7,426846 | 99,02462 |
| 28 | 1 | 1 | -1 | 1 | S | 3,708541 | 98,89444 |
| 29 | -1 | -1 | 1 | 1 | S | 4,957165 | 99,14329 |
| 30 | 1 | -1 | 1 | 1 | S | 2,485006 | 99,40023 |
| 31 | -1 | 1 | 1 | 1 | S | 7,419652 | 98,9287 |
| 32 | 1 | 1 | 1 | 1 | S | 3,707514 | 98,86703 |

O processo de adsorção foi realizado de acordo com a matriz de planejamento para um planejamento fatorial completo. Os fatores e os níveis estudados foram: A – massa nos níveis 0,4 e 0,2g (respectivamente 1 e -1); B – concentração nos níveis 40 e 60ppm (respectivamente 1 e -1); C – pH nos níveis 5 e 3, D – tempo de agitação 10 e 4min (respectivamente 1 e -1) e E – ativação química.

Como parâmetros de análise foram utilizados a determinação da quantidade adsorvida (qt) e o percentual de remoção (%R). Os resultados foram analisados estatisticamente empregando-se o software Minitab.

4.5.2.1 Ativação do Material

Para os experimentos de ativação, o mesocarpo seco foi preparado mantendo-se em solução de Ácido Clorídrico HCl 0,1M por 24 h, sob agitação, à temperatura ambiente. Em seguida, a amostra foi lavada exaustivamente com água destilada, com ajuda de bomba a vácuo. Posteriormente o material foi seco a 70°C em estufa por 24 h.

4.6 Cinética de adsorção

Foi feita a análise da cinética de adsorção para amostras in natura e ativada. As amostras irão ser analisadas na proporção 1:100 entre adsorvente e solução. Foram

submetidas ao agitador, em intervalos de tempo pré-determinados, retiradas, filtradas e o material sobrenadante centrifugado, através de espectrometria foi determinada as concentrações do cobre (Cu^{2+}) em cada amostra.

Para representação da cinética de adsorção os dados foram ajustados através de modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

4.7 Isotermas

A avaliação quantitativa do processo de adsorção foi realizada utilizando isotermas que expressam a relação no equilíbrio entre a concentração de adsorvente e solução (1:100).

Para encontrar a concentração de equilíbrio da solução (C_e) trabalhamos com a solução em várias concentrações, em seguida foi submetidas à mesa agitadora por 3h (tempo suficiente para alcançar o equilíbrio), foi avaliada a quantidade do íon metálico adsorvido (Q_e) através da diferença entre a quantidade de metal adicionado e a quantidade que permaneceu na solução após alcançar o equilíbrio de adsorção com aplicação na equação 4.2, os dados experimentais foram ajustados aos modelos de isotermas: Langmuir, Freundlich, Tóth, Redlich-Peterson, Sips, e tratados com uso do software Minitab.

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (4.2)$$

Onde; C_o é a concentração do soluto na solução inicial,

C_e concentração do soluto no equilíbrio e V volume da solução em massa do adsorvente.

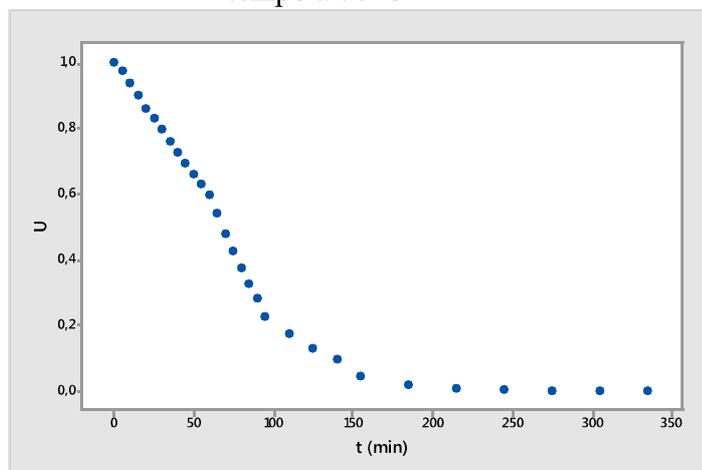
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentam-se os resultados dos ensaios realizados, a saber: secagem de mesocarpo de ‘coco verde’ em estufa a 70 °C, e do processo de adsorção.

5.1 Secagem do mesocarpo de ‘coco verde’

Utilizando-se as medidas de umidade em base seca obtidas para amostras retiradas em diferentes intervalos durante a secagem foram traçadas curvas de secagem do conteúdo de umidade do material em função do tempo. A partir da determinação das massas das amostras ao longo do processo foi possível determinar os valores dos teores de umidade correspondentes cuja variação ao longo do tempo está representada na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Variação da umidade do mesocarpo de ‘coco verde’ ao longo do tempo a 70°C



Pode-se observar um decréscimo da umidade do material, o tempo necessário para a redução significativa da umidade inicial das amostras foi de 220 minutos, chegamos ao peso constante em 305 minutos, confirmando assim no tempo de 335 minutos.

As curvas de temperatura e de umidade do sistema durante o tempo de secagem são indicativas do comportamento da cinética de secagem. As curvas mostram uma tendência a um decaimento exponencial sob uma constante de proporcionalidade.

A umidade inicial, em base seca, do mesocarpo do ‘coco verde’ foi obtida em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24h. Nessa etapa concluiu-se que a água contida na matéria-prima representa cerca de 90,5% de sua massa total.

5.2 Aplicação dos modelos de secagem

Os parâmetros dos modelos cinéticos e de generalização foram obtidos por regressão não-linear (Quasi-Newton), critério de convergência de 0,0001, com o auxílio do software Statistica.

Desta forma os dados experimentais de secagem a 70°C foram ajustados aos modelos empíricos: Logarítmico, Page Modificado, Newton, Midili, Henderson e Pabis e Exponencial de Dois Termos nas Figuras 5.2 a 5.7 respectivamente.

Nas tabelas 5.1 a 5.7 pode-se encontrar os parâmetros obtidos a partir dos resultados experimentais ajustados para cada um dos modelos usados.

Figura 5.2 – Resultados ajustados ao modelo Logarítmico

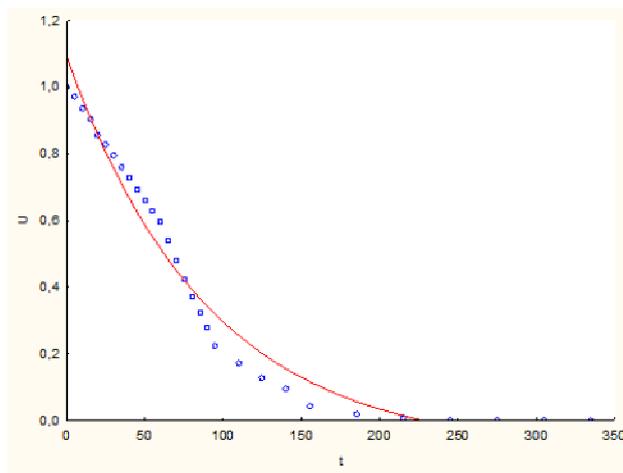
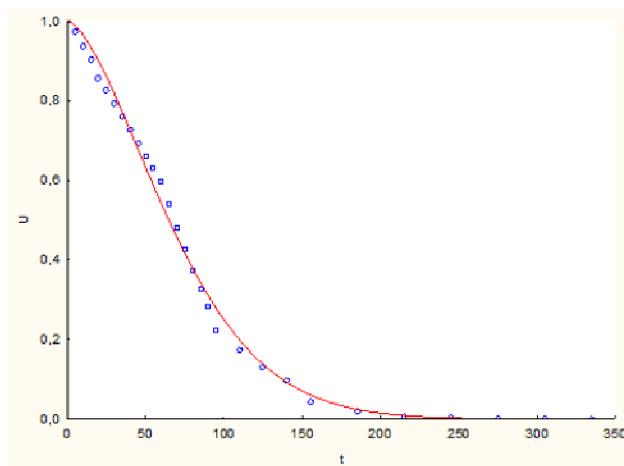
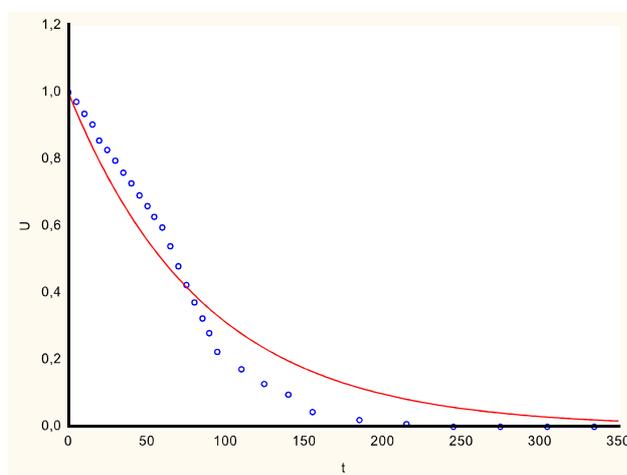


Tabela 5.1 - Parâmetros do modelo Logarítmico

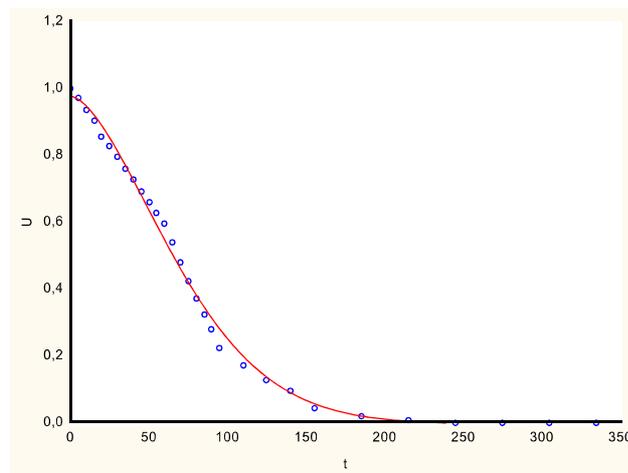
| 70 °C | Parâmetros | | |
|-------|------------|-----------------------|------------|
| | a (adm) | k(min ⁻¹) | c (adm) |
| EXP1 | 1,187277 | 0,011139 | - 0,093463 |

Figura 5.3 – Resultados ajustados ao modelo de Page Modificado**Tabela 5.2** - Parâmetros do Modelo Page Modificado

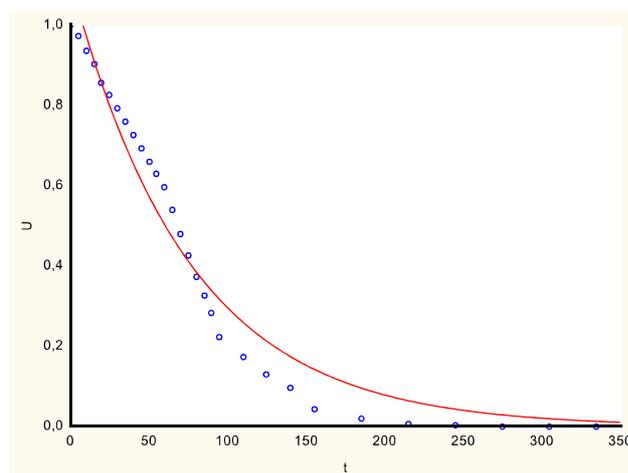
| 70 °C E _{XP1} | Parâmetros | |
|---------------------------|------------------------|----------|
| | k (min ⁻¹) | n(adm) |
| | 0,000867 | 1,601779 |

Figura 5.4 – Resultados ajustados ao modelo de Newton**Tabela 5.3** - Parâmetros do modelo de Newton

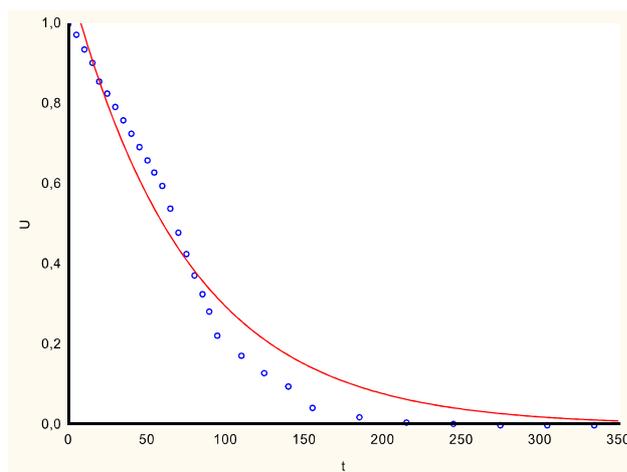
| 70 °C E _{XP1} | Parâmetros |
|---------------------------|------------------------|
| | k (min ⁻¹) |
| | 0,011600 |

Figura 5.5 – Resultados ajustados ao modelo de Midili**Tabela 5.4** - Parâmetros do modelo de Midili

| | Parâmetros | | | |
|---------------|------------|------------------------|----------|------------------------|
| | a (adm) | k (min ⁻¹) | n (adm) | b (min ⁻¹) |
| 70 °C EXP1 | 0,977135 | 0,000651 | 1,658170 | - 0,000014 |

Figura 5.6 – Resultados ajustados ao modelo de Henderson e Pabis**Tabela 5.5** - Parâmetros do modelo de Henderson e Pabis

| | Parâmetros | |
|---------------|------------|------------------------|
| | a (adm) | k (min ⁻¹) |
| 70 °C EXP1 | 1,113756 | 0,013229 |

Figura 5.7 – Resultados ajustados ao modelo Exponencial de dois termos**Tabela 5.6** - Parâmetros do modelo Exponencial de dois termos

| 70 °C | Parâmetros | | | |
|------------------|------------|----------------|-----------------------|----------------|
| | a(adm) | K ₀ | b(min ⁻¹) | K ₁ |
| E _{XP1} | 0,556873 | 0,013229 | 0,556877 | 0,013229 |

Verifica-se, nos quadros 5.2 a 5.7, a análise de variância dos modelos a partir do ajuste das equações matemáticas por regressão não linear aos dados de cinética de secagem do mesocarpo de ‘coco verde’.

Quadro 5.2 Análise de Variância do modelo Logarítmico

| Designação da Equação | Temperatura (°C) | Fonte de Variação | Média Quadrática | F _{calculado} | R ² |
|-----------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------------|----------------|
| Logarítmico | 70 | Regressão (R) | 3,170240 | 906,2777 | 0,986590139 |
| | | Residual (r) | 0,003498 | | |

Quadro 5.3 Análise de Variância do modelo de Page Modificado

| Designação da Equação | Temperatura (°C) | Fonte de Variação | Média Quadrática | F _{calculado} | R ² |
|-----------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------------|----------------|
| Page Modificado | 70 | Regressão (R) | 4,793393 | 85499,10 | 0,999827653 |
| | | Residual (r) | 0,000657 | | |

Quadro 5.4 Análise de Variância do modelo de Newton

| Designação da Equação | Temperatura (°C) | Fonte de Variação | Média Quadrática | F _{calculado} | R ² |
|-----------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------------|----------------|
| Newton | 70 | Regressão (R) | 9,427312 | 1537,152 | 0,974594413 |
| | | Residual (r) | 0,006133 | | |

Quadro 5.5 Análise de Variância do modelo de Midili

| Designação da Equação | Temperatura (°C) | Fonte de Variação | Média Quadrática | F _{calculado} | R ² |
|-----------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------------|----------------|
| Midili | 70 | Regressão (R) | 0,384440 | 1,238990 | 0,997844488 |
| | | Residual (r) | 0,310285 | | |

Quadro 5.6 - Análise de Variância do modelo Exponencial de Dois Termos

| Designação da Equação | Temperatura (°C) | Fonte de Variação | Média Quadrática | F _{calculado} | R ² |
|----------------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------------|----------------|
| Exponencial de Dois Termos | 70 | Regressão (R) | 2,380778 | 4632,152 | 0,982362407 |
| | | Residual (r) | 0,003156 | | |

Quadro 5.7 Análise de Variância do modelo de Henderson e Pabis

| Designação da Equação | Temperatura (°C) | Fonte de Variação | Média Quadrática | F _{calculado} | R ² |
|-----------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------------|----------------|
| Henderson e Pabis | 70 | Regressão (R) | 3,820501 | 1070,797 | 0,99688165 |
| | | Residual (r) | 0,000825 | | |

Observa-se que os modelos que apresentaram melhor concordância aos resultados experimentais das amostras submetidas a 70°C foram o Page Modificado (0,9998) e Midili (0,9978).

Modenes *et al.* (2012), estudando as características do processo de secagem do bagaço de laranja para a faixa de temperatura de 33 até 92°C e velocidade do ar constante. Dos modelos usados o modelo de Page Modificado apresentou melhores resultados segundo os critérios estatísticos Teste F e R², portanto, foi considerado o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para todas as condições de secagem estudadas.

Sousa *et al.* (2015) ao estudar as cinéticas de secagem das cascas de cajá e de umbu-cajá em estufa com circulação de ar sob diferentes condições de temperatura e aplicar equações que melhor represente o ajuste dos dados experimentais verificou com base nos resultados apresentados para as condições operacionais utilizadas, que a cinética de secagem das cascas de cajá e de umbu-cajá ocorreu nos períodos de taxa decrescente, a equação que representou o fenômeno de secagem do umbu-cajá apresentando os melhores resultados foi de Midili.

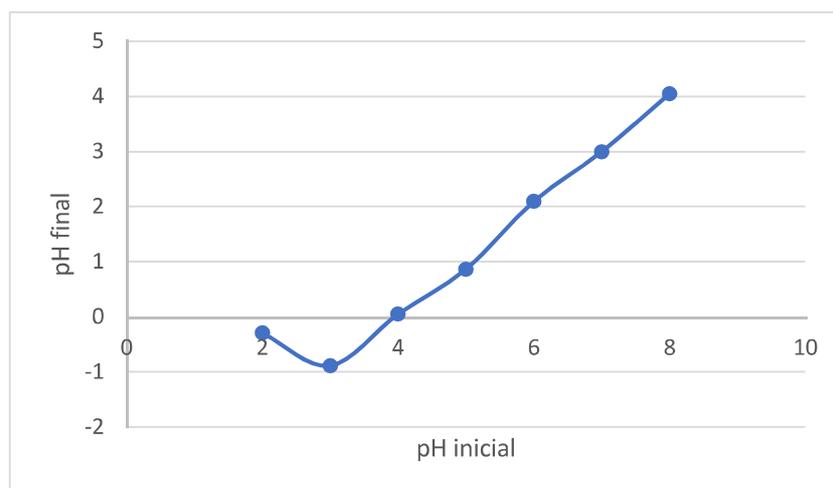
Sousa (2015) ao analisar a secagem da casca de banana constatou a partir das curvas de cinética de secagem que a velocidade de secagem ocorre mais rapidamente quando os parâmetros operacionais temperatura de 70 °C, tempo de secagem de 12h e massa da casca de banana de 300g. E que dentre os modelos testados para o processo de secagem o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo proposto por Midili, com um coeficiente de determinação (R^2) acima de 0,96 para todos ensaios de secagem, corroborando com os nossos resultados.

O coeficiente de correlação (R^2) obtido para os modelos ajustados foram superiores a 0,95, o que significa dizer que a percentagem de variação explicada pelo modelo foi maior que 95%; desta forma, os modelos ajustados foram estatisticamente significativos, uma vez que se aproximam de 100%.

5.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO

- **PCZ (Ponto de Carga Zero)**

Os processos de adsorção são fortemente dependentes do pH, que afeta a carga superficial do adsorvente, bem como o grau de ionização e as espécies do adsorvato (Da Silva et al, 2010). Este fato justifica a investigação da eficiência da adsorção numa ampla faixa de pH, bem como a determinação do ponto de carga zero do adsorvente. A Figura 5.8 apresenta a relação entre o pH inicial e o final das soluções.

Figura 5.8 - Relação entre o pH inicial e final das soluções

De acordo com o gráfico o PCZ do pó de mesocarpo de ‘coco verde’ é 4,0. Segundo Souza (2009), o PCZ para a casca do coco é de 4,1, sendo este uma alternativa econômica em meio aos adsorventes comerciais que possuem alto custo para produção, além de ser renovável e disponível. Dessa forma, o seu uso é de grande interesse ambiental, podendo adsorver corantes têxteis, como o turquesa remazol e azul remazol. Cambuim (2009) também realizou estudos sobre o coco, mostrando que o PCZ do mesmo é de 4,3. E ainda, que possui rápida adsorção em todas as espécies de ferro, adsorvendo 37,3% em apenas cinco minutos de contato.

Ao estudar como se obter uma adsorção eficiente, destacando-se o ponto de carga zero, por permitir prever o pH ideal, ou seja, o pH ótimo do adsorvente para maior eficiência na adsorção, De Freitas *et al.*, (2015) encontrou que 4,43 é o pH ideal do fruto.

- **Planejamento experimental ‘in natura’**

Para o desenvolvimento dos estudos da adsorção, foram usados o pó do mesocarpo de ‘coco verde’ obtido a 70°C.

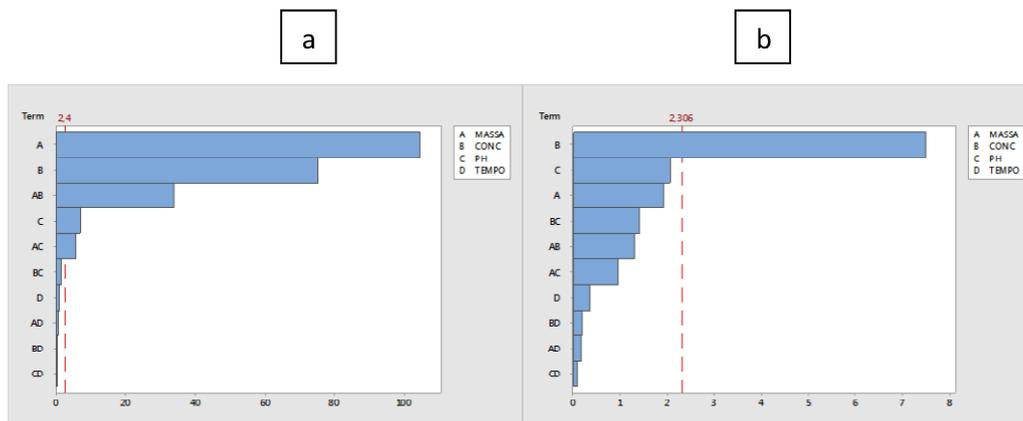
Usando um planejamento fatorial 2^4 com três repetições no ponto central como observados no quadro, (5.8). No mesmo pode-se observar as variáveis de resposta: quantidade de Cu^{2+} por massa de mesocarpo de ‘coco verde’ (qt) e a redução de Cu^{2+} após o processo de adsorção (% red).

Quadro 5.8 - Planejamento fatorial 2^4 com três repetições no ponto central com variáveis de resposta.

| EXP | MASSA (g) | CONC (ppm) | pH | TEMPO (min) | QT (mg.g ⁻¹) | RED % |
|-----|-----------|------------|----|-------------|--------------------------|-------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 2,3133 | 92,53 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1,1325 | 90,60 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | 4,0127 | 80,25 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 2,0248 | 80,99 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | 2,4890 | 99,56 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1,1710 | 93,68 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | 4,1247 | 82,49 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 | 2,0033 | 80,13 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | 2,3791 | 95,16 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1,1222 | 89,78 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 3,9931 | 79,86 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 | 2,0377 | 81,51 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 2,4942 | 99,77 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1,1885 | 95,08 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 | 4,1679 | 83,36 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | 2,0135 | 80,54 |
| 17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,0610 | 82,44 |
| 18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,0775 | 83,10 |
| 19 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,0761 | 83,04 |

Na Figura 5.9 representada pelo gráfico de Pareto apresentamos as influências das variáveis independentes (massa, concentração, pH e tempo) na variável resposta quantidade de Cu^{2+} adsorvida (qt), as variáveis independentes Massa, Concentração e pH apresentaram efeito positivo, o que significa que a medida em que diminui a massa e aumenta a concentração a quantidade de Cu^{2+} adsorvida aumenta, isto pode ser verificado no experimentos 3 e 7 por exemplo, assim como o pH, em menor massa e menor pH melhor resposta (qt).

Figura 5.9 – Gráfico de Pareto – (a) Efeitos para quantidade adsorvida (qt) no tempo e (b) Efeitos para remoção (red)



Na equação 5.1 apresentamos o modelo matemático que representa as variáveis que tiveram maior influência na quantidade adsorvida (qt) de Cu^{2+} e na Tabela 5.7 a ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente o qt .

$$qt = -0,569 + 1,525X_1 + 0,11749X_2 - 0,0299X_3 - 0,2186X_1X_2 - 0,140 X_1X_3 \quad (5.1)$$

Onde:

qt = quantidade adsorvida;

X_1 = massa;

X_2 = concentração e,

X_3 = pH.

Tabela 5.7 – ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente o qt .

| ANOVA | SQ_r | SQ_R | F_{cal} | F_{tab} | R^2 |
|-------|--------|---------|-----------|-----------|-------|
| | 0,075 | 13,9341 | 185,788 | 4,414 | 99,83 |

Na equação 5.2 apresentamos o modelo matemático que representa as variáveis que tiveram maior influência na remoção de Cu^{2+} .

$$red = 55,9 + 1,65 X_1 \quad (5.2)$$

Onde:

red = quantidade removida e X_1 = concentração.

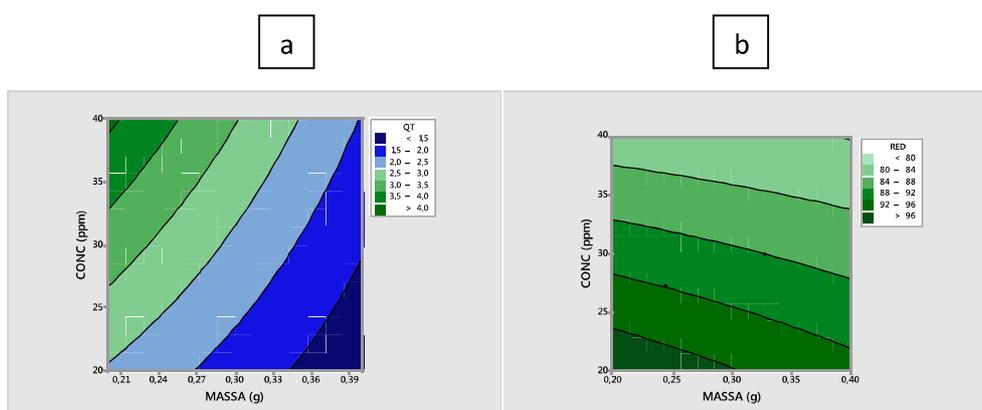
Tabela 5.8 – ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente a red.

| ANOVA | SQ _r | SQ _R | F _{cal} | F _{tab} | R ² |
|-------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|
| | 1,0 | 823,419 | 823,419 | 4,414 | 95,97 |

Com o coeficiente de correlação (R²) igual 99,83%(qt) e 95,97%(red) o modelo é considerado estatisticamente significativo.

Na Figura 5.10, temos o gráfico de contorno para a interação entre Concentração e Massa. Notamos que, para que se tenham maiores valores de qt devo ter maiores valores de concentração e menores valores de massa.

Figura 5.10 – Gráfico de Contorno planejamento experimental ‘in natura’ (a) resposta qt e (b) remoção em função da massa e concentração.



No estudo de Rocha *et al.* (2012) foi observado resultados semelhantes, ele obteve uma maior redução na capacidade adsorptiva aumentando a massa de mesocarpo de ‘coco verde’ e para os demais fatores independentes (pH e Tempo e suas interações) que não apresentaram valores estatisticamente significativos.

- **Planejamento experimental com material ativado**

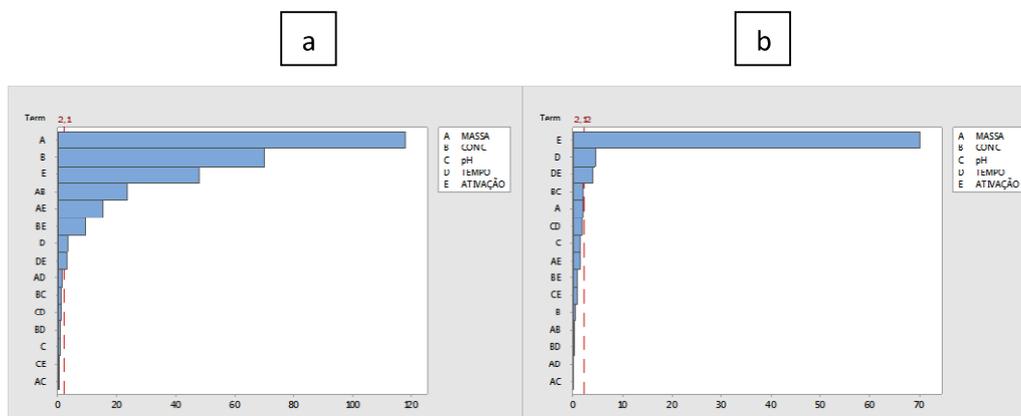
O planejamento fatorial de 2⁵ foi feito tendo como variáveis resposta a quantidade de Cu²⁺ adsorvida por massa utilizada (qt) e a redução de após a adsorção.

O planejamento fatorial e os dados de entrada podem ser observados na Tabela 5.9, de maneira geral em determinadas concentrações a eficiência da adsorção usando o bioissorvente o pó do mesocarpo de ‘coco verde’ é bem significativo em termos de remoção por quantidade adsorvida.

Tabela 5.9 – Planejamento fatorial completo 2^5 e valores de entrada e resposta

| EXP | MASSA (g) | CONC (ppm) | pH | TEMPO (min) | CONC _{final} | QT (mg.g ⁻¹) | RED % |
|-----|--------------|---------------|----|----------------|-----------------------|-----------------------------|----------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 10,4474 | 3,694075 | 73,8815 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | 10,5214 | 1,842413 | 73,69651 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | 15,72175 | 5,534782 | 73,79709 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | 15,91907 | 2,755058 | 73,46821 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | 10,59128 | 3,67609 | 73,5218 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | 11,13393 | 1,80413 | 72,16518 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | 15,50387 | 5,562017 | 74,16022 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 | 15,7793 | 2,763794 | 73,70117 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | 9,682762 | 3,789655 | 75,7931 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 | 10,72694 | 1,829566 | 73,18264 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | 13,79782 | 5,775272 | 77,00363 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 | 14,28291 | 2,857318 | 76,19514 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | 8,498808 | 3,937649 | 78,75298 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 | 8,782464 | 1,951096 | 78,04384 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 | 14,01159 | 5,748551 | 76,64735 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | 14,98178 | 2,813639 | 75,03037 |
| 17 | -1 | -1 | -1 | -1 | 0,211133 | 4,973608 | 99,47217 |
| 18 | 1 | -1 | -1 | -1 | 0,642783 | 2,459826 | 98,39304 |
| 19 | -1 | 1 | -1 | -1 | 0,794888 | 7,400639 | 98,67519 |
| 20 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1,008657 | 3,686959 | 98,3189 |
| 21 | -1 | -1 | 1 | -1 | 0,223466 | 4,972067 | 99,44134 |
| 22 | 1 | -1 | 1 | -1 | 0,32624 | 2,47961 | 99,1844 |
| 23 | -1 | 1 | 1 | -1 | 0,951104 | 7,381112 | 98,41483 |
| 24 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1,304646 | 3,66846 | 97,82559 |
| 25 | -1 | -1 | -1 | 1 | 0,745557 | 4,906805 | 98,13611 |
| 26 | 1 | -1 | -1 | 1 | 0,486567 | 2,46959 | 98,78358 |
| 27 | -1 | 1 | -1 | 1 | 0,585229 | 7,426846 | 99,02462 |
| 28 | 1 | 1 | -1 | 1 | 0,663338 | 3,708541 | 98,89444 |
| 29 | -1 | -1 | 1 | 1 | 0,342683 | 4,957165 | 99,14329 |
| 30 | 1 | -1 | 1 | 1 | 0,23991 | 2,485006 | 99,40023 |
| 31 | -1 | 1 | 1 | 1 | 0,642783 | 7,419652 | 98,9287 |
| 32 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0,679781 | 3,707514 | 98,86703 |

Figura 5.11 – Gráfico de Pareto – (a) Efeitos para quantidade adsorvida no tempo e (b) Efeitos para remoção com material ativado



Na equação 5.3 apresentamos o modelo matemático que representa as variáveis que tiveram maior influência na quantidade adsorvida (qt) de Cu^{2+} .

$$\begin{aligned}
 qt = & -0,228 + 0,292 X_1 + 0,16546 X_2 + 0,0525 X_3 - 0,0025 X_4 + 0,6455 X_5 & (5.3) \\
 & - 0,2719 X_1X_2 - 0,028 X_1X_3 - 0,0422 X_1X_4 - 1,772 X_1X_5 \\
 & - 0,00118 X_2X_3 + 0,000291 X_2X_4 + 0,01066 X_2X_5 \\
 & - 0,01054 X_4X_5
 \end{aligned}$$

Onde:

qt = quantidade adsorvida,

X_1 = massa,

X_2 = concentração,

X_3 = pH,

X_4 = tempo e

X_5 = ativação.

Tabela 5.7 – ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente o qt .

| ANOVA | SQ _r | SQ _R | F _{cal} | F _{tab} | R ² |
|-------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|
| | 0,050 | 94,9377 | 1898,754 | 2,690 | 99,93 |

Na equação 5.4 apresentamos o modelo matemático que representa as variáveis que tiveram maior influência na remoção de Cu^{2+} .

$$\text{red} = 82,53 - 0,158 X_1 + 13,90 X_2 - 0,2167 X_1 X_2 \quad (5.4)$$

Onde:

red = quantidade removida;

X_1 = ativação,

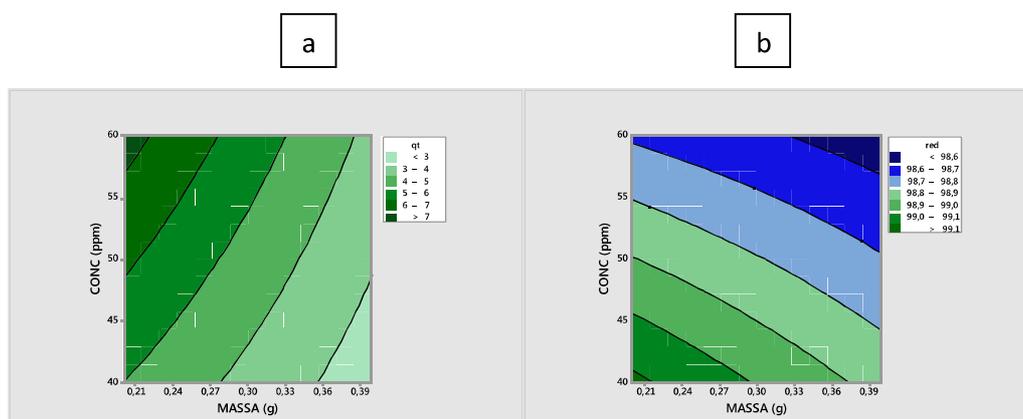
X_2 = tempo.

Tabela 5.8 – ANOVA e coeficiente de determinação do planejamento fatorial tendo como variável dependente a red.

| ANOVA | SQ _r | SQ _R | F _{cal} | F _{tab} | R ² |
|-------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|----------------|
| | 1,6 | 4600,33 | 2875,206 | 4,171 | 99,68 |

Com o coeficiente de correlação (R^2) igual 99,93%(qt) e 99,68%(red) o modelo é considerado estatisticamente significativo.

Figura 5.12 – Gráfico de Contorno planejamento experimental com material ativado
(a) resposta qt e (b) remoção em função da massa e concentração.



Os resultados encontrados mostram que há variação entre percentuais de remoção, observou-se que o material ‘in natura’ reteve menos que o material ativado,

isso é um rendimento já esperado devido a ativação química favorecer a adsorção de metais por seus sítios ativos.

Segundo De Jesus (2013), é possível verificar que a fibra de coco tratada quimicamente apresenta maior porosidade em relação à bruta devido ao efeito oxidativo do peróxido de hidrogênio que atua degradando parte da lignina da fibra.

Para as concentrações iniciais, a concentração final pós adsorção pelo pó do mesocarpo de ‘coco verde’ in natura, conseguimos chegar a 8,498 mg/L e do mesocarpo ativado 0,239 mg/L.

A resolução n° 430/11 aqui já citada (tópico 1) que especifica sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, até o valor de 1,0mg/L de Cobre em despejos industriais é permitido, vimos isto somente nos experimentos sob condição de ativação, e estão abaixo do valor aceitável.

Da Silva (2010) encontrou condições semelhantes usando o carvão ativado para remoção de cobre, no seu estudo essa remoção chegou a 99,87% numa concentração inicial de 25,5 ppm.

Desta forma esses dados corroboram para que se faça uso de biossorventes, uma vez que o carvão ativado resulta de processo químico, possui um alto custo de produção, enquanto o adsorvente natural é de baixo custo e grande disponibilidade (CESARIN, 2014).

- **Cinética de Adsorção**

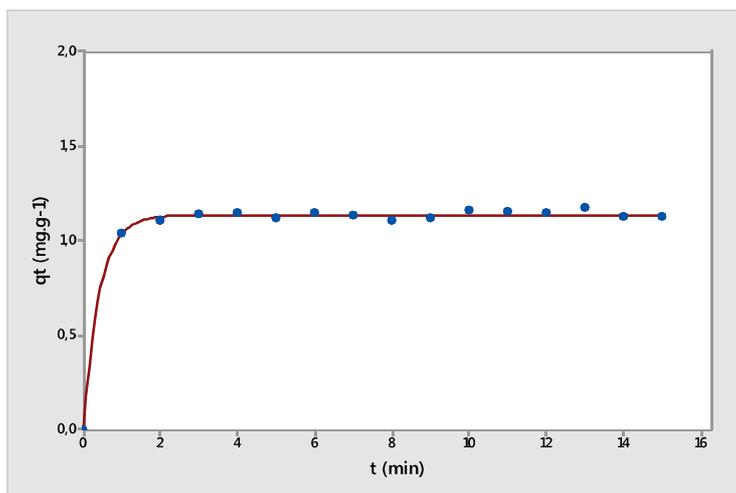
Para determinar a cinética de adsorção para o biossorvente em questão foram utilizadas as condições ótimas de massa, concentração e pH a partir dos resultados do planejamento experimental, para ambas condições de material.

Cinética de Adsorção com uso do material ‘in natura’

É possível observar no gráfico de contorno na Figura 5.12 as condições ótimas para realização da cinética de adsorção.

Nesse estudo foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem (Figuras 5.14 e 5.15).

Figura 5.14 – Representação do ajuste ao modelo cinético de pseudo-primeira ordem

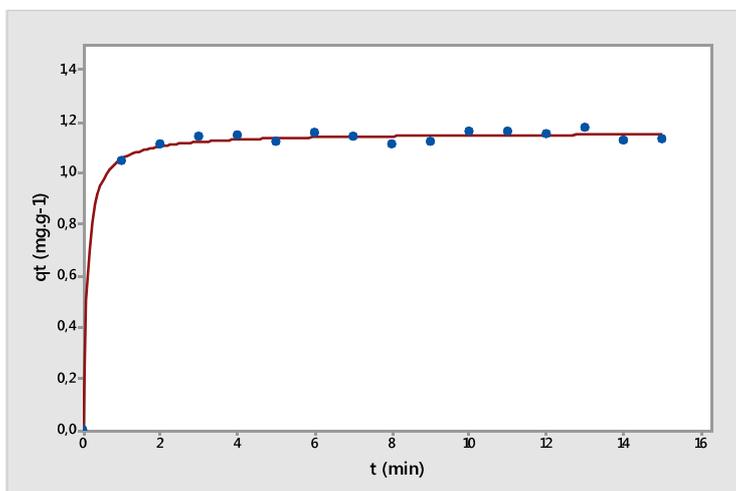


Quadro 5.3 – Parâmetros da Cinética de Adsorção do pó de mesocarpo de ‘coco verde’ ‘in natura’ para o modelo de Pseudo primeira ordem e ANOVA

| Parâmetros | Fonte de variação | Soma dos Quadrados | GL | Média Quadrática | F (calculado) | F (tabelado) | Teste F | R ² |
|---|-------------------|--------------------|----|------------------|---------------|--------------|---------|----------------|
| K ₁ [g(mg ⁻¹ .min ⁻¹) 1,14226 | Regressão | 1,20464 | 1 | 1,204645 | 3469,23 | 4,66719273 | 743,32 | 0,996 |
| Qt (mg.g ⁻¹) 2,43016 | Residual | 0,00451 | 13 | 0,000347 | | | | |

O gráfico que mostra a relação entre quantidade removida em função do tempo mostra o comportamento de uma equação de pseudo-segunda ordem. A Figura 5.15 representa o modelo para a adsorção do Cu²⁺.

Figura 5.15 – Representação do ajuste ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem



Quadro 5.3 – Parâmetros da Cinética de Adsorção do pó de mesocarpo de ‘coco verde’ ‘in natura’ para o modelo de Pseudo-segunda Ordem e ANOVA

| Parâmetros | Fonte de variação | Soma dos Quadrados | GL | Média Quadrática | F (calculado) | F (tabelado) | Teste F | R ² |
|--|-------------------|--------------------|----|------------------|---------------|--------------|---------|----------------|
| K ₂ [g(mg ⁻¹ .min ⁻¹)] 8,95849 | Regressão | 1,24831 | 1 | 1,248312 | 790,87 | 4,66719 | 169,45 | 0,983 |
| Q _t (mg.g ⁻¹) 1,15856 | Residual | 0,02052 | 13 | 0,001578 | | | | |

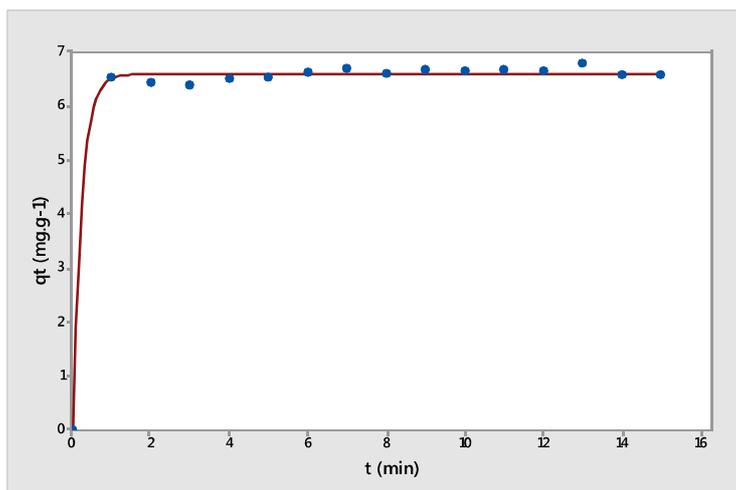
Os modelos de pseudo primeira e segunda ordem se ajustam ao processo de adsorção do material ‘in natura’ de acordo com o coeficiente de correlação 0,996 e 0,983 respectivamente. Os resultados mostram que o modelo de pseudo segunda ordem melhor se ajusta (maior R²). Nesse caso a reação é controlada por um mecanismo de quimissorção, onde nela as moléculas unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas e tendem a se acomodarem em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato.

Graebin (2014) analisou com bagaço da cana-de-açúcar a adsorção do metal níquel, o seu estudo mostrou resultados semelhantes, onde utilizando os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem se ajustou ao processo, obteve coeficientes de determinação acima de 0,99 para ambos.

Planejamento experimental ativado

Para determinar a quantidade adsorvida no equilíbrio (Q_{eq}), relacionou-se o tempo (min.) e a quantidade de íons removida (mg.g⁻¹). Os gráficos que assim relacionam são representados pelo modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e são apresentados pelas Figuras 5.16 e 5.17 respectivamente.

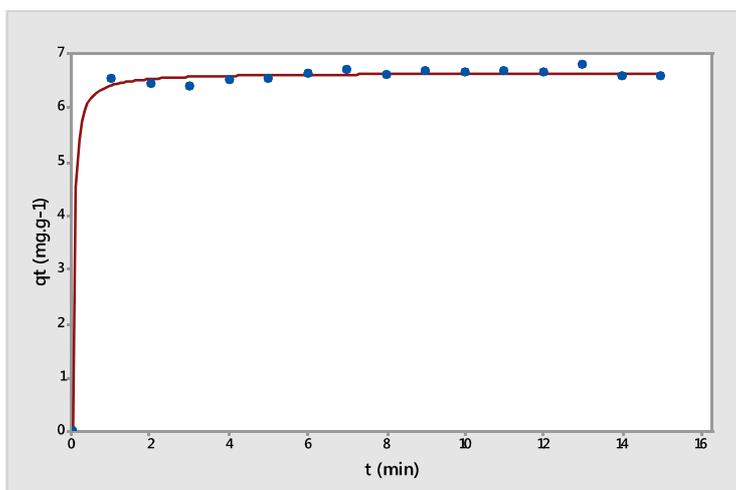
Figura 5.16 – Representação do ajuste ao modelo cinético de pseudo primeira –ordem para o material ativado



Quadro 5.5 – Parâmetros da Cinética de Adsorção do pó de mesocarpo de ‘coco verde’ ativado para o modelo de Pseudo-primeira Ordem e ANOVA

| Parâmetros | Fonte de variação | Soma dos Quadrados | GL | Média Quadrática | F (calculado) | F (tabelado) | Teste F | R ² |
|--|-------------------|--------------------|----|------------------|---------------|--------------|---------|----------------|
| K ₁ [g(mg ⁻¹ .min ⁻¹)] 4,49866 | Regressão | 40,65769 | 1 | 40,657687 | 3461,29 | 4,66719 | 741,62 | 0,996 |
| Q _t (mg.g ⁻¹) 6,61829 | Residual | 0,15270 | 13 | 0,011746 | | | | |

Figura 5.17 – Representação do ajuste ao modelo cinético de pseudo segunda-ordem para o material ativado



Quadro 5.5 – Parâmetros da Cinética de Adsorção do pó de mesocarpo de ‘coco verde’ ativado para o modelo de Pseudo segunda-ordem e ANOVA.

| Parâmetros | Fonte de variação | Soma dos Quadrados | GL | Média Quadrática | F (calculado) | F (tabelado) | Teste F | R ² |
|--|-------------------|--------------------|----|------------------|---------------|--------------|---------|----------------|
| K ₂ [g(mg ⁻¹ .min ⁻¹)] 0,0 | Regressão | 41,16289 | 1 | 41,162891 | 3051,10 | 4,66719 | 653,73 | 0,996 |
| Q _t (mg.g ⁻¹) 1930,72 | Residual | 0,17538 | 13 | 0,013491 | | | | |

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem determinam que a força motriz no processo de adsorção é a diferença entre a concentração da fase sólida em qualquer tempo e da fase líquida no equilíbrio, sendo a taxa de adsorção proporcional à força motriz para a equação de pseudo-primeira ordem e o quadrado da força motriz para o modelo de pseudo-segunda ordem (Ho Mackay, 1998). Conforme apresentado nos Quadros, os coeficientes de correlação obtidos, indicam que os modelos de pseudo primeira e segunda ordem se ajusta ao processo de adsorção do material ativado (0,996).

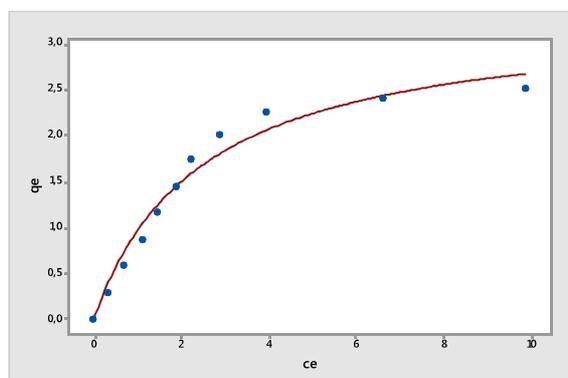
- **Estudo do Equilíbrio**

Planejamento experimental ‘in natura’

Os experimentos para obtenção das isotermas de adsorção do Cobre foram realizados conforme descritos na subseção 4.8.

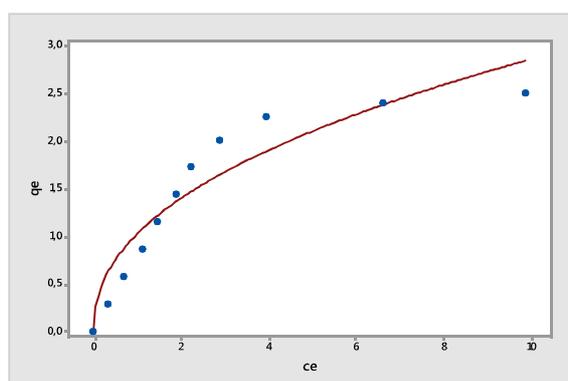
As figuras 5.18 a 5.22 representam as isotermas de adsorção para o íon Cu²⁺. Os parâmetros obtidos no estudo das isotermas são apresentados nos quadros 5.6 a 5.10.

Figura 5.18 – Representação do ajuste ao modelo de Langmuir

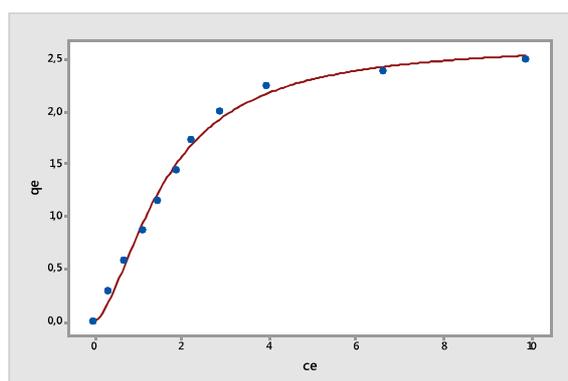


Quadro 5.6 – Parâmetros do modelo de Isotermas de Langmuir

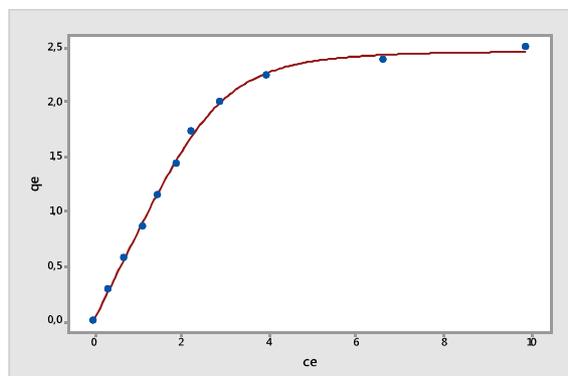
| Parâmetros | | | |
|-----------------|----------------------------------|---------|-------|
| Langmuir | $q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | K_L | R^2 |
| | 4,66109 | 0,18357 | 0,994 |

Figura 5.19 – Representação do ajuste ao modelo de Freundlich**Quadro 5.7** – Parâmetros do modelo de Isotermas de Freundlich

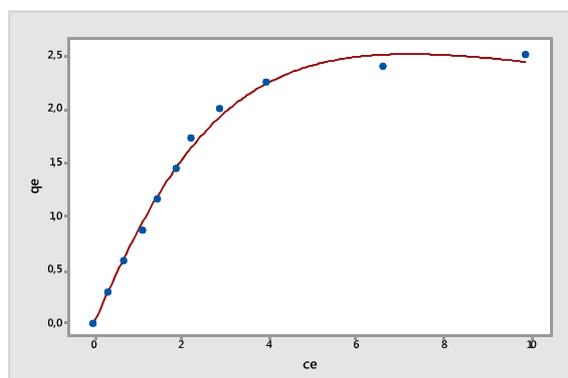
| Parâmetros | | | |
|-------------------|---------|---------|-------|
| Freundlich | n_F | K_f | R^2 |
| | 1,73243 | 0,83688 | 0,992 |

Figura 5.20 – Representação do ajuste ao modelo de Sips**Quadro 5.8** – Parâmetros do modelo de Isotermas de Sips

| Parâmetros | | | | |
|-------------|----------------------------------|---------|---------|-------|
| Sips | $q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | K_S | n_S | R^2 |
| | 4,54122 | 0,44919 | 1,67566 | 0,896 |

Figura 5.21– Representação do ajuste ao modelo de Toth**Quadro 5.9** – Parâmetros do modelo de Isotermas de Tóth

| Parâmetros | | | | |
|------------|-----------------------|--------|---------|-------|
| Tóth | $q(\text{mg.g}^{-1})$ | K_T | n_T | R^2 |
| | 9,36125 | 0,3642 | 0,53155 | 0,764 |

Figura 5.22 – Representação do ajuste ao modelo de Redlich**Quadro 5.10** – Parâmetros do modelo de Isotermas de Redlich

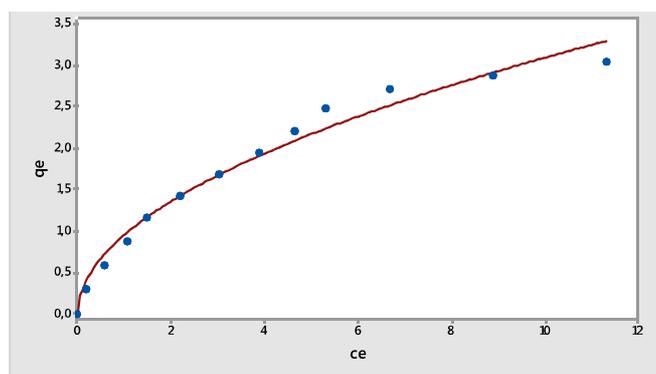
| Parâmetros | | | | |
|------------|-----------------------|--------|---------|-------|
| Redlich | $q(\text{mg.g}^{-1})$ | K_P | n_P | R^2 |
| | 13,6482 | 0,0674 | 1,16135 | 0,664 |

Os coeficientes de correlação e o parâmetro (0,994, $K_L = 0,18357$) indicam que o modelo de Langmuir representa melhor e mostra a afinidade dos íons pelos os sítios ativos e a força de interação adsorvente-adsorvato, e Freundlich (0,992, $n = 1,73243 > 1$) mostra que a isoterma é favorável as condições de adsorção (COELHO *et al*, 2014).

Planejamento experimental ativado

As Figuras 5.23 a 5.27 representam as isotermas de adsorção para o íon Cu^{2+} . Os parâmetros obtidos no estudo das isotermas são apresentados nos quadros 5.11 a 5.15.

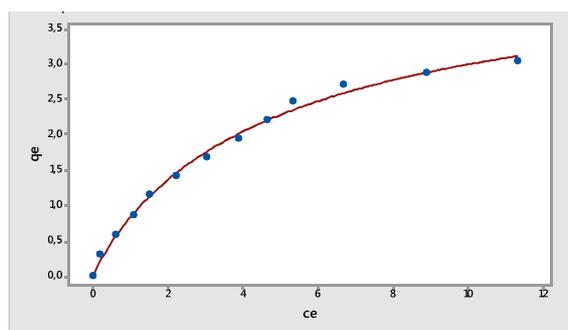
Figura 5.23 – Representação do ajuste ao modelo de Freundlich para o experimento ativado



Quadro 5.11 – Parâmetros do modelo de Isotermas de Freundlich

| Parâmetros | | | |
|------------|---------|---------|-------|
| Freundlich | n_f | K_f | R^2 |
| | 1,95878 | 0,95547 | 0,976 |

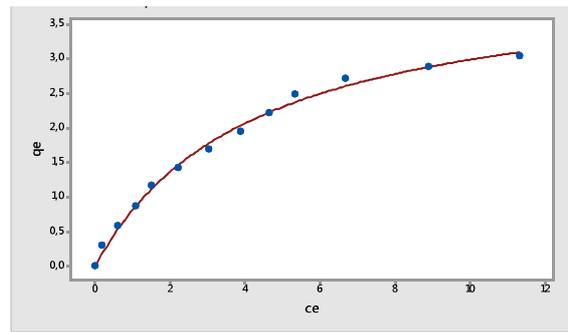
Figura 5.24 – Representação do ajuste ao modelo de Sips para o experimento ativado



Quadro 5.12 – Parâmetros do modelo de Isotermas de Sips

| Parâmetros | | | | |
|------------|----------------------------------|---------|----------|-------|
| Sips | $q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | K_s | n_s | R^2 |
| | 4,09608 | 0,22295 | 0,920181 | 0,973 |

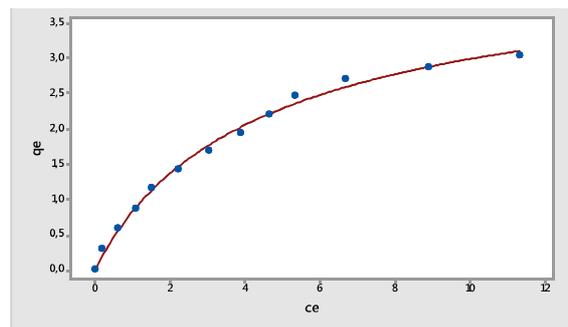
Figura 5.25 – Representação do ajuste ao modelo de Langmuir para o experimento ativado



Quadro 5.13 – Parâmetros do modelo de Isotermas de Langmuir

| Parâmetros | | | |
|-----------------|----------------------------------|---------|-------|
| Langmuir | $q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | K_L | R^2 |
| | 4,24535 | 0,23713 | 0,992 |

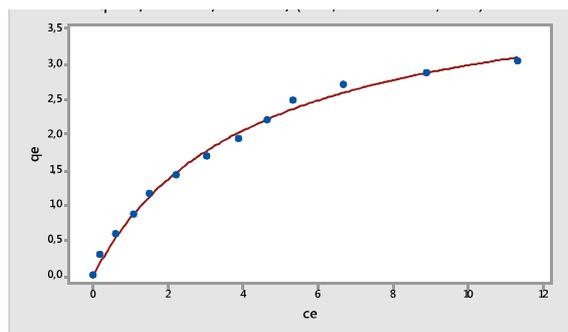
Figura 5.26 – Representação do ajuste ao modelo de Tóth para o experimento ativado



Quadro 5.14 – Parâmetros do modelo de Isotermas de Tóth

| Parâmetros | | | | |
|-------------|----------------------------------|----------|----------|-------|
| Tóth | $q(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ | K_T | n_T | R^2 |
| | 4,58994 | 0,281074 | 0,887619 | 0,870 |

Figura 5.26 – Representação do ajuste ao modelo de Redlich para o experimento ativado



Quadro 5.15 – Parâmetros do modelo de Isotermas de Redlich

| Parâmetros | | | | |
|------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Redlich | q(mg.g ⁻¹) | K _P | n _P | R ² |
| | 4,02709 | 0,25545 | 0,98036 | 0,990 |

Os coeficientes de correlação indicam que o modelo de Langmuir (0,992), é o que melhor se ajusta na adsorção de Cu²⁺ nos experimentos de adsorção com o material ativado caracterizando que a adsorção ocorre em monocamada e que cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida (NASCIMENTO et al, 2014). E com parâmetro $K_L = 0,23713$ ($> 0,18357$), apresenta maior afinidade para este tipo de material que para o material ‘in natura’, tornando a natureza do adsorvente conveniente a adsorção, como é constatado em seu desempenho de remoção.

6. CONCLUSÃO

O material utilizado neste estudo apresentou uma boa capacidade de adsorção. O modelo cinético que apresentou melhor ajuste no processo de secagem a 70°C foi Page Modificado ($R^2 = 0,9998$).

A quantidade de Cu^{2+} adsorvida no processo utilizando o pó do mesocarpo apresentou resultados mais satisfatórios com remoção na faixa de 99% para os ensaios com material ativado.

Os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem se ajustam ao processo de adsorção do material 'in natura' de acordo com o coeficiente de correlação 0,996 e 0,983 respectivamente. Os resultados mostram que o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajusta (maior R^2). Nesse caso a reação é controlada por um mecanismo de quimissorção. E no estudo com o material ativado os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem se ajusta ao processo com o coeficiente de correlação 0,996.

Entre as isotermas ajustadas aos dados experimentais, os coeficientes de correlação indicam que o modelo de Langmuir ($> 0,99$), é o que melhor se ajusta na adsorção de Cu^{2+} , caracterizando que a adsorção ocorre em monocamada.

Conclui-se que o pó de mesocarpo de 'coco verde' nas condições 'in natura' e ativado mostrou-se ser um adsorvente atrativo, e de grande potencial adsorptivo, podendo ser considerado um biossorvente ideal para processo de adsorção de Cu^{2+} .

7. REFERÊNCIAS

ARAÚJO, K. S.; CUNHA, P. C. R.; URIAS, P. M.; FLORÊNCIO, T. M.; MALPASS, G. R. P. Estudo da degradação de corantes por eletrocatalise para tratamento de efluentes têxteis. In: V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental Belo Horizonte/MG – 24 a 27/11/2014.

BOAS,N.V.;CESARIN,J.;CAETANO,J.;JUNIOR,A.C.G.;TARLEY,C.R.T.;DRAGUNSKI,D.C.Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados.Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental v.16, n.12, p.1359–1366, 2012,Campina Grande, PB, UAEEA/UFCG.

BENASSI, A. C. Caracterizações biométrica, química e sensorial de frutos de coqueiro variedade anã verde. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, UNESP, Jaboticabal-SP. 2006. 114 f.

CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K. S. de; ROCHA, M. M. dos S.; ALMEIDA, R. M. R. G.; GOMES, M. A. Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pre-tratamentos químicos. Revista Engevista, v. 19, n.1, pag 99-108, janeiro, 2017.

CARDOSO, N.F, Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos, Tese (Doutor em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.

CASARIN, J. - Adsorção de íons metálicos utilizando a casca da semente de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B. K) como biossorvente. 2014. 150 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

CEMPRE. Perfil de recicladora de fibras de coco. São Paulo, 1998. 35p. (Reciclagem & Negócio: Fibra de Coco).

COONEY, D.O. Adsorption Design for WasterwaterTreatment, Lewis Publishers, London, England, UK, 1999.

COSTA, D. D.; KEMPKA, A. P.; SKORONSKI E. A contaminação de mananciais de abastecimento pelo nitrato: o panorama do problema no Brasil, suas consequências e as soluções potenciais. REDE – Revista Eletrônica do PRODEMA, Fortaleza, Brasil, v. 10, n. 2, p. 49-61, jul./de. 2016. ISSN: 1982-5528.

COUTINHO, A. R. et al. Preparação de carvão ativado a partir de fibras de celulose. In: Encontro Brasileiro Sobre Adsorção, 2, 2000, Anais. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2000. p. 139-161.

DE JESUS, N. N. M. Remoção de cézio e amerício utilizando fibra de coco para a aplicação no tratamento de rejeitos radioativos. 2013. Dissertação de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações. São Paulo, 2013. fls 80.

DERMIBAS, A, Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. Journal of Hazardous Materials 157 (2008) 220–229.

ELEFTERIOU, E. P. e KARATAGLIS, S. (1989) Ultrastructural and morphological characteristics of cultivated wheat growing on copper-polluted fields. Botanic Acta 102: 134–140.

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Beneficiamento da Casca de Coco Verde. Disponível em: <http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_3830>. Acesso em 14 de set. de 2015.

EMBRAPA. Beneficiamento da casca de coco verde. 2011. Disponível em <http://www.embrapa.gov.br/imprensa/noticias/2011/agosto/bn.2004-11-25.2909531514>>. Acesso em 30 de jul 2017.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 15 mar. 2009.

FERREIRA, J.M.S.; WARWICK, D.R.N.; SIQUEIRA, L.A. A Cultura do coqueiro no Brasil. 2 ed. Brasília. Embrapa. 1988. 292p.

FERREIRA, L.C. S. Recuperação de nutrientes de esgoto tratado após filtração em membranas. 2016. Dissertação de Mestre em Engenharia Sanitária. 36 fls. Natal 2016.

FERRI, M. G.; MENEZES, N. L. de; MONTEIRO, W. R. Glossário ilustrado de botânica. Departamento de Botânica da USP. São Paulo: Nobel. 1981.

FILHO, A. J. SCHWARTZ. Localização de Indústrias de Reciclagem na cadeia logística reversa de côco verde, Tese de Mestrado de Engenharia Civil – Transportes, UFES, 2006.

FÖRSTNER, U e WITTMAN, G. T. W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer - Verlag, Berlin, 486 pp. (1983).

FREITAS, J. I. de S. Tratamento de água produzida utilizando a técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido de mistura de polieletrólitos e moringa oleífera. 110 fls. Dissertação de mestre em Engenharia Química. Natal, 2016.

FRUTUOSO, L.F.A. Caracterização De Carbono Ativado Por Adsorção E Simulação Molecular Usando Metano Como Gás-Sonda. Trabalho Final de Curso do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará em 2010.

GRAEBIN, G.O, Secagem do bagaço de Cana-De-Açúcar e Estudo da sua aplicação na remoção de metal pesado, dissertação (mestre em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2014.

HAEHNEL, W. Photosynthetic electron transport in higher plants. *Annual Review Plant Physiology*. 35:659-693(1984).

HAN, J. S. Properties of Nonwood Fibers. *Usp/Unesp/Embrapa*, P.115-34, São Carlos (2000).

HEJAZI, S. M.; SHEIKHZADEH, M., ABTAHI, S. M., ZADHOUSH, A. A simple review of soil reinforcement by using natural and synthetic fibers, *Construction and Building Materials*, v. 30, p. 100-116, 2012.

HODSON, E. M. Heavy metal – geochemical bogey men? *Environmental Pollution* 129: 341-343(2004).

JANOS, P.I; et al. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption on untreated low-rank coal (oxihumolite). *Separation and Purification Technology*, 53, 3, p. 322-329, 2007.

JUNIOR, T. R. S. C. Adsorção de cromo (VI) utilizando quitosana com diferentes graus de desacetilação. 72 fls. Dissertação de Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental – PPGQTA Universidade Federal do Rio Grande – FURG. Rio Grande, RS 2012.

KOOGAN, A. e HOUAISS, A. *Koogan/Houaiss enciclopédia e dicionário ilustrado*. 1ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan 1996.

KURNIAWAN, T.A. et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* v 118, p 83–98, 2006.

LI Y e TRUSH M.A. DNA damage resulting from the oxidation of hydroquinone by copper: role for a Cu(II)/Cu(I) redox cycle and reactive oxygen generation. *Carcinogenesis* 7: 1303–1311(1993a).

LI Y e TRUSH M.A. Oxidation of hydroquinone by copper: chemical mechanism and biological effects. *Biochimica et Biophysica Acta* 300: 346–355(1993b).

LUNA, C. M.; GONZÁLEZ, C.A.; TRIPPI, V.S. Oxidative damage caused by excess of copper in oat leaves. *PlantCellPhysiology* 35: 11–15(1994).

MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MELO, E. C. Análise e Descrição Matemática da Cinética de Secagem de Folhas de Capim-limão. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 11, n. 3, p. 301-306, 2007.

MARTINS, W. A.; OLIVEIRA, A. M. B. M. de; MORAIS, C. E. P. de; COELHO, L. F. de O.; MEDEIROS, J. F. de. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*. V. 10, n. 1. 2015.

MENEZES, de M.L *et al.* Análise Da Cinética E Ajustes De Modelos Matemáticos Aos Dados De Secagem Do Bagaço Do Maracujá-Amarelo. *ENGEVISTA*, V. 15, n. 2. p. 176-186, Agosto 2013.

MMA– Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430/11. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Brasília 2011.

MOÇO, S. S. da S. Impregnação de fibras de celulose com nanopartículas de prata, óxido de zinco e óxido de cobre para aplicações antibacterianas. 92 fls. Dissertação de Mestre em Engenharia de Materiais. Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa , 2013.

MODENES, A.N *et al.*; Análise Da Secagem Do Bagaço De Laranja Em Camada Fina Utilizando Modelos Semi-Teóricos E Empíricos. *ENGEVISTA*, V. 14, n. 1. p. 22-33, abril 2012

MORAIS, C. E. P. de; OLIVEIRA, A. M. B. M. de. Avaliação da casca da banana como bioissorvente natural na remoção de cobre para remediação de efluentes aquosos. In: XI Congresso de iniciação científica da Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2014.

NASCIMENTO, I. M. Produção de bioadsorventes obtidos da torta de mamona para remoção de íons cobre e cálcio. 2014. 44f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial)- Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

NASCIMENTO, J. M., LEITE, S. G. F., RIZZO, A. C. L. Estudo da remoção do íon cobre por meio de bioissorção usando biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*). Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016. 48p.

NASCIMENTO, R. F. DO.; LIMA, A. C. A. DE.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G. S. C. ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

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

PARK, K. J. *et al*; Secagem: Fundamentos E Equações. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.16, n.1, p.93-127, 2014 93 ISSN 1517-8595.

PINTO, M. V. de S. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para avaliar o processo de adsorção de uma solução de Cu (II). 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Belém, 2011. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

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

SALOMÃO, M. S. M. B. Dinâmica de metais pesados nas frações particulada e dissolvida na porção inferior do rio Paraíba do Sul, R.J. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – Tese de mestrado em Biociências e Biotecnologia, 1999, 82 p.

SANTANA, I. A. Avaliação química e funcional de polpa de coco verde e aplicação em gelados comestível, São Caetano do Sul, São Paulo: CEUM-EEM, 2012.

SEBRAE Nacional - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. O cultivo e o mercado do coco verde. Disponível em: <http://www.sebrae.com.br/sites/PortalSebrae/artigos/O-cultivo-e-o-mercado-do-coco-verde>>. Acesso em 14 de set. de 2016.

SENHORAS, E. M. Oportunidades da Cadeia Agroindustrial do Coco Verde: do coco verde nada se perde, tudo se desfruta. Revista Urutágua, Maringá, n.5, 2004.

SHI, B.; ALLEN, H.E.; GRASSI, M.T.; HUIZHON, M. (1998) Modeling copper partitioning in surface waters. *WaterResearch* 32:3756-3764.

SHOTYK, W. e LE ROUXY, G. Biogeochemistry and cycling of lead. *Metal IonsBiological Systems* 43:239-275(2005).

SILVA, M.S.P da, et al. Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. Revista DAE nº 193 – setembro-novembro 2013, pag 66-73, SP.

SIQUEIRA, L. A.; ARAGÃO, W. M.; TUPINAMBÁ, E. A. A introdução do coqueiro no Brasil, importância histórica e agrônômica. Aracaju. EMBRAPA Tabuleiros Costeiros. 2002. 24p. (Embrapa Tabuleiros Costeiros, Documento 47).

DE SOUSA, F.C. Secagem de resíduos de *Spondias* sp. em camada fina. *Agropecuária Técnica* (2015) Volume 36 (1): 197-202 Versão Online ISSN 0100-7467 <http://periodicos.ufpb.br/ojs/index.php/at/index>

DE SOUSA, D.D. Produção E Avaliação De Bioadsorventes Obtidos Da Farinha Da Casca De Banana Para A Remoção De Corantes Têxteis Em Águas Residuárias. Dissertação, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, 2015.

SUSCHKA, J.; RYBORZ, S.; LESZCZYNSKA, I. (1994) Surface water and sediment contamination in a old industrial region of Poland — two critical examples. *Water Science Technology* 29: 107 – 114.

VASCONCELOS SOBRINHO, João de. Dicionário de termos técnicos de botânica. Escola de Agricultura São Bento. Recife, 1934.