

## Artigo

## Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético

da Silva, J. E.; Rodrigues, F. I. L.; Pacífico, S. N.; Santiago, L. F.; Muniz, C. R.; Saraiva, G.D.; Nascimento, R. F.; Sousa Neto, V. O\*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (5), 1248-1262. Data de publicação na Web: 5 de novembro de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

### Study of Kinetics and Adsorption Equilibrium Employing Chemically Modified Coconut Shell for the Removal of Pb(II) from Synthetic Bath

**Abstract:** Currently, the industrial sector that employs lead metal in its production, such as the manufacture of cable linings, building elements, pigments, soft welds, and ammunition has caused great contamination in industrial effluents. Faced with these problems, several methods have been applied to reduce the concentration of this toxic metal. The objective of this work is to obtain a low-cost biosorbent with a capacity to remove Pb(II) ions. The modification was through a controlled polymerization reaction in sulfuric medium employing formaldehyde as the starting reagent. The Langmuir, Freundlich, and Temkin models adequately described the adsorption process. They indicated that the modified adsorbent removed Pb (II) with good efficiency and performance. The adsorption capacity of the biosorbent was found to be 120.48 mg.g<sup>-1</sup> which is higher or comparable to the adsorption capacity of various adsorbents reported in literature. The adsorption kinetics indicated that equilibrium was reached within 30 min for the conditions studied and that intrapore diffusion is the limiting step of the Pb (II) adsorption process. The results indicated that CCFP has the high potential for removal of Pb (II) in water.

**Keywords:** Adsorption kinetics; coconut shell; lead.

### Resumo

Atualmente o setor industrial que emprega o metal chumbo na sua produção, tais como, fabricação de forros para cabos, elemento de construção civil, pigmentos, soldas suaves e munições, tem causado grande contaminação em efluentes industriais. Diante desse problema, vários métodos vêm sendo aplicados para reduzir a concentração desse metal tóxico. O objetivo deste trabalho é obter um biosorvente de baixo custo com capacidade para remover íons Pb(II). A modificação foi feita mediante uma reação de polimerização controlada em meio sulfúrico empregando formaldeído como reagente de partida. Os modelos de Langmuir, Freundlich, e Temkin descreveram adequadamente o processo de adsorção. Eles indicaram que o adsorvente modificado removeu o Pb(II) com boa eficiência e performance. A capacidade de adsorção do biosorvente foi de 120,48 mg.g<sup>-1</sup>, o que é maior ou comparável à capacidade de adsorção de vários adsorventes relatados na literatura. A cinética de adsorção indicou que o equilíbrio foi alcançado dentro de 30 min para as condições estudadas e que a difusão intraporo é a etapa limitante do processo de adsorção do Pb(II). Os resultados indicaram que o CCFP possui o alto potencial de remoção de Pb(II) na água.

**Palavras-chave:** Cinética de adsorção; casca do coco; chumbo.

\* Universidade Estadual do Ceará (UECE), Faculdade de Educação Ciências e Letra do Sertão Central (FECLESC), Departamento de Química, Rua José de Queiroz Pessoa 2554, Planalto Universitário, CEP 63900-000, Quixadá-CE, Brasil

✉ [vicente.neto@uece.br](mailto:vicente.neto@uece.br)

DOI: [10.21577/1984-6835.20180086](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180086)

## Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético

José E. da Silva,<sup>a</sup> Francisco I. L. Rodrigues,<sup>a</sup> Sara N. Pacífico,<sup>a</sup> Leonardo F. Santiago,<sup>a</sup> Celio R. Muniz,<sup>b</sup> Gilberto D. Saraiva,<sup>b</sup> Ronaldo F. do Nascimento,<sup>c</sup> Vicente de O. Sousa Neto<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Estadual do Ceará (UECE), Departamento de Química, Centro de Educação, Ciências e Tecnologia da Região dos Inhamuns (CECITEC), CEP 63660-000, Tauá-CE, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Estadual do Ceará (UECE), Departamento de Química, Faculdade de Educação, Ciências e Letras do Sertão Central (FECLESC), CEP 63900-000, Quixadá-CE, Brasil.

<sup>c</sup> Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química Analítica e Físico Química Campus do Pici, CEP 60451-970, Fortaleza-CE, Brasil.

\* [vicente.neto@uece.br](mailto:vicente.neto@uece.br)

*Recebido em 14 de fevereiro de 2018. Aceito para publicação em 1 de outubro de 2018*

### 1. Introdução

### 2. Material e Métodos

#### 2.1. Adsorvente

#### 2.2. Solução sintética de Pb(II)

#### 2.3. Tratamento da casca de coco com formaldeído polimerizado (CCFP)

#### 2.4. Estudo de equilíbrio

#### 2.5. Estudo cinético e de mecanismo

#### 2.6. Potencial de carga zero (PZC)

### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Potencial de carga zero (PZC)

#### 3.2. Estudo de equilíbrio

#### 3.3. Análise de regressão não linear ( $\chi^2$ )

#### 3.4. Estudo cinético e mecanismo

### 4. Conclusão

## 1. Introdução

A contaminação de águas por metais pesados oriundos de efluentes industriais é um problema sério e preocupante devido à alta toxicidade, abundância e persistência

destes contaminantes.<sup>1,2</sup> Outro problema ambiental associado aos metais pesados é a sua subsequente acumulação em habitats aquáticos, microrganismos, na flora e fauna, que, por sua vez, podem entrar na cadeia alimentar e provocar efeitos significativos sobre a saúde humana em longo prazo.<sup>2</sup>

Atualmente tem-se observado uma grande demanda pelo uso industrial do chumbo (mineração, baterias, pinturas, cerâmica).<sup>3,4</sup> Isso tem afetado também a saúde dos seres humanos, acarretando problemas de diversas naturezas. Em humanos, a acumulação de chumbo no organismo pode afetar severamente as funções cerebrais, sangue, rins, sistema digestivo e reprodutor, inclusive com possibilidade de produzir mutações genéticas em descendentes.<sup>5</sup>

Diante das sérias consequências causadas pela contaminação por Pb(II), vários métodos tais como adsorção, degradação fotocatalítica, oxidação, membranas nanofiltrantes e eletrólise,<sup>6-10</sup> vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de reduzir os impactos ambientais.

A adsorção é considerada uma das mais competitivas técnicas de remoção de metais pesados contidos em águas residuais industriais.<sup>11</sup> No entanto, explorar e desenvolver adsorventes com alta capacidade de adsorção e eficiência continua sendo um desafio.<sup>11,12</sup>

O coco é cultivado em mais de 86 países, estando o Brasil entre os maiores produtores do fruto. No entanto, a grande produção e o descarte inadequado também contribuem para a poluição do meio ambiente, produzindo uma grande quantidade de resíduo sólido.<sup>13</sup> Tendo em vista a grande poluição causada pela casca do coco, muitas pesquisas têm sido direcionadas à remoção de poluentes presentes na água em função de sua afinidade natural por metais.<sup>14</sup> A casca de coco é um resíduo agrícola que pode ser considerada uma alternativa de baixo custo econômico e operacional no tratamento de efluentes industriais.<sup>14</sup>

Neste estudo, três modelos cinéticos de adsorção foram aplicados: pseudo-primeira

ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de Elovich. Os modelos foram aplicados na sua forma não linear. No estudo de isoterma de adsorção aplicaram-se os modelos não lineares de Langmuir, Temkin e Freundlich.

O erro associado às funções não lineares foi calculado a partir da função erro Qui-quadrado ( $c^2$ ) usando o suplemento Solver da planilha da Microsoft, Excel 2013. O estudo de mecanismo de difusão foi feito aplicando-se os modelos de Webber Morris e de Boyd.

O objetivo do trabalho é obter um bioadsorvente de baixo custo por meio do estudo de cinética e isoterma de adsorção, aplicando a casca do coco modificada com formaldeído polimerizado para remoção de Pb(II).

## 2. Material e Métodos

### 2.1 Adsorvente

O coco foi obtido no município de Aiuaba-Ceará. A casca foi exposta ao sol para secagem por 24h, cortada em pequenos pedaços, triturada e peneirada para separação da fração 60-100 mesh. As frações foram secas a 60 °C por 24h em estufa.<sup>15</sup>

### 2.2 Solução sintética de Pb(II)

Para esse estudo foram preparadas soluções sintéticas de Pb(II) com concentrações de 100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>, utilizando o reagente nitrato de chumbo (PbNO<sub>3</sub>), pH 5,5 em tampão acetato.

### 2.3 Tratamento da casca de coco com formaldeído polimerizado (CCFP)

A casca de coco bruta ("in natura") foi tratada com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e formaldeído (HCHO) 37 %.<sup>16</sup> A mistura foi aquecida a 60 °C por 5h sob agitação contínua. As amostras CCFP obtidas foram filtradas e

lavadas repetidas vezes com água destilada, a fim de se retirar o excesso do reagente, e seca em estufa a 60 °C por 24 horas.<sup>15</sup>

## 2.4 Estudo de equilíbrio

O estudo de equilíbrio de adsorção foi executado, inicialmente, agitando-se os frascos cônicos de 100 mL contendo 50 mg do adsorvente (CCFP) com 25 mL de solução de Pb(II), na faixa de concentração de 50 a 500 mg.L<sup>-1</sup>. A agitação foi mantida em 150 rpm em um agitador orbital. A temperatura foi mantida a 25 °C. O tempo de agitação foi fixado em 120 minutos, e o pH igual a 5,5 foi mantido com tampão acético.

As concentrações antes e depois do estudo de equilíbrio foram determinadas por titulação complexiométrica, empregando uma

solução padrão de EDTA. As capacidades de adsorção foram calculadas com base na Equação (1).

## 2.5 Estudo cinético e de mecanismo

O estudo cinético foi realizado mediante a retirada das amostras do banho de equilíbrio em intervalos de tempo de 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40 e 50 minutos. A massa do adsorvente usada foi de 50 mg em contato com 25 mL de solução sintética de Pb(II). O residual de Pb(II) e a concentração total, em cada estudo cinético, foi quantificado da mesma forma que no estudo de adsorção. Após cada tempo, as amostras com o adsorvente foram filtradas e armazenadas para a titulação. A capacidade de adsorção foi calculada de acordo com as concentrações do metal e foram determinadas pela Equação (1).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Em que:  $C_t$  (mg.L<sup>-1</sup>) é a concentração da fase líquida de Pb(II), no tempo  $t$  (min),  $C_0$  (mg.L<sup>-1</sup>) representa a concentração inicial da solução do metal;  $V$ (L).  $V$  corresponde à alíquota da solução de metal empregada (em litros).

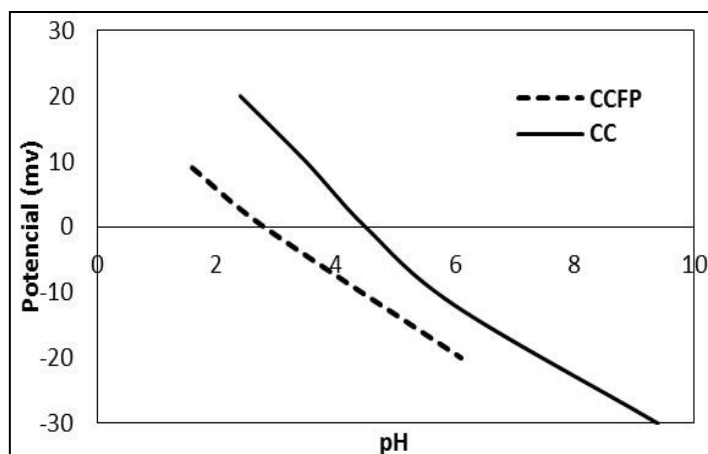
## 2.6. Potencial de carga zero (PZC)

O instrumento Zetasizer Nano ZS (Malvern, GBR) foi usado para medir o potencial zero de todas as amostras.

O pH afeta a adsorção a medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas que devem ser removidas e por influenciar na distribuição de cargas na superfície do adsorvente. O PZC, potencial de carga zero, é uma medida conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. É o valor requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ). Para valores de pH inferiores ao ( $pH_{PZC}$ ), a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao ( $pH_{PZC}$ ) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida.<sup>17</sup> Na Figura 1 é mostrado o potencial de carga zero para a casca do coco bruta (CCB) e modificada (CCFP) em função do pH.

# 3. Resultados e Discussão

## 3.1 Potencial de carga zero (PZC)



**Figura 1.** Ponto de carga zero (PZC) da casca de coco bruto (CCB) e casca de coco polimerizado (CCFP)

### 3.2. Estudo de Equilíbrio

A condição de equilíbrio é importante, pois permite que seja feita a determinação experimental da capacidade máxima de adsorção em condições controladas. A capacidade de adsorção  $q$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a relação entre a quantidade que é adsorvida de uma determinada espécie química, por unidade de massa do adsorvente. No estudo de equilíbrio estuda-se, à temperatura constante, o efeito da concentração da espécie química na

capacidade de adsorção mantendo-se constante a massa do adsorvente.

#### 3.2.1. Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir<sup>18</sup> sugere que a adsorção ocorre em uma superfície homogênea, formando monocamada, sem interação entre espécies adsorvidas. Este modelo é descrito na forma não linear pela Equação (2).

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (2)$$

Em que:  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) são a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente e concentração de metal em solução (mantida em condições que se atinja o equilíbrio), respectivamente,  $q_{\max}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a quantidade máxima do metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente.

teóricos do modelo de Langmuir e os experimentais são concordantes em todas as faixas de concentrações estudadas.

#### 3.2.2. Isoterma de Freundlich

Na Tabela 1 é mostrado a capacidade máxima de adsorção  $q_{\max}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e a constante de Langmuir  $K_L$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) para o adsorvente CCFP, os valores encontrados foram  $120,48 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $1,59 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ , respectivamente. Na Figura 2 é mostrada a isoterma de adsorção para a remoção de Pb (II) com CCFP. Observa-se que os dados

A equação referente à isoterma de equilíbrio de Freundlich é uma equação empírica usada para a descrição da adsorção. O modelo sugere que a adsorção ocorre com formação de multicamadas (energias de adsorção diferentes) com interação entre moléculas adsorvidas.<sup>19</sup> O modelo de Freundlich é expresso pela Equação (3).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3)$$

Em que:  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a quantidade de equilíbrio adsorvida,  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio do adsorvato.  $K_F$  e  $n$  são constantes de Freundlich relacionadas à capacidade de adsorção e o coeficiente de afinidade, respectivamente.

Os parâmetros  $K_F$  e  $n$  são mostrados na Tabela 1 com valores iguais a 17,33 e 3,25, respectivamente. De acordo com a literatura,<sup>20</sup> em média, a adsorção favorável tende a ter o valor de  $n$  entre 1 e 10. O valor encontrado para  $n$  sugere que há afinidade do íon  $\text{Pb(II)}$  pela superfície do adsorvente CCFP. Os dados se ajustaram bem ao modelo de

Freundlich que pode ser observado na Figura (2).

### 3.2.3. Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção de todas as moléculas adsorvidas diminui linearmente com a cobertura devido à interação adsorvente-adsorvato, e que a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação.<sup>21</sup> O modelo de Temkin é definido pela Equação (4).

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \ln K_0 \cdot C_e \quad (4)$$

Em que:  $(q_e/q_m)$  é a cobertura fracionada;  $k_T$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio de Temkin;  $R$  ( $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ) constante dos gases;  $T$  ( $\text{K}$ ) é a temperatura absoluta e  $\Delta Q = (-\Delta H)$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é a variação da energia de adsorção.

De acordo com o modelo de Temkin, os parâmetros (Tabela 1), energia de adsorção ( $\Delta H$ ) e constante de Temkin  $k_T$  assumiram

valores de  $-15,77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $0,75 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}$ , respectivamente.

O valor de  $\Delta H$  negativo sugere que a adsorção de  $\text{Pb(II)}$  no adsorvente CCFP, ocorreu por um processo exotérmico.

A Figura (2) ilustra os dados teóricos que têm uma boa concordância com os dados experimentais.

**Tabela 1.** Parâmetros dos modelos não-lineares de Langmuir, Freundlich e Temkin, para a adsorção de  $\text{Pb(II)}$  no adsorvente CCFP

Modelos	Parâmetros	
Langmuir	$Q_{\text{max.}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	120,48
	$k_L$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$1,59 \times 10^{-2}$
	$\chi^2$	0,72
Freundlich	$N$	3,25
	$k_F$ ( $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{1/n}$ )	17,33
	$\chi^2$	0,18
Temkin	$\Delta H$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	-15,77
	$k_T$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	0,39
	$\chi^2$	1,06

### 3.3. Análise de regressão não linear ( $\chi^2$ )

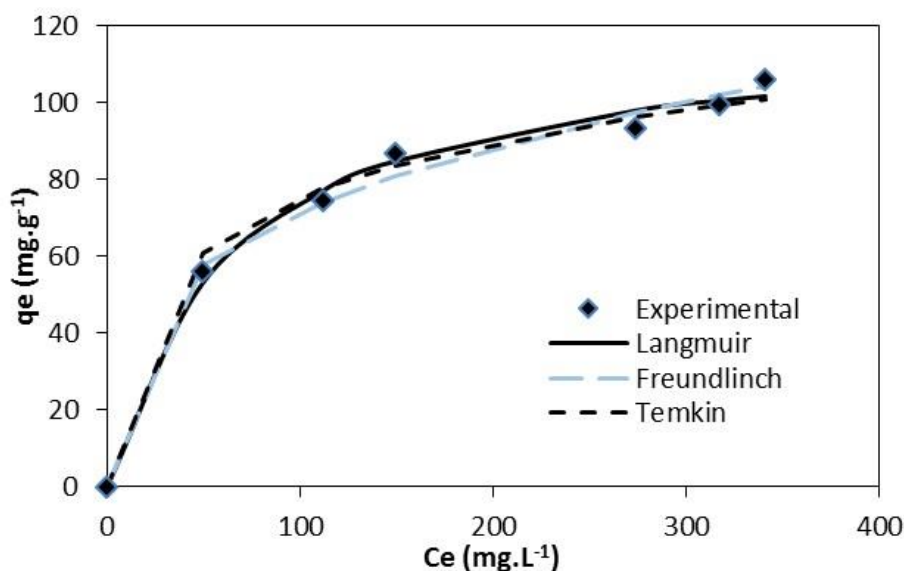
A função estatística Qui-quadrado ( $\chi^2$ ), é basicamente, a soma dos quadrados das diferenças entre os dados experimentais e os

dados previstos teoricamente dos modelos. Assim, se os dados de modelo foram semelhantes aos dados experimentais,  $\chi^2$  (Equação 5) será um número pequeno e vice-versa.

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}})^2}{q_{\text{cal}}} \quad (5)$$

Com base na Equação 5 foram calculados os valores da função erro  $\chi^2$ , que estão representados na Tabela 1. Os valores de  $\chi^2$  para Langmuir ( $\chi^2 = 0,78$ ), Freundlich ( $\chi^2 = 0,18$ ) e Temkin ( $\chi^2 = 1,06$ ) sugerem que os modelos apresentaram baixos erros na descrição do fenômeno, o que explica a boa

concordância entre dados experimentais e teóricos. Na Figura 2 é mostrada a comparação entre os dados teóricos e experimentais para os três modelos de isotermas, aplicados no estudo de equilíbrio. Observa-se a boa concordância entre os resultados.



**Figura 2.** Isoterma de adsorção de Pb(II) sobre a CCFP, empregando regressão não linear dos modelos de Langmuir, Temkin e Freundlich. Condições: dose de adsorvente 2 g.L<sup>-1</sup>; velocidade de agitação 150 rpm; pH = 5,5; Temperatura 30 °C

### 3.4. Estudo cinético e mecanismo

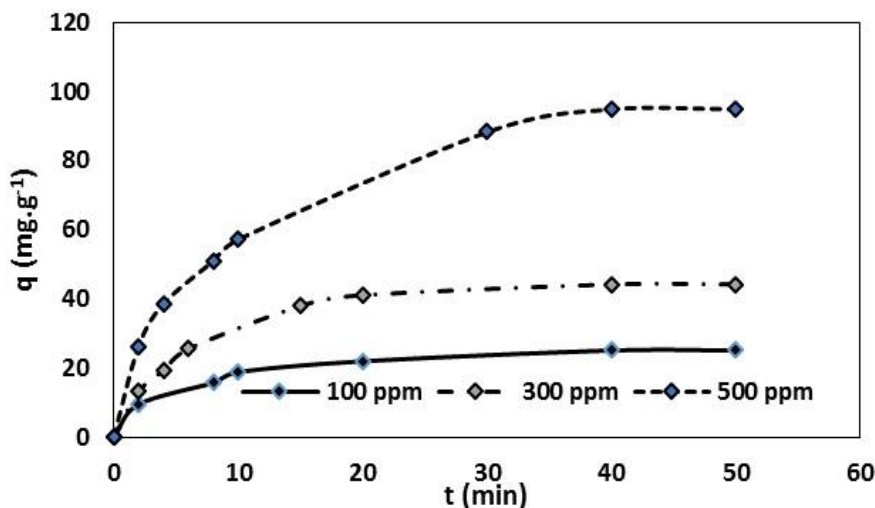
#### 3.4.1 Efeito da concentração inicial do adsorvato

A Figura 3 ilustra o efeito do tempo de contato sobre a adsorção em batelada com amostras em concentrações iniciais de 100,

300 e 500 mg.L<sup>-1</sup> de Pb(II) a 25 °C. A quantidade de adsorção aumenta com o tempo na fase inicial. (0-10 min), até atingindo um tempo de equilíbrio de aproximadamente 30 min. A partir do tempo de equilíbrio o aumento adicional no tempo de contato teve um efeito insignificante sobre a quantidade de adsorção. A adsorção rápida em diferentes concentrações de Pb(II) nos primeiros minutos (<2 min) pode ser atribuída à disponibilidade



de um grande número de sítios disponíveis no CCFP no estágio inicial da adsorção. A taxa de adsorção diminui gradualmente durante o processo de adsorção até atingir o equilíbrio.



**Figura 3.** Avaliação da quantidade de adsorção de Pb(II) com o tempo, para diferentes concentrações. Condições: dose de adsorvente 2 g.L<sup>-1</sup>; Velocidade 150 rpm; pH = 5,5; Temperatura 30 °C

### 3.4.2. Modelos cinéticos

O estudo cinético de adsorção de Pb(II) em CCFP utilizou os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e equação de Elovich. A determinação dos parâmetros foi obtida por meio de regressão não linear. Os resultados estão listados na Tabela 2.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

Em que:  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio;  $q(t)$  (mg.g<sup>-1</sup>) quantidade de metal adsorvido no tempo  $t$ ;  $t$  (min) tempo;  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

As constantes de velocidade de primeira ordem  $k_1$  para 100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup> de Pb(II) foram  $1,2 \times 10^{-1}$ ,  $9,7 \times 10^{-2}$  e  $1,3 \times 10^{-1}$ , min<sup>-1</sup> respectivamente, os valores estão na Tabela 2.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (7)$$

#### 3.4.2.1. Pseudo-primeira ordem

Este modelo avalia se a cinética de adsorção dos íons metálicos é prioritariamente controlada por difusão externa, e independe da concentração do adsorvato.<sup>22</sup> É definido devidamente pela forma não linear expressa na Equação (6).

#### 3.4.2.2. Pseudo-segunda ordem

A taxa de adsorção no modelo de pseudo-segunda ordem é dependente da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio.<sup>23</sup> O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela Equação (7).



Em que:  $k_2$  ( $\text{g.mg.min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de modelo de pseudo-segunda ordem.

Na tabela 2 são listados os valores de  $k_2$  para as concentrações de 100, 300 e 500  $\text{mg.L}^{-1}$  com valores  $9,15 \times 10^{-3}$ ;  $3,3 \times 10^{-3}$ ;  $1,21 \times 10^{-2}$   $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$  respectivamente, Na mesma tabela é mostrado os valores de  $q_e$  iguais a 26,77; 51,38; 109,08  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivamente. Os valores de  $\chi^2$  iguais a 0,31, 0,25, e 1,48  $\text{mg.L}^{-1}$  respectivamente, mostrando que o modelo de segunda ordem apresentou menores valores de  $\chi^2$ , indicando assim menor erro. Comprovando que o modelo de pseudo-segunda se ajustou melhor em comparação ao modelo de primeira ordem. A curva de adsorção para o modelo de pseudo-segunda ordem é mostrada na Figura (4).

#### 3.4.2.3. Equação de Elovich

A equação de Elovich assume que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneo e que nem dessorção nem

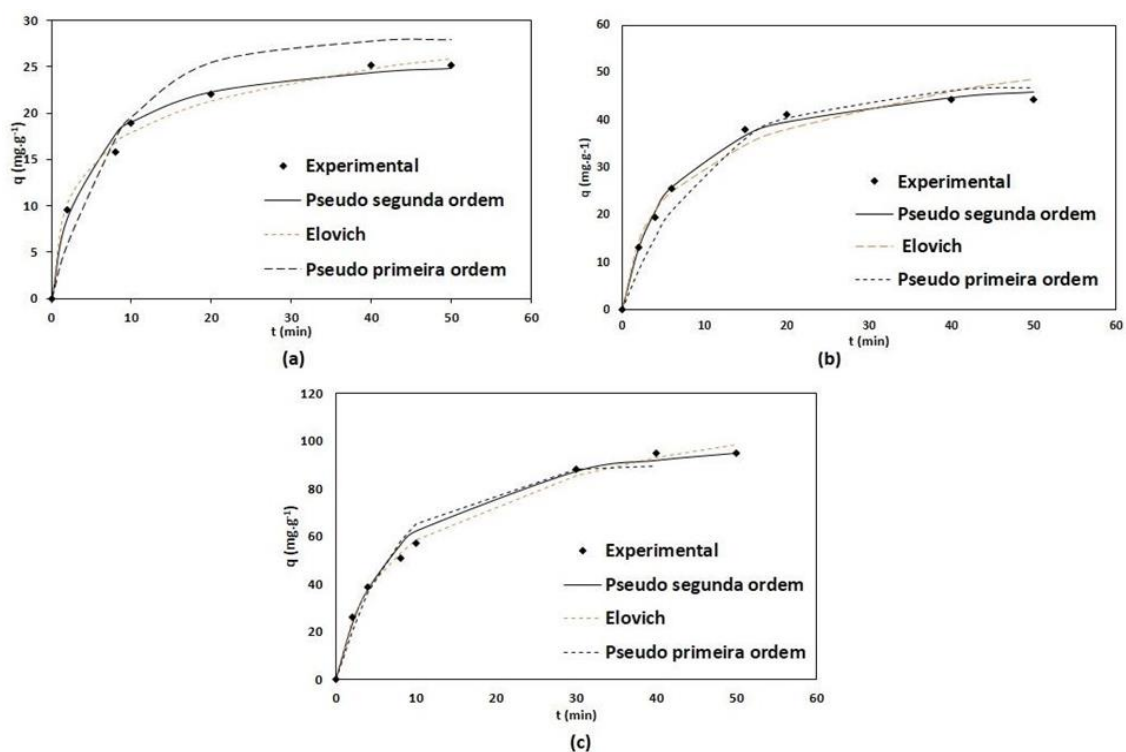
interações entre as espécies adsorvidas podem afetar substancialmente a cinética de adsorção em baixa cobertura de superfície. O efeito crucial da heterogeneidade de energia na superfície em equilíbrio de adsorção nos sistemas de gás / sólido.<sup>24</sup> A equação não linear de Elovich é expressada de acordo com a Equação (8).

Em que:  $\alpha$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) é a taxa de adsorção inicial e  $\beta$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) representa a constante de dessorção.

Na tabela 2 estão disponíveis os valores correspondentes a taxa de adsorção inicial para 100, 200 e 300  $\text{mg.L}^{-1}$  de 17,52, 14,00, 21,37  $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  respectivamente e da constante de dessorção  $\beta$  iguais a 0,22, 1,20, 0,41  $\text{mg.g}^{-1}$  respectivamente, revelando valores altos de  $\alpha$  e baixos valores de  $\beta$ .

É possível observar na Figura (4) a boa concordância dos resultados teóricos do modelo de Elovich com os dados experimentais, isso sugere que o processo envolve uma quimissorção.

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



**Figura 4.** Cinética de adsorção de íons Pb(II) no adsorvente CCFP. Condições experimentais: Concentração do íon Pb(II) (a)  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de Pb(II), (b)  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  Pb(II), (c)  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de Pb(II). Dosagem de adsorvente:  $2 \text{ g.L}^{-1}$

**Tabela 2.** Comparação dos parâmetros não lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, e equação de Elovich e de  $q_e$  calculados e experimentais

Modelos	$100 \text{ mg.L}^{-1}$	$300 \text{ mg.L}^{-1}$	$500 \text{ mg.L}^{-1}$
<b>Pseudo primeira ordem</b>			
$q_e$ (exp)	28,01	47,11	95
$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	25,15	44,33	90,14
$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0,12	$9,7 \times 10^{-2}$	0,13
$\chi^2$	3,31	5,71	3,88
<b>Pseudo segunda ordem</b>			
$q_e$ (exp)	25,15	51,38	109,08
$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	26,77	44,33	95,00
$K_2$ ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	$9,15 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-2}$
$\chi^2$	0,31	0,25	1,48
<b>Equação de Elovich</b>			
$\alpha$ ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )	17,52	14,00	21,37
$\beta$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	0,20	0,084	0,037
$\chi^2$	0,22	1,22	0,41

## 3.4.3. Estudo de mecanismo

O mecanismo de adsorção para a remoção de qualquer espécie química pode-se envolver as seguintes etapas: (a) difusão intrafilme através da camada do solvente que envolve o adsorvente, (b) difusão intraporo, e (c) adsorção da espécie química na superfície do adsorvente.<sup>15</sup>

$$qt = kdt^{1/2} + C \quad (9)$$

Em que:  $qt$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a quantidade de espécies químicas adsorvidas no momento  $t$ ;  $t$  (min) é o tempo;  $kd$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ) é o coeficiente de difusão no sólido.

O valor de  $C$  fornece informações sobre a espessura do filme de solvente que envolve o adsorvente. Em geral, quanto maior for o valor de  $C$  (coeficiente linear), maior será a espessura do filme e por consequência maior será seu efeito na taxa de adsorção. Diz-se, neste caso, que o mecanismo de adsorção é controlado pela difusão intrafilme. Quando  $C$

## 3.4.3.1. Modelo de Webber Morris

De acordo com Weber e Morris,<sup>25</sup> se a difusão intrafilme é o fator determinante da taxa de adsorção, a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo como mostrado na Equação (9).

tem valores próximos ou igual a zero diz-se que o mecanismo de adsorção é controlado pela difusão intraporo (ou seja, a porosidade da superfície é determinante na adsorção). Se a difusão intraporo é controladora, então  $qt$  versus  $t^{1/2}$  será linear, e a reta passará pela origem ou vizinhança.<sup>25</sup>

Na Equação (10),<sup>13</sup>  $k_d$  ( $\text{mg.g.min}^{-1/2}$ ) é definida como taxa de difusão e está relacionada com o coeficiente de difusão ( $D$ ) pela Equação (10).

$$k_d = \frac{6q_e}{R} \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (10)$$

**Tabela 3.** Valores do coeficiente de difusão de poros, Constante de difusão, coeficiente de determinação para o modelo de Webber-Morris para diferentes concentrações de Pb(II)

$C_0$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$K_d$ ( $\text{mg.g.min}^{-1/2}$ )	$C$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$R^2$	$D$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
100	4,14	4,31	0.961	$2,96 \times 10^{-6}$
300	9,23	1,31	0.987	$4,74 \times 10^{-6}$
500	17,33	2,57	0.995	$3,64 \times 10^{-6}$

Em que:  $R$  (cm) é o raio da partícula;  $D$  ( $\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$ ) é o coeficiente de difusão e  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a concentração da fase sólida em equilíbrio.

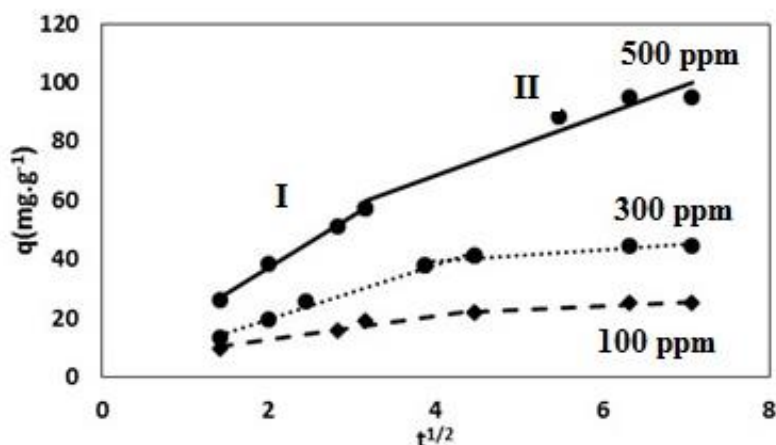
A Figura 5 é um gráfico da função de  $t^{1/2}$  versus  $qt$  que confirma a validade da relação

linear, mostrando que para todas as concentrações estudadas a extrapolação da reta não passou próxima a origem ( $C \neq 0$ , ver tabela 3).

O resultado sugere a formação de uma película, indicando que a difusão intrafilme é

o mecanismo controlador do processo de adsorção. Considerando 100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup> de Pb(II) e aplicando o modelo de Webber Morris na primeira etapa, os valores de K<sub>d</sub> foram de 4,14, 9,23, 17,33 mg.g.min<sup>-1/2</sup> respectivamente. Na tabela 3 são listados os parâmetros do modelo de Weber-Morris e os

valores da constante de difusão D. obtidos de (10). De acordo com os resultados, para as três concentrações estudadas, verificou-se que para tempos acima de 1 minuto predominou a difusão infrafilme no processo de adsorção de Pb(II) sobre a superfície do adsorvente CCFP.



**Figura 5.** Gráfico do modelo de Weber-Morris para a adsorção de Pb(II) em CCFP para a concentração inicial de 100, 300 e 500 mg.L<sup>-1</sup>. Dose de adsorvente = 2 g L<sup>-1</sup>

### 3.4.3.2. Modelo de Boyd

O modelo de Webber-Morris<sup>26</sup> não permite, com precisão, que se saiba o que ocorre nas proximidades de t=0, pois a equação envolve t<sup>1/2</sup>. Desta forma não é possível estimar se nos estágios iniciais (abaixo de 1 minuto no gráfico) predomina ou não a difusão intraporo. Então para confirmar o tipo de difusão nas imediações de t=0 os

dados cinéticos foram investigados pelo modelo de Boyd<sup>27</sup> que assume que se a difusão dentro dos poros for a etapa limitante da taxa de adsorção, então os resultados podem ser expressos de acordo com a Equação 11.

Em que: B é uma constante, e F é a capacidade fracional do equilíbrio em tempos diferentes dado pela Equação 12.

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) e^{(-\pi^2 Bt)} \quad (11)$$

$$F = \frac{qt}{q_e} \quad (12)$$

m que: q<sub>e</sub> e q<sub>t</sub> são, respectivamente, as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t em (mg.g<sup>-1</sup>). O termo Bt é calculado pelas seguintes equações de Reichenberg.<sup>28</sup>

O coeficiente de difusão D (cm<sup>2</sup>.min<sup>-1</sup>) está relacionado à constante de Boyd através da Equação (15).

$$\text{Para } F > 0,85 \quad Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (13)$$

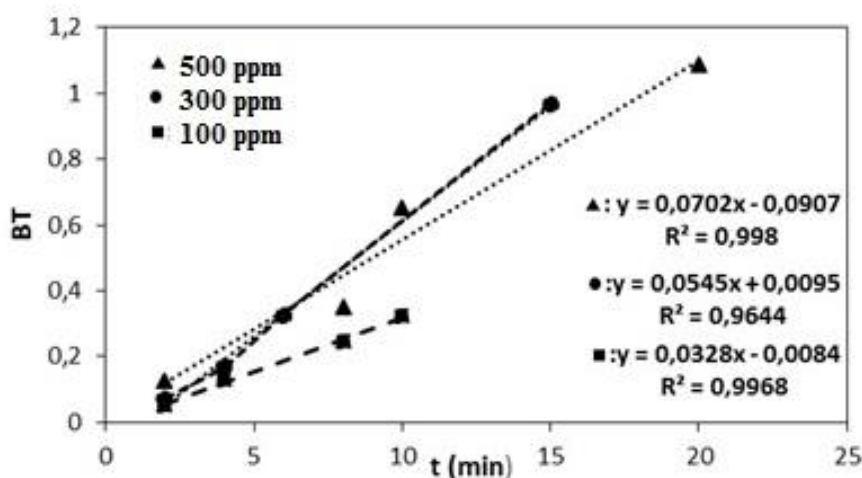
$$\text{Para } F < 0,85, \quad Bt = (\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F}{3}}) \quad (14)$$

$$B = \frac{\pi^2 D}{d^2} \quad (15)$$

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

Para aplicar este modelo, o termo Bt do produto é calculado para cada valor de F, em seguida, os valores Bt resultantes são plotados *versus* o tempo (t). Se o gráfico for linear, então a inclinação é igual a B. Uma interceptação em zero do segmento linear que começa de t=0 implicaria que a difusão intraporo é quem controla a taxa de adsorção durante todo o tempo de adsorção.

Aplicando (15) foi obtido as constantes de difusão  $2,23 \times 10^{-4}$ ,  $1,73 \times 10^{-4}$  e  $1,04 \times 10^{-4}$  para as concentrações 500, 300 e 100  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Na figura 6 é mostrado o gráfico de Boyd para a adsorção de íon Pb(II) no CCFP. O gráfico mostra que nas imediações de t=0 (t<1min) a adsorção é controlada por uma difusão intraporo, pois o coeficiente linear das equações da reta aproxima-se de zero para todas as concentrações estudadas.



**Figura 6.** Gráfico do modelo de Boyd para adsorção de 100, 300 e 500  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de Pb(II) em CCFP. Para  $F > 0,85$  aplicado pela Equação (13) e para  $F < 0,85$  aplicado pela Equação (14)

#### 4. Conclusão

Verificou-se que a remoção de Pb(II) de solução aquosa por adsorvente modificado CCFP foi eficaz. O estudo de equilíbrio mostrou que os modelos de Langmuir, Freundlich, e Temkin descreveram bem o

processo de adsorção. A cinética de adsorção indicou que o equilíbrio de adsorção foi alcançado dentro de 30 min para as condições estudadas e o mecanismo de adsorção empregando o modelo de Webber–Morris mostrou que a difusão intraporo predomina para tempos < 1 minuto. O modelo de Boyd mostrou que o mecanismo muda para difusão

intrafilme em  $t > 1$  minuto. A equação de Elovich mostrou que o processo de adsorção envolveu uma quimissorção. A análise dos modelos cinéticos pelo método não-linear mostrou que os dados experimentais foram melhor descritos pelo modelo de Pseudo-segunda ordem com menor valor da função erro qui-quadrado. Os resultados mostraram que o adsorvente CCFP pode ser empregado para a remoção de Pb(II) de efluentes industriais.

## Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP), ao Programa de Bolsas de Iniciação Científica da UECE (IC/UECE) e aos membros do Grupo de Pesquisa de Bioadsorção do CECITEC – UECE (GPBIO), a Universidade Estadual do Ceará.

## Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Jang, H.M., Yoo, S., Choi, Y-K, Park, S., Kan, E. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of tetracycline on Pinus taeda-derived activated biochar. *Bioresource Technology* **2018**, 259, 24. [Link]
- <sup>2</sup> Coelho, G.; Gonçalves, A. C.; Sousa, R. F. B.; Schwantes, D.; Miola, A. J.; Domingues, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. *Journal of Agronomic Sciences* **2014**, 27, 3. [Link]
- <sup>3</sup> Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) - Ministérios das Minas e Energia. [Link]
- <sup>4</sup> Mavropoulos, E.; *Dissertação de Mestrado*, Fundação Oswaldo Cruz, 1999. [Link]
- <sup>5</sup> Santos, I. C. DE A.; Monteiro, L. P. C.; Mainier, F. B. Tratamento de efluentes aquosos contendo cádmio, chumbo e cobre, a partir da técnica de eletrodeposição. *Augustus* **2015**, 12, 40. [CrossRef]
- <sup>6</sup> Bjorklund, K.; Li, L. Y. Adsorption of organic stormwater pollutants onto activated carbon from sewage sludge. *Journal of Environmental Management* **2017**, 7, [PubMed].
- <sup>7</sup> Nossol, A. B. S.; Rosa, S. M. C.; Nossol, E.; Zarkin, J. G.; Zamora, P. P. Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito  $\text{TiO}_2$ /óxido de grafeno. *Química Nova* **2016**, 5, 39. [CrossRef]
- <sup>8</sup> Araújo, K. S.; Antonelli, R.; Gaydeczka, B.; Granato, A. C.; Malpass, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Interdisciplinary Journal of Applied Science* **2016**, 14, 11. [CrossRef]
- <sup>9</sup> Cerqueira, A. A.; Souza, P. S. A.; Souza, D. B.; Marques, M. R. C. Tratamento Eletrolítico da Água de Produção da Indústria de Petróleo: Sustentabilidade Ambiental e Pensamento Complexo. *Revista Virtual de Química*. **2014**, 8, 6. [CrossRef]
- <sup>10</sup> Bueno, M. Z.; Coral, L. A.; Sens, M. L.; Lapolli, F. R. Avaliação da nanofiltração e da osmose inversa na remoção de carbofurano em águas de abastecimento. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* **2016**, 11, 447. [CrossRef]
- <sup>11</sup> Zhang, H.; Gua, L.; Zhanga, L.; Zhenga, S.; Wana, H.; Suna, J.; Zhub, D.; Xua, Z. Removal of aqueous Pb(II) by adsorption on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -pillared layered  $\text{MnO}_2$ . *Applied Surface Science* **2017**, 8, 406. [CrossRef]
- <sup>12</sup> Khan, N.A., Hasan, Z., Jhung, S.H., Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *Journal of Hazardous Materials* **2013**, 244–245, 444. [CrossRef]
- <sup>13</sup> Kanojia, A.; Jain, S. K. Performance of coconut shell as coarse aggregate in concrete. *Construction and Building Materials* **2017**, 6, 150. [CrossRef]
- <sup>14</sup> Vidil, Lisa.; Bilba, K.; Onésippe, C.; Arsène, M.; Savastano, H. Thermal insulating particle

- boards reinforced with coconut leaf sheaths. *Green Materials* **2016**, *9*, 4. [[CrossRef](#)]
- <sup>15</sup> Sousa Neto, V. O. *Tese de doutorado*. Universidade Federal do Ceará, 2012. [[Link](#)]
- <sup>16</sup> Noeline, B. F.; Manohar, D. M.; Anirudhan, T. S. Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor. *Separation and Purification Technology* **2005**, *9*, 45. [[CrossRef](#)]
- <sup>17</sup> Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Allen S. J.; Ahmad, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Waters* **2000**, *8*, 927. [[CrossRef](#)]
- <sup>18</sup> Langmuir, J. The adsorption of gases on planes of glassmica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *42*, 40. [[CrossRef](#)]
- <sup>19</sup> Barrow, N. J. The description of phosphate adsorption curves. *European Journal of Soil Science* **1978**, *15*, 29. [[CrossRef](#)]
- <sup>20</sup> Febrianto, J.; Kosasih, A. N.; Sunarso, J.; Indraswati, Y-H-J. N.; Ismadji, S.; Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *29*, 162. [[CrossRef](#)]
- <sup>21</sup> Masel, R. I.; *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, 1st ed., John Wiley & Sons Inc.: New York, 1996.
- <sup>22</sup> Malik, P.K. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow. *Dyes and Pigments* **2003**, *3*, 56. [[CrossRef](#)]
- <sup>23</sup> Ho, Y. S.; Makay, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal* **1998**, *9*, 70. [[CrossRef](#)]
- <sup>24</sup> Rudzinsk, W.; Everett. D. H.; *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*, Academic Press: London, 1992. [[Link](#)]
- <sup>25</sup> Yang, X.; Al-duri, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, *9*, 287. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- <sup>26</sup> Zeferino, L. F.; Ivanise, G. M. E.; Suárez-Iha, V.; Patricia, A. M. F. Adsorption of 5.5'-Disulfonicindigotin (5.5'-DI) onto Green Coconut Fiber (*Cocos nucifera* L.): Kinetic and Isotherms. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences* **2014**, *2*, 4. [[CrossRef](#)]
- <sup>27</sup> Boyd, G. E.; Schubert, J.; Adamson, A. W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, I: Ion exchange equilibria, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 2836. [[CrossRef](#)]
- <sup>28</sup> Reichenberg, D. Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Journal of the American Chemical Society*. **1953**, *8*, 75. [[CrossRef](#)]