



## II-515 – ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS USANDO BAGAÇO DO PEDÚNCULO DE CAJU COMO BIOSORVENTE

**Sarah de Abreu Moreira<sup>(1)</sup>**

Química Industrial pela Universidade Federal do Ceará. Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará. Doutoranda em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará.

**Ronaldo Ferreira do Nascimento<sup>(2)</sup>**

Professor do Departamento de Química Analítica e Físico Química da Universidade Federal do Ceará. Doutor em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química. Laboratório de Análise de Traços. Campus do Pici, Bloco 939. Pici. Cep: 60451-970 - Fortaleza, CE - Brasil - e-mail: [sarahbreu@yahoo.com.br](mailto:sarahbreu@yahoo.com.br)

### RESUMO

Diante do rápido desenvolvimento das atividades industriais, o meio ambiente vem se tornando vítima, cada vez mais freqüente, dos resíduos gerados pelas indústrias de galvanoplastia, mineração, pilhas, baterias entre outras, uma vez que estas são as principais fontes de poluição do ar, dos solos e das águas. Entre os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os íons metálicos potencialmente tóxicos  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . O uso de resíduos agroindustriais puros ou modificados quimicamente para a remoção de metais em efluentes industriais aparece como uma alternativa promissora às tecnologias existentes. Neste trabalho utilizou-se o bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale L.*) como adsorvente para remoção de metais pesados de solução aquosa em sistema de adsorção em coluna de leito fixo. Foram realizados experimentos para otimização das condições operacionais da coluna. Os resultados mostraram que uma vazão de 3,0 mL/min e uma altura de 12,0 cm de leito aumentaram o percentual de remoção para todos os metais tóxicos estudados. As curvas de ruptura investigadas para um sistema multielementar indicaram que a ordem das capacidades de adsorção foi a seguinte:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ . A dessorção dos íons metálicos, retidos na coluna, foi eficiente usando HCl 1,0 mol/L como eluente. Os ensaios de reciclagem da coluna mostraram que o adsorvente pode ser utilizado apenas num ciclo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, coluna de leito fixo, metais tóxicos, bagaço do pedúnculo de caju.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos tempos têm-se observado uma drástica mudança em relação ao meio ambiente. O rápido desenvolvimento tecnológico, especialmente no final do século XX, aumentou a capacidade produtora do homem melhorando assim seu padrão de vida. A evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea (FREIRE e ZAMORA, 2000).

Porém, esta evolução teve um efeito secundário, a poluição ambiental, que por sua vez, conduz o homem a uma deterioração da sua qualidade de vida (ZAMBON, 2003). Neste contexto, a poluição ambiental tem merecido destaque e passa a ser considerada como uma problemática mundial já que influi no bem estar de todos.

Entre os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os íons metálicos potencialmente tóxicos ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ). Estes são elementos considerados metais pesados, pois apresentam elevada densidade e geralmente estão associados a processos de contaminação. Tais elementos existem naturalmente no ambiente e muitos são necessários em concentrações mínimas na manutenção da saúde dos seres vivos, sendo denominados oligoelementos ou micronutrientes (MAEDA *et al.*, 1992). No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, normalmente acima de 10 vezes ao mínimo permitido, efeitos deletérios começam a surgir.

A presença destes íons metálicos em excesso nos corpos d'água é uma ameaça potencial à saúde pública, à fauna e à flora (JOHNSON *et al.*, 2002; GUPTA e ALI, 2004). Além disso, quando lançados sem tratamento



prévio são altamente móveis no meio ambiente e bioacumulativos na cadeia alimentar (BAILEY *et al.*, 1999; KUMAR e BANDYOPADHYAY, 2006).

Vários métodos físico-químicos têm sido amplamente utilizados para a remoção de metais pesados presentes em efluentes de indústrias de galvanoplastia, podendo ser destacados: precipitação, oxidação ou redução química, tratamentos eletroquímicos, separação por membranas, evaporação, troca iônica. Estes processos além de caros, muitas vezes são ineficientes para a remoção de metais, dependendo da concentração dos mesmos no efluente, além de apresentar o problema de deposição do resíduo final (SUH *et al.*, 2001; KADIRVELU e NAMASIVAYAM, 2003).

Um método alternativo bastante eficaz e versátil utilizado na remoção de metais tóxicos em solução aquosa é a adsorção (GUPTA e ALI, 2000). O principal adsorvente utilizado para a remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativo. Porém, o alto custo deste material é um sério problema (GUPTA *et al.*, 2003; POLLARD *et al.*, 1992). Entretanto, a procura de novos materiais biológicos de fonte renovável, baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental vem sendo incentivada para este objetivo (SAEED *et al.*, 2005; HORSFALL, *et al.*, 2006; AGARWAL *et al.*, 2006).

Atualmente, muitos estudos relatam a utilização de resíduos agroindustriais como adsorventes para a recuperação de efluentes industriais (POLLARD *et al.*, 1992; NASERNEJAD *et al.*, 2005; JOHNSON *et al.*, 2002; HORSFALL *et al.*, 2006).

Dessa forma o presente trabalho relata o estudo de adsorção de metais tóxicos em solução aquosa sintética por sistema de coluna utilizando o bagaço do pedúnculo de caju (*Anarcadium occidentale L.*) como bioadsorvente. Os estudos dos parâmetros para o design de coluna foram realizados usando modelos empíricos propostos por curvas de ruptura.

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna na qual partículas do bioadsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente. Inicialmente a concentração do metal no efluente é baixa, uma vez que o bioadsorvente pode efetivamente adsorver os íons que entram na coluna. A concentração do efluente aumenta à medida que o bioadsorvente adsorve o metal, até que no ponto de saturação deste bioadsorvente, a concentração do efluente se iguala a do afluente na coluna (GASPAR, 2003).

A eficiência das colunas de leito fixo é descrita através do conceito de curva de ruptura ou “Breakthrough”. As curvas de ruptura são comumente usadas para descrever o perfil da concentração do metal no efluente com tempo ou com volume de líquido tratado. Uma curva de ruptura ideal é mostrada na Figura 1, onde  $C_o$  e  $V_e$  são a concentração do adsorvato no efluente e o volume de efluente passado na coluna, respectivamente. A curva é ideal porque assume que a remoção do adsorvato é completa acima dos estágios iniciais de operação. Nesta curva o ponto de ruptura (“Breakpoint”) é escolhido arbitrariamente indicado por  $C_b$  e ocorre quando a concentração do efluente atinge 5% da concentração inicial  $C_o$ . A coluna atinge a completa saturação quando a concentração  $C_x$  se aproxima da  $C_o$ . A quantidade total de efluente,  $V_b$ , passada na coluna até o breakpoint e a natureza da curva de ruptura entre os valores de  $V_b$  e  $V_x$  são importantes para o design de uma coluna.

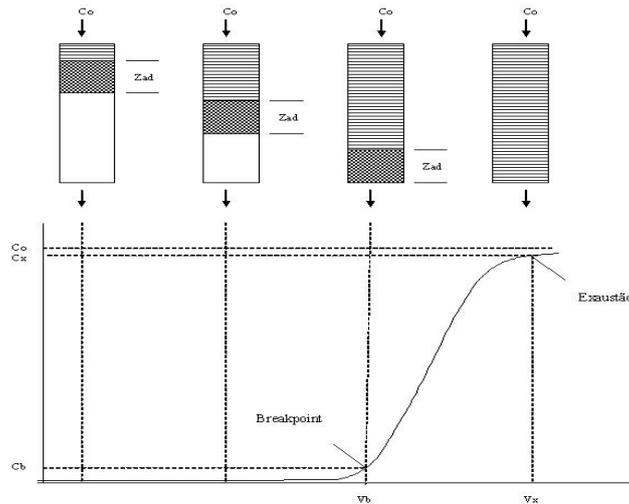
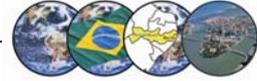


Figura 1: Curva de ruptura idealizada para um sistema de leito fixo.

A porção compreendida entre  $C_x$  (ponto de exaustão) e  $C_b$  (ponto de ruptura) é conhecida como zona de adsorção primária (ZAP). O tempo que a ZAP leva para se movimentar ao longo da coluna é dado pela Equação 01 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad \text{Equação (01)}$$

Onde,  $t_x$  é o tempo total para o estabelecimento da ZAP (min),  $F_m$  a vazão (mL/min),  $V_x$  o volume de exaustão (mL).

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela Equação 02 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$t_\sigma = \frac{(V_x - V_b)}{F_m} \quad \text{Equação (02)}$$

Onde,  $t_\sigma$  é o tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min),  $V_b$  é o volume de ruptura (mL),  $F_m$  é a vazão (mL/min) e  $V_x$  o volume de exaustão (mL).

A capacidade fracional do adsorvente é dada pela Equação 03 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$f = \frac{\int_{V_b}^{V_x} (C_o - C) dv}{C_o (V_x - V_b)} \quad \text{Equação (03)}$$

O tempo necessário para a formação da ZAP é dado pela Equação 04 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$t_f = (1 - f) \times t_\sigma \quad \text{Equação (04)}$$

Onde,  $t_f$  o tempo para a formação da ZAP, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão,  $f$  é a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura.

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo é dada pela Equação 05 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):



$$\frac{\delta}{D} = \left( \frac{t_{\sigma}}{t_x - t_f} \right) \quad \text{Equação (05)}$$

Onde,  $\delta$  é o comprimento da ZAP (cm), D a profundidade do leito (cm).

O percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 06 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$\%S = \left( \frac{D + (f - 1) \times \delta}{D} \right) * 100 \quad \text{Equação (06)}$$

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela Equação 07 (GASPAR, 2003):

$$Q = \frac{C_o \times V}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left( 1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad \text{Equação (07)}$$

Onde, Q é a capacidade máxima de adsorção na coluna (mg/g);  $C_o$  e C a concentração inicial da solução e a concentração do metal num determinado volume;  $m_s$  a massa de adsorvente em gramas (g); V a vazão em (L/min) e t o tempo em minutos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Foram utilizadas soluções estoque de 1000 mg/L de íons metálicos que foram preparadas a partir de seus respectivos sais:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de grau analítico MERCK (São Paulo, Brasil) utilizando-se água deionizada. A partir da solução estoque de 1000 mg/L dos íons estudados foi preparada uma solução padrão multielementar (100 mg/L em pH 5,0) para o estudo de adsorção em coluna de leito fixo. As concentrações dos íons metálicos foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) modelo GBC 933 plus.

### Obtenção e preparação do adsorvente

O bagaço de caju foi fornecido pela Embrapa Agroindústria Tropical-CE. A metodologia usada para obtenção e preparação do bagaço do pedúnculo de caju é descrita em MOREIRA, 2008.

### Adsorção em coluna de leito fixo

O sistema experimental consiste de uma coluna de polietileno de 30,0 cm de comprimento e 1,10 cm de diâmetro interno preenchida com o biossorvente, intercalado com membranas porosas para evitar flutuações do material. O controle da vazão da solução na coluna foi feito por uma bomba peristáltica modelo MINIPULS 3 da marca GILSON, Figura 2.

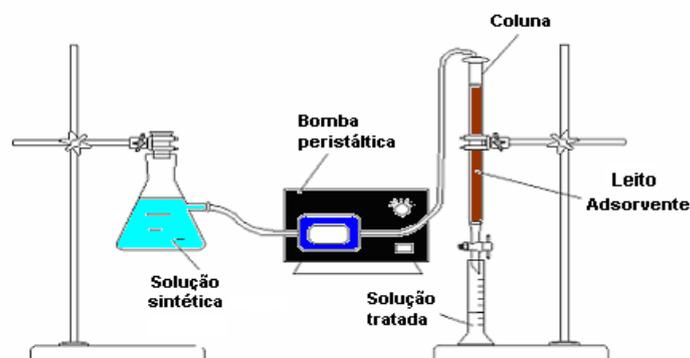


Figura 2: Esquema da adsorção em coluna de leito fixo.



### Parâmetros operacionais (fluxo e altura do leito)

O estudo da vazão de operação foi testado para vazões de 3,0 mL/min e 6,0 mL/min, com massa de bioissorvente igual a 2,50 g, o que corresponde a uma altura de leito de 12,0 cm.

Para os estudos de altura de leito fixo, foram testadas as massas de 1,50 g e 2,50 g do bioissorvente, o que corresponde às alturas de 8,0 cm e 12,0 cm, respectivamente.

Alíquotas de 10 mL foram coletadas até que ocorresse a saturação do leito adsorvente. A porcentagem de remoção dos íons metálicos foi calculada determinando-se a concentração das espécies na entrada e saída do leito.

### Curvas de ruptura

A capacidade de adsorção foi determinada a partir das curvas de ruptura da solução sintética multielementar. As curvas de ruptura na adsorção em coluna foram obtidas até que todo o leito adsorvente fosse saturado pelos íons metálicos da solução multielementar estudada. E assim obtidas as respectivas curvas de ruptura ( $C/C_0$  versus Volume).

### Regeneração do adsorvente

Para o estudo de regeneração do bioissorvente, foi realizada uma análise da dessorção dos íons metálicos utilizando os eluentes HCl e  $\text{HNO}_3$  1,0 mol/L. Após a escolha do melhor eluente, realizou-se o estudo de ciclos de adsorção na mesma coluna.

### Ciclos de reutilização da coluna

Foram analisados cinco ciclos, para cada ciclo foram percolados 50 mL de água deionizada, seguido de 250 mL de solução multielementar 100 mg/L e 50 mL de ácido clorídrico (HCl 1,0 mol/L). Através da concentração dos íons metálicos na saída do leito, determinou-se a porcentagem de remoção para cada ciclo.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Caracterização do leito adsorvente

A determinação de algumas propriedades físicas do leito adsorvente na coluna foi realizada para posterior tratamento dos dados experimentais e os resultados são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1: Parâmetros físicos do adsorvente (bagaço do pedúnculo de caju) e do sistema de coluna.**

Propriedade	Bagaço do pedúnculo de caju tratado
Diâmetro da coluna ( $d_L$ ) (cm)	1,10
Comprimento do leito (cm)	12,0
Área total da coluna ( $\text{cm}^2$ )	105,5
Volume da coluna vazia ( $V_L$ ) ( $\text{cm}^3$ )	28,50
Massa de adsorvente na coluna (g)	2,50
Densidade aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,596
Densidade de empacotamento ( $\rho_E$ ) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0,087
Volume de partículas ( $V_{ap}$ ) ( $\text{cm}^3$ )	4,19
Porosidade do leito ( $\epsilon$ )	0,853

### Escolha dos parâmetros operacionais da coluna (vazão e altura do leito)

Os experimentos iniciais para investigar o efeito da vazão e altura do leito na adsorção dos metais tóxicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) foram inicialmente realizados para otimização das condições operacionais da coluna.

O primeiro ensaio realizado foi para determinar a melhor vazão na remoção dos íons metálicos. Foram testadas as vazões de 3,0 mL/min e 6,0 mL/min com altura de leito constante igual a 12,0 cm (equivalente a massa de 2,50 g do bagaço de caju tratado). As curvas de ruptura obtidas com solução multielementar são apresentadas nas Figuras 3 e 4.

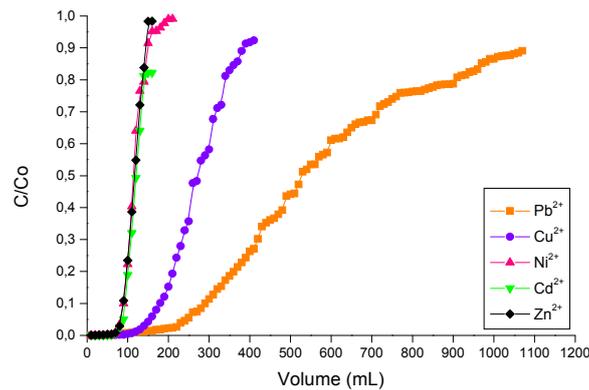


Figura 3: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão de 3,0 mL/min. Condições: solução multielementar  $C_o = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

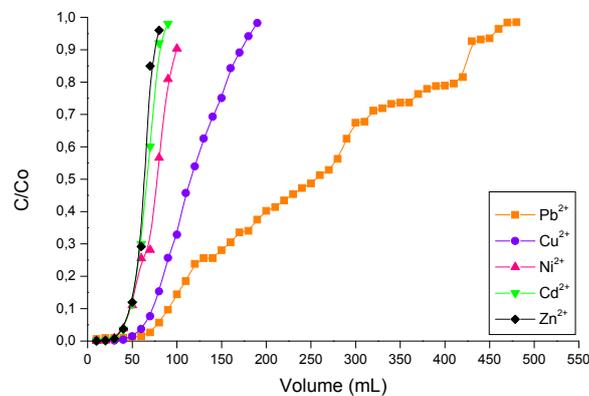


Figura 4: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão de 6,0 mL/min. Condições: solução multielementar  $C_o = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Tabela 2: Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de saturação ( $V_x$ ) obtidos para as vazões estudadas. Condições: solução multielementar  $C_o = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Íon metálico	Vazões			
	3,0 mL/min		6,0 mL/min	
	$V_b$ (mL)	$v_x$ (mL)	$V_b$ (mL)	$V_x$ (mL)
$\text{Pb}^{2+}$	240	1060	70	470
$\text{Cu}^{2+}$	150	400	60	190
$\text{Ni}^{2+}$	80	160	40	100
$\text{Cd}^{2+}$	90	140	40	90
$\text{Zn}^{2+}$	80	150	40	80

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 3 e 4, observou-se que tanto o volume de ruptura quanto o volume de saturação diminuíram consideravelmente quando a vazão variou de 3,0 mL/min para 6,0 mL/min (Tabela 3). Este comportamento deveu-se ao fato de que o aumento da vazão causou uma diminuição no tempo de residência dos íons metálicos no leito adsorvente, e assim uma diminuição na eficiência de remoção dos metais. Assim, diminuindo a vazão, o volume de solução tratada aumentará eficientemente até o ponto de ruptura e, portanto o tempo de serviço do leito adsorvente aumentará (KUNDU e GUPTA, 2005; HAN et al., 2006; MALKOC e NUHOGLU, 2006).

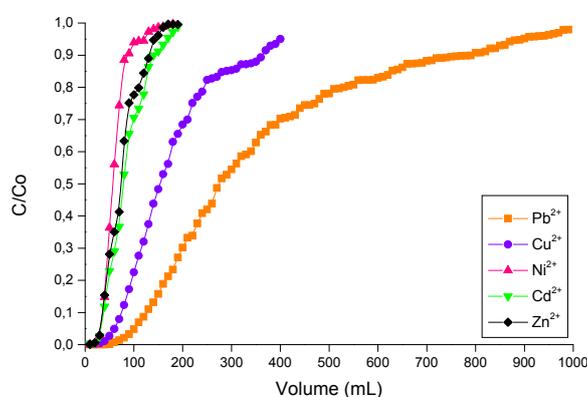


Na Tabela 3 são apresentados os tempos de detenção hidráulica para cada vazão estudada. Como pode ser observado, o maior tempo de detenção hidráulica foi verificado para a vazão de 3,0 mL/min, devido ao maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato para todos os íons metálicos estudados.

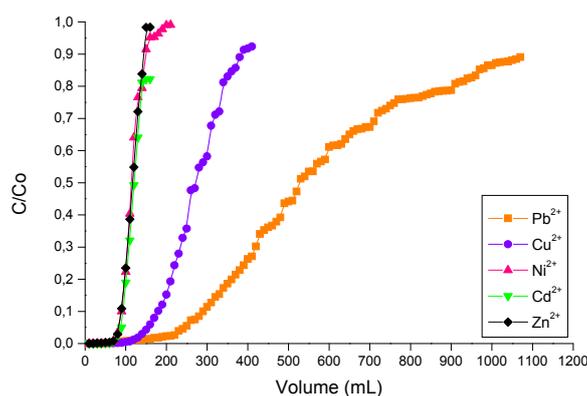
**Tabela 3: Tempo de detenção hidráulico observado (TDH) para o sistema de coluna nas diferentes vazões estudadas. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).**

Vazão (mL/min)	Carga hidráulica (mL/min.cm <sup>2</sup> )	TDH (min)
3,0	3,16	366,6
6,0	6,31	83,3

Com a vazão estabelecida em 3,0 mL/min, foi feito o estudo para verificar a influência da variação da altura do leito na adsorção dos íons metálicos na coluna. Foram testadas as alturas de leito de 8,0 e 12,0 cm, o que representa uma massa de 1.50 g e 2,50 g do bagaço do pedúnculo de caju tratado, respectivamente. As curvas de ruptura obtidas são apresentadas nas Figuras 5 e 6.



**Figura 5: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 8,0 cm. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão = 3,0 mL/min e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).**



**Figura 6: Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 12,0 cm. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão = 3,0 mL/min e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).**

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 5 e 6, observou-se que com o aumento na altura do leito adsorvente os volumes de ruptura também aumentaram (Tabela 4). A literatura relata que quanto maior a altura do leito maior será o tempo de serviço da coluna, devido ao aumento da área superficial do adsorvente, bem como, da quantidade de sítios ativos de ligação disponíveis (HAN et al., 2006). Além disso, com o aumento da altura do leito (massa do adsorvente) há um aumento da capacidade máxima de adsorção da coluna (MALKOC e NUHOGLU, 2006).



**Tabela 4: Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de saturação ( $V_x$ ) obtidos para as alturas de leito estudadas. Condições: solução multielementar  $C_o = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão = 3,0 mL/min e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).**

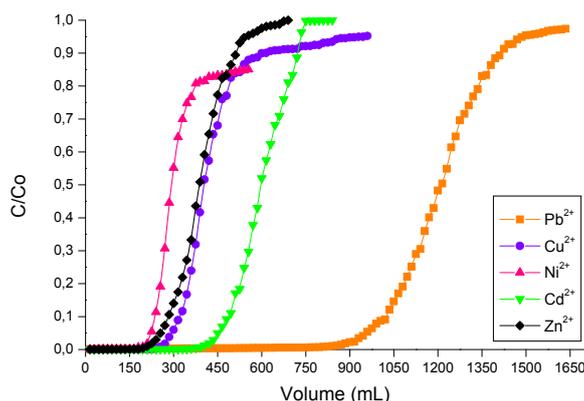
Íon metálico	Altura do leito adsorvente			
	8,0 cm		12,0 cm	
	$V_b$ (mL)	$v_x$ (mL)	$V_b$ (mL)	$V_x$ (mL)
$\text{Pb}^{2+}$	90	900	240	1060
$\text{Cu}^{2+}$	60	400	150	400
$\text{Ni}^{2+}$	30	160	80	160
$\text{Cd}^{2+}$	30	130	90	140
$\text{Zn}^{2+}$	30	140	80	150

Assim, para os demais experimentos utilizou-se uma altura de leito de 12,0 cm e uma vazão de 3,0 mL/min.

### Curvas de ruptura – sistema monoelementar

Com as condições de operação da coluna otimizadas (vazão 3,0 mL/min e altura do leito 12,0 cm) realizou-se experimentos para determinação da capacidade de adsorção do leito.

Na Figura 7 são mostradas as curvas de ruptura para cada íon metálico em solução monoelementar de 100 mg/L em pH 5,0. A avaliação das curvas de ruptura de cada metal estudado mostrou que a coluna saturou com um volume aproximado de 1500 mL de solução para o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , 855 mL para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , 510 mL para o íon  $\text{Ni}^{2+}$ , 750 mL para o  $\text{Cd}^{2+}$  e 555 mL para o íon  $\text{Zn}^{2+}$  (Tabela 5).



**Figura 7: Curvas de ruptura monoelementar dos íons ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) no bagaço do pedúnculo de caju tratado. Condições: solução monoelementar  $C_o = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão = 3,0 mL/min, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).**

**Tabela 5: Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução monoelementar  $C_o = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).**

Íon metálico	$C_b$ (mg/L)	$C_x$ (mg/L)	$V_b$ (mL)	$V_x$ (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	$F_m$ (mL/min)
$\text{Pb}^{2+}$	4,47	79,65	915	1500	585	3,0
$\text{Cu}^{2+}$	4,67	73,54	300	855	555	3,0
$\text{Ni}^{2+}$	5,01	77,72	225	510	285	3,0
$\text{Cd}^{2+}$	4,89	98,95	450	750	300	3,0
$\text{Zn}^{2+}$	4,40	84,90	255	555	300	3,0

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos foram usados para calcular os parâmetros  $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $f$  e o percentual de saturação da coluna. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.



Tabela 6: Parâmetros  $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $t_f$ ,  $f$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna para uma solução monoelementar.

Íon metálico	$t_x$ (min.)	$t_\sigma$ (min.)	$t_f$ (min.)	$f$	$\delta$ (cm)	% Saturação
Pb <sup>2+</sup>	500	195	98	0,496	5,8	75,52
Cu <sup>2+</sup>	285	185	96	0,484	11,7	49,64
Ni <sup>2+</sup>	170	95	52	0,448	9,7	55,46
Cd <sup>2+</sup>	250	100	52	0,480	6,1	73,76
Zn <sup>2+</sup>	185	100	51	0,491	9,0	62,07

Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) foi máximo para o íon Pb<sup>2+</sup> (500 min) e mínimo para o Ni<sup>2+</sup> (170 min), enquanto que para os íons Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>,  $t_x$  situa-se entre estes valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_\sigma$ ) encontrou-se entre 95 – 195 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária ( $t_f$ ) situou-se entre 51 – 98 min. A capacidade fracional da coluna ( $f$ ), na zona de adsorção no momento do ponto de ruptura (breakpoint) foi 0,496; 0,484; 0,448; 0,480 e 0,491 para Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente. As percentagens de saturação observadas seguiram a seguinte ordem: Pb<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup>.

As capacidades de adsorção dos íons estudados seguiram a seguinte ordem: Pb<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>, Tabela 7.

Tabela 7: Capacidades de adsorção do sistema monoelementar de coluna. Condições: 100 mg/L em pH 5,0.

Íon metálico	Q (mg/g)
Pb <sup>2+</sup>	49,71
Cu <sup>2+</sup>	25,83
Ni <sup>2+</sup>	16,86
Cd <sup>2+</sup>	28,58
Zn <sup>2+</sup>	19,43

### Curvas de ruptura – sistema multielementar

As curvas de ruptura multielementar de 100 mg/L em pH 5,0, obtidas para a remoção dos íons metálicos são mostradas na Figura 8. A avaliação das curvas de ruptura mostraram que a coluna saturou com um volume de aproximadamente 1060 mL de solução para o íon metálico Pb<sup>2+</sup>, 400 mL para o íon Cu<sup>2+</sup>, 160 mL para os íon Ni<sup>2+</sup>, 140 mL para o Cd<sup>2+</sup> e para o íon Zn<sup>2+</sup> 150 mL (Tabela 8).

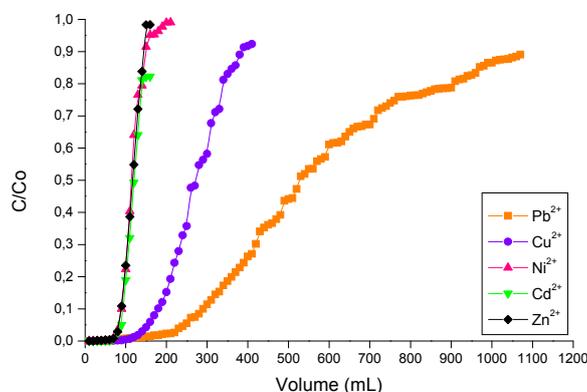


Figura 8: Curvas de ruptura multielementar dos íons (Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>) no bagaço do pedúnculo de caju tratado. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão = 3,0 mL/min, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).



**Tabela 8: Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução multielementar  $C_0=100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28\pm 2^\circ\text{C}$ ).**

Íon metálico	$C_b$ (mg/L)	$C_x$ (mg/L)	$V_b$ (mL)	$V_x$ (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	$F_m$ (mL/min)
Pb <sup>2+</sup>	3,22	62,21	240	1060	820	3,0
Cu <sup>2+</sup>	2,74	58,97	150	400	250	3,0
Ni <sup>2+</sup>	2,55	70,59	80	160	80	3,0
Cd <sup>2+</sup>	3,16	51,33	90	140	50	3,0
Zn <sup>2+</sup>	2,20	74,07	80	150	70	3,0

Com os dados apresentados na Tabela 8 observou-se que os volumes de ruptura e de saturação obtidos para a solução multielementar foram menores que os obtidos para a solução monoelementar, indicando que uma maior quantidade de efluente pode ser tratada quando a solução é monoelementar e que o efeito competição está presente para todos os íons metálicos (SOUSA, 2007).

Os valores obtidos das curvas de ruptura, que são apresentados na Tabela 8, foram utilizados para calcular os parâmetros  $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $t_f$ ,  $f$  e o percentual de saturação da coluna, os resultados estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9: Parâmetros  $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $t_f$ ,  $f$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.**

Íon metálico	$t_x$ (min.)	$t_\sigma$ (min.)	$t_f$ (min.)	$f$	$\delta$ (cm)	% Saturação
Pb <sup>2+</sup>	353	273	74	0,728	11,8	73,41
Cu <sup>2+</sup>	133	83	40	0,517	10,7	56,75
Ni <sup>2+</sup>	53	27	13	0,500	8,0	66,75
Cd <sup>2+</sup>	47	17	8	0,507	5,2	78,71
Zn <sup>2+</sup>	50	23	13	0,452	7,5	65,66

Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) foi máximo para o íon Pb<sup>2+</sup> (353 min) e mínimo para Cd<sup>2+</sup> (47 min), enquanto que os íons Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> situam-se entre estes valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_\sigma$ ) encontrou-se entre 17 – 273 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária ( $t_f$ ) situou-se entre 8 – 74 min. A capacidade fracional da coluna ( $f$ ), na zona de adsorção no momento do “breakpoint”, de continuar removendo soluto da solução foi 0,728; 0,517; 0,500; 0,507 e 0,452 para Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente. As percentagens de saturação observadas seguiram a seguinte ordem: Cd<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup>.

As observações mencionadas acima fornecem uma relação direta entre o comprimento da zona de adsorção ( $\delta$ ) e o percentual de saturação no ponto de ruptura quando  $C/C_0 = 0,5$ . Os resultados revelaram que a maior percentagem de saturação é obtida para o íon Cd<sup>2+</sup> com um menor comprimento da zona de adsorção, enquanto que para os demais íons a presença de um maior comprimento da zona de adsorção verificou-se menores valores de saturação. De acordo com GUPTA, *et al.* (1997) e SOUSA (2007), as menores zonas de adsorção ( $\delta$ ) darão as melhores percentagens de remoção, quando sua capacidade fracional ( $f$ ) for grande.

As capacidades de adsorção dos íons estudados seguiram a seguinte ordem: Pb<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup>, Tabela 10.

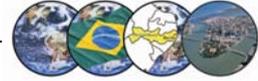


Tabela 10: Capacidades de adsorção do sistema multielementar de coluna. Condições: 100 mg/L em pH 5,0.

Íon metálico	Q (mg/g)
Pb <sup>2+</sup>	29,83
Cu <sup>2+</sup>	10,63
Ni <sup>2+</sup>	4,74
Cd <sup>2+</sup>	3,59
Zn <sup>2+</sup>	4,10

### Regeneração da coluna

O estudo de regeneração (dessorção) do adsorvente na coluna foi investigado testando-se os eluentes HCl e HNO<sub>3</sub> 1,0 mol/L. Os parâmetros operacionais, vazão e altura do leito, foram mantidos constantes, 3,0 mL/min e 12,0 cm, respectivamente.

Os resultados são apresentados nas Figuras 9 e 10. Segundo VIJAYARAGHAVAN *et al.* (2006), considera-se um bom eluente aquele que consegue retirar todo o soluto adsorvido na coluna no menor volume possível.

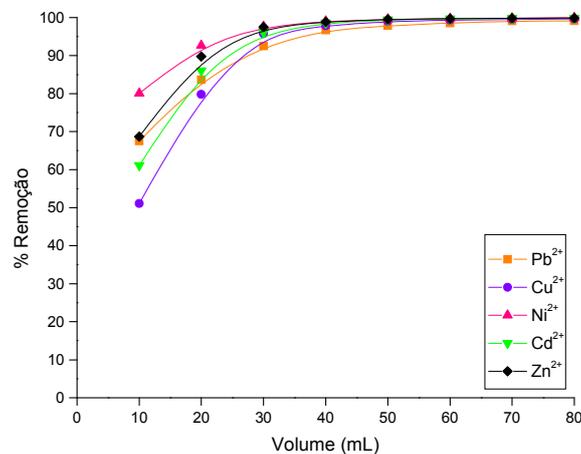


Figura 9: Percentagem de remoção dos íons metálicos do leito adsorvente utilizando HCl 1,0 mol/L como eluente. Condições: solução multielementar  $C_o = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

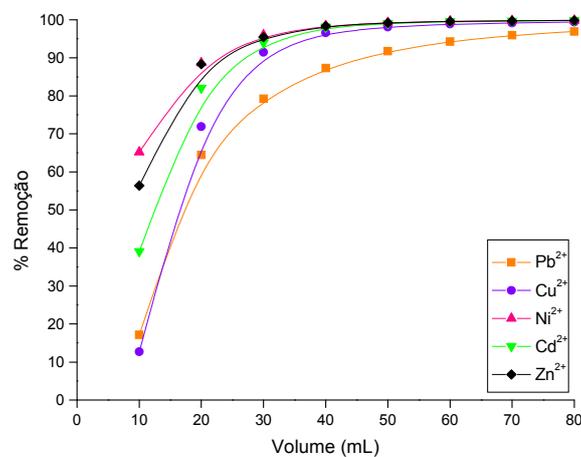


Figura 10: Percentagem de remoção dos íons metálicos do leito adsorvente utilizando HNO<sub>3</sub> 1,0 mol/L como eluente. Condições: solução multielementar  $C_o = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).



De acordo com as Figuras 9 e 10, observou-se que os dois eluentes investigados apresentaram excelentes performances de remoção. Porém, HCl 1,0 mol/L foi mais eficiente na remoção dos íons metálicos do leito adsorvente quando 50 mL foram suficientes para um percentual de remoção acima de 95% para todos os íons metálicos estudados. Desta forma, o eluente HCl 1,0 mol/L foi adotado para os estudos de regeneração da coluna.

### Ciclos de reutilização da coluna

Após a escolha do melhor eluente para a regeneração do adsorvente, foram realizados os ensaios para os ciclos de adsorção na mesma coluna. Foram realizados cinco ciclos de adsorção na mesma coluna e os resultados são apresentados na Figura 11. Verificou-se que o leito adsorvente para o íon  $Pb^{2+}$  da solução multielementar apresentou um percentual de remoção máximo no primeiro ciclo de 90%, perdendo eficiência no segundo ciclo (68%) e mantendo-se constante do terceiro ciclo em diante (65%). Os outros íons metálicos,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  apresentaram percentual máximo de remoção no primeiro ciclo de, 44%; 99%; 81% e 74%, respectivamente. Do segundo ciclo em diante, suas eficiências diminuíram consideravelmente. Dessa forma, verificou-se que o leito adsorvente só pode ser utilizado para um ciclo de adsorção.

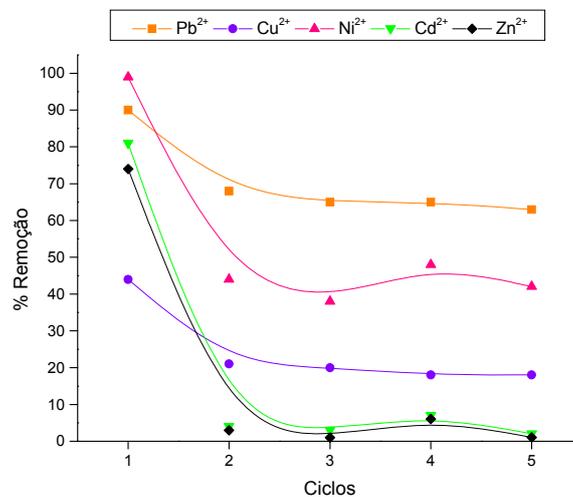


Figura 11: Eficiência de remoção dos íons metálicos em função do número de ciclos de utilização do leito adsorvente. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100$  mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ C$ ).

### CONCLUSÕES

Os estudos de coluna mostraram que a vazão de 3,0 mL/min e uma altura de leito de 12,0 cm favoreceram consideravelmente a remoção de todos os íons metálicos estudados.

As curvas de ruptura para os sistemas monoelementar e multielementar revelaram que uma maior quantidade de efluente pode ser tratada quando a solução é monoelementar.

O melhor eluente para a dessorção dos íons metálicos no BPC, entre os que foram testados, é o HCl 1,0 mol/L. Os ensaios de reciclagem de adsorção na mesma coluna mostraram que o adsorvente pode ser utilizado em apenas um ciclo, pois do segundo ciclo em diante há perda na eficiência de remoção para todos os íons metálicos.

O bagaço do pedúnculo de caju possui um grande potencial para ser aplicado como material adsorvedor no tratamento de efluentes contendo os íons tóxicos:  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ .

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGARWAL, G. S.; BHUPTAWAT, H. K.; CHAUDHARI, S. Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. **Bioresource technology**, v. 97, p. 949-956, 2006.



2. BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. A review of potentially low- cost sorbents for heavy metals. **Water research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.
3. FREIRE, S. R.; ZAMORA, P. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.
4. GASPAR, A. T. F. S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
5. GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from waste water using bagasse fly ash – a sugar industry waste. **Journal of colloid and interface science**, v. 271, p. 321-328, 2004.
6. GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and purification technology**, v. 18, p. 131-140, 2000.
7. GUPTA, V. K.; JAIN, C.K.; ALI, I.; SHARMA, M.; SAINI, V.K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. **Water Research**, v. 37, p. 4038–4044, 2003.
8. GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste management**, v. 17, p. 517-522, 1997.
9. HAN, R.; ZOU, W.; LI, H.; LI, Y.; SHI, J. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. **Journal of Hazardous materials B137**, p. 934-942, 2006.
10. HORSFALL, M. J.; ABIA, A. A.; SPIFF, A. I. Kinetic studies on the adsorption of Cd<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> and Zn<sup>+2</sup> ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* cranz) tuber bark waste. **Bioresource technology**, v. 97, p. 283-291, 2006.
11. JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFcoat, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste management**, v.22, p. 471-480, 2002.
12. KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 471-478, 2003.
13. KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource technology**, v. 97, p. 104-109, 2006.
14. KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto ion oxide-coated cement (IOCC). **Journal of colloid and interface science**, v. 290, p. 52-60, 2005.
15. MAEDA, S.; OHKI, A.; SAIKOJI, S.; NAKA, K. Iron III hydroxide loaded coral limestone as an adsorbent for arsenic III and arsenic V. **Separation Science and Technnology**, v. 27, p. 681-689, 1992.
16. MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Fixed bed studies for the sorption of chromium (VI) onto tea factory waste. **Chemical engineering science**, v. 61, p. 4363-4372, 2006.
17. MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2008.
18. NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. **Process Biochemistry**, v. 40, p.1319-1322, 2005.
19. POLLARD, S. J. T.; FOWLER, G. D.; SOLLARS, C. J.; PERRY, R.. Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. **Science Total Environmental**, v.116, p.31–52, 1992.
20. SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M.. Removal and recovery of heavy metal from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and purification technology**, v. 45, p. 25-31, 2005.
21. SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.
22. SUH, J. H.; KIM, D. S.; SONG, S. K. Inhibition effect of initial Pb<sup>2+</sup> concentration on *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureo Basidium pollulans*. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 99-102, 2001.
23. VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource technology**, v. 97, p. 1411- 1419, 2006.
24. ZAMBON, G. A. Remoção de chumbo (Pb<sup>2+</sup>) utilizando zeólita natural clinoptilolita. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.