

## UTILIZAÇÃO DE ADSORVENTE NATURAL PARA REMOÇÃO DE FERRO(II) DE SOLUÇÃO AQUOSA – TRATAMENTO CINÉTICO E EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

BRAUN, Julia Catiane Arenhart<sup>1\*</sup>, SCHOMMER, Vera Analise<sup>2</sup>, LUZ, Adriana Dervanoski<sup>3</sup>,  
LIMA, Fernanda Oliveira<sup>4</sup>

<sup>1,2</sup> UFFS, Curso de Engenharia Ambiental, Campus Cerro Largo, Avenida Jacob Reinaldo Haupenthal, 1580, Bairro São Fernando, Cerro Largo, RS, Brasil.

<sup>3</sup> UFFS, Curso de Engenharia Ambiental, Campus Erechim, Rodovia ERS, km 135, Erechim, RS, Brasil.

<sup>4</sup> UFFS, Curso de Química, Campus Realeza, Rua Edmundo Gaievsk, 1000, Realeza, PR, Brasil.

\*Autor Correspondente: julia\_catiane@yahoo.com.br.

### RESUMO

Nesse estudo foram realizadas as cinéticas, isotermas e o tratamento termodinâmico, da adsorção dos íons Fe(II) presentes em soluções aquosas, utilizando como adsorvente a casca de amendoim natural, derivado de resíduos da agricultura. Foram avaliadas a influência de três temperaturas, 25°C, 35°C e 45°C. A elevação da temperatura a 45°C aumentou a capacidade de adsorção da casca de amendoim, indicando adsorção endotérmica. A cinética de adsorção foi analisada pelos modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula. O modelo de Pseudo-Segunda Ordem apresentou melhores coeficientes de correlação ( $R^2=0,99$ ) e se mostrou mais eficiente na descrição da taxa de adsorção. No modelo de Difusão Intrapartícula, o melhor coeficiente de correlação ocorreu no último estágio de adsorção ( $R^2=0,99$ ) indicando a etapa governante como sendo a fase de equilíbrio final. As isotermas estudadas para descrever o equilíbrio de adsorção do Fe(II), em diferentes temperaturas foram Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz. Os melhores resultados do coeficiente de correlação foram encontrados nas isotermas de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz ( $R^2=0,99$ ). Os parâmetros termodinâmicos da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) também foram analisados. Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  comprovam a viabilidade e espontaneidade do processo de adsorção do Fe(II) pela casca de amendoim.

**Palavras chave:** Adsorção. Fe(II). Casca de amendoim.

## USE OF NATURAL ADSORBENT ON AQUEOUS SOLUTION IRON(II) REMOVAL – KINETIC TREATMENT AND THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM

### ABSTRACT

In this study it was carried out the kinetics, isotherms and thermodynamics treatment of the adsorption of the Fe(II) ions from aqueous solutions using natural peanut shell as adsorbent, from agricultural waste. It was evaluated the influence of three different temperatures, 25°C, 35°C e 45°C. The increase in the temperature until 45°C increased the adsorption capacity of

the peanut shell, indicating endothermic adsorption. The adsorption kinetics was analyzed using the Pseudo-First Order model, Pseudo-Second Order model and Intraparticle Diffusion. The Pseudo-Second Order model exhibited the best correlation coefficient ( $R^2=0,99$ ) and proved the most efficient in describing the adsorption rate. In the Intraparticle Diffusion model, the best correlation coefficient occurred in the last adsorption stage ( $R^2=0,99$ ), indicating the ruling stage as the final equilibrium phase. Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and Radke-Prausnitz isotherms were used to describe the adsorption equilibrium of Fe(II) at different temperatures. Freundlich, Langmuir-Freundlich and Radke-Prausnitz isotherms demonstrated the best correlation coefficient ( $R^2=0,99$ ). The thermodynamics parameters of Gibb's free energy ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) and entropy ( $\Delta S^\circ$ ) were also analyzed. The negatives values of  $\Delta G^\circ$  confirms the viability and spontaneity of the adsorption process by peanut shell.

**Keywords:** Adsorption. Fe(II). Peanut Shell.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico tem proporcionado um aumento na capacidade produtora da humanidade, melhorando seu padrão de vida e dando uma maior acessibilidade aos bens de consumo disponíveis. Porém, houve um aumento da poluição ambiental que acaba por afetar, também a qualidade de vida das pessoas. Um dos principais impactos negativos, proveniente da industrialização mundial é a poluição das águas através de metais pesados (ZAMBON, 2003).

A adsorção se mostra um método com boa eficiência na remoção destes compostos em soluções aquosas. Para este processo, o principal e mais utilizado adsorvente é o carvão ativado, porém muitas vezes se torna inviável pelo alto custo da obtenção deste. Em vista disto, muitos adsorventes naturais vêm sendo estudados ao longo dos anos, como resíduos de agricultura, fibra de plantas, argila, zeólitas, dentre outros. Estes se apresentam como uma alternativa eficiente e de baixo custo para o tratamento dos efluentes industriais (SALAM et al., 2011).

## 2 DESENVOLVIMENTO E DEMONSTRAÇÃO DOS RESULTADOS

### 2.1 REFERENCIAL TEÓRICO

A poluição das águas e do solo, devido ao descarte inadequado de efluentes industriais, é um fator de grande preocupação mundial. Um dos principais danos, ocasionados pela disposição inadequada dos efluentes industriais, é a disponibilização de metais pesados no meio. Estes representam graves riscos à saúde humana e de outros organismos vivos, pois

podem ser acumulados no corpo humano causando diversas doenças e distúrbios (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

A presença de Ferro em corpos hídricos pode causar problemas ao chegar às estações de distribuição para o abastecimento humano, como causar um sabor amargo e adstringente na água, além de conferir a água uma coloração amarelada e turva (LUZ et al., 2011).

A Resolução CONAMA 430 (2011) estabelece parâmetros para a emissão de efluentes em corpos receptores, e para atender a esses critérios, as indústrias devem encontrar formas de tratamento de seus efluentes. Um método que se mostra eficaz para a remoção de íons metálicos desses efluentes é o processo de adsorção (AL-OTHMAN et al., 2012).

A utilização de resíduos provenientes da agricultura no processo de adsorção na remoção de metais pesados na água, além de serem adquiridos com facilidade e baixo custo, estes são boa forma de reutilização desses materiais. A utilização de resíduos de plantas para tratamento de efluentes, necessita de técnicas simples para a sua aplicação e apresentam boa capacidade de adsorção (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Segundo Metcalf e Eddy (2003), a adsorção é um processo de acumulação de substâncias que estão em uma solução em uma interface apropriada. É a transferência de massa de uma solução em fase líquida para uma fase sólida. O adsorbato é a substância que é transferida da solução para a interface. Essa interface é o adsorvente e este pode estar na fase sólida como também na líquida ou gasosa, e é onde o adsorbato será acumulado. A adsorção pode ocorrer na superfície externa e nos poros do adsorvente, que podem ser divididos pelo tamanho como microporos, mesoporos e macroporos.

A quantidade de Fe(II) por unidade de massa de adsorvente é calculada através do seguinte balanço de massa, Equação (1) (AL-OTHMAN et al., 2012):

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{w} \quad (1)$$

Onde:  $q_e$  = capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $V$  = volume da solução (L);  $C_0$  = concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_e$  = concentração de equilíbrio da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $w$  = massa de adsorvente (g).

A cinética de adsorção descreve a relação entre o tempo de contato e a adsorção do contaminante na solução aquosa. E pode ser descrita por diversos modelos, como Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula (AL-OTHMAN et al., 2012).

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.2.1 Material experimental

O adsorvente estudado foi a casca de amendoim (*Arachis hypogaea L.*), sem ativação química, adquirido de um produtor na cidade de Campina das Missões - RS.

Para realizar os experimentos, as cascas foram primeiramente trituradas em um triturador (IKA A11 Basic Labstore, A11BS32) e posteriormente peneiradas em peneiras de análise granulométrica (Laboratory Test Sieve), com malha de inox entre 2 mm e 1,18 mm. Em seguida, as cascas foram lavadas com água deionizada e levadas à estufa Ethiktechnology (LMC: 1008-13 e NE:8132) para a retirada da umidade. As cascas ficaram na estufa por volta de 3 horas em temperatura de 100°C, ou até que o peso não variasse mais.

As soluções contendo Fe(II) foram preparadas com sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) com 99% de pureza.

Para realizar as leituras em espectrofotômetro foram utilizadas soluções de orto-fenantrolina e solução tampão de acetato de amônio (GIBLER, 2013). Todos os experimentos e as leituras espectrofotométricas foram realizados em triplicata, utilizando-se de um limite de confiança de 95%.

### 2.2.2 Métodos analíticos

Curva de calibração: Foi construída uma curva de calibração para o Fe(II) utilizando-se 11 diferentes concentrações, de 0,1 a 10 mg L<sup>-1</sup> (GIBLER, 2013). A leitura foi realizada em espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 201 UV-Visible Spectrophotometer, ajustado para o comprimento de onda de máxima absorção de 510 nm em cubetas de acrílico com caminho ótico de 1 cm.

Caracterização do adsorvente: Foi realizada a partir dos seguintes ensaios: umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo, segundo Luz (2009). Os testes de BJH, BET e MEV foram realizadas na Universidade de Caxias do Sul (UCS) as análises de BJH (Barret, Joyner and Halenda), BET (Brunauer, Emmett and Teller) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### 2.2.3 Procedimento Experimental

Todos os experimentos foram realizados sob agitação de 120 RPM, no agitador de banho Shaker Ethik Ethiktechnology em Erlenmeyer de 250 mL. Após a agitação, as cascas

foram separadas da solução por uma peneira de 500  $\mu\text{m}$ . Acrescentou-se na cubeta um volume de 0,8 mL das amostras da solução de Fe(II), 0,8 mL da solução de orto-fenantrolina e 0,4 mL da solução tampão de acetato de amônio, para posterior leitura espectrofotométrica em comprimento de onda de 510 nm.

Isoterma do pH: Para determinar o pH ótimo da adsorção, foram realizados testes de adsorção em uma faixa de pH de 2,00 a 10,00  $\pm$  0,10. O ajuste do pH foi realizado com soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e NaOH e a sua medição foi realizada em pHmetro (Hanna Instruments). Para a calibração do instrumento foram utilizadas 3 soluções tampão de pH's 4,00; 7,00 e; 10,00  $\pm$  0,10. Preparou-se soluções de 5  $\text{mg L}^{-1}$  de Fe(II) e adicionou-se 0,5 g de adsorvente. As soluções foram agitadas sob temperatura constante de 25°C $\pm$ 1°C.

Cinética de Adsorção: Para a determinação do tempo de equilíbrio e dos parâmetros cinéticos, foram estudadas três diferentes concentrações do adsorbato, sendo elas 6  $\text{mg L}^{-1}$ , 8  $\text{mg L}^{-1}$  e 10  $\text{mg L}^{-1}$ , escolhidas com base nos trabalhos de Wan Ngah, AB Ghani e Kamari (2005). Foi adicionado a 200 mL de solução de Fe(II), 0,5 g de adsorvente, e estas foram agitadas sob temperatura constante de 25°C  $\pm$ 1°C. Durante a agitação foram retiradas alíquotas de aproximadamente 1,2 mL em intervalos espaçados até atingir o equilíbrio final.

Isotermas de adsorção: Para o estudo do equilíbrio termodinâmico foram testadas 8 diferentes amostras de 25 mL de solução de Ferro (II) nas concentrações de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10  $\text{mg L}^{-1}$ . Após preparadas as soluções, estas foram adicionadas a 0,05 g de adsorvente e agitadas durante o tempo de equilíbrio alcançado na cinética de adsorção. Foram testadas as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C  $\pm$ 1°C utilizando-se de uma velocidade de agitação de 120 RPM.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 Caracterização do adsorvente

A casca de amendoim apresentou alta quantidade de cinzas e baixa quantidade de carbono fixo, devido ao fato de ser um adsorvente natural com alto teor de matéria orgânica (Tabela 1).

Tabela 1: Caracterização Física da casca de amendoim

Parâmetros	(% B.S.)
Umidade	10,24
Cinzas	75,78

Matéria Volátil	11,34
Carbono Fixo	2,64

\*B.S.: Base seca.

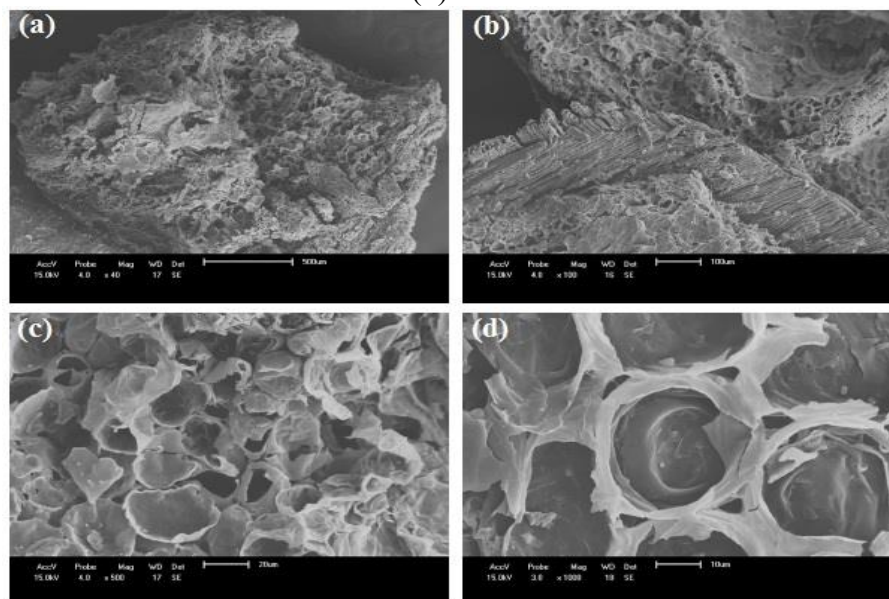
Com os testes de BET e BJH foi possível obter as características texturais do adsorvente (Tabela 2).

Tabela 2: Características texturais do adsorvente desenvolvido BET e BJH.

Características texturais	
Área superficial (BET)	3,00 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Volume do Poro	0,005 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> para poros menores que 1088 Å de raio
Raio médio dos poros	40,00 Å
Volume do microporo (BJH)	0,005 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>
Área do microporo (BJH)	2,00 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Raio dos poros (BJH)	18,00 Å
Área Superficial (Langmuir)	38,00 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>

Para caracterização morfológica, as imagens da superfície da casca do amendoim foram obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na ampliação 40, 100, 500 e 1000 vezes, sendo ilustradas na Figura 1, apresentando uma superfície heterogênea, pois o adsorvente é natural e não sofreu nenhuma ativação.

Figura 1: Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação (a) 40 vezes, (b) 100 vezes, (c) 500 vezes e (d) 1000 vezes



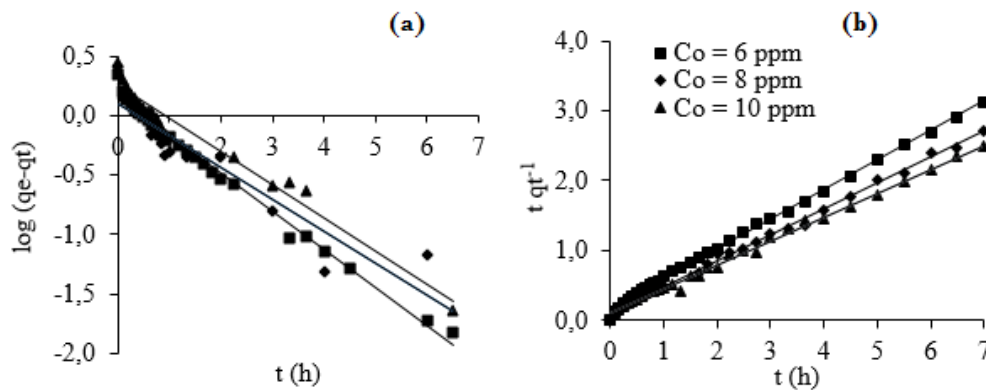
### 2.3.2 Isoterma do pH

O experimento do teste de pH foi realizado durante 1 hora a  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  e 120 RPM. Os valores intermediários de pH para este adsorvente mostraram-se mais eficientes, sendo escolhido o pH natural para a realização dos demais experimentos, em torno de  $6,00 \pm 0,10$ .

### 2.3.3 Cinética de adsorção

Cinética de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem: As constantes de adsorção de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem são apresentados, respectivamente, por  $k_1$ ,  $k_2$  (DURANOGLU, TROCHIMCZUK e BEKER, 2012). Na Tabela 3, estão apresentados esses valores e seus respectivos coeficientes de correlação.

Figura 3: Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem (a) e Pseudo-Segunda Ordem (b)



Observa-se que para o modelo de Pseudo-Primeira Ordem, o ajuste não foi o esperado, apresentando coeficientes de correlação menores que o modelo de Pseudo-Segunda Ordem, o qual teve um bom ajuste apresentando em todas as concentrações valores de  $R^2$  de 0,99.

Tabela 3: Parâmetros cinéticos de adsorção de Fe (II) referentes aos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem

Co(ppm)	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	$k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ )	$R^2$	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{g}$ )	$R^2$
6	0,678	0,97	0,905	0,99
8	0,330	0,69	0,717	0,99
10	0,616	0,82	1,100	0,99

Modelo de Difusão Intrapartícula: Neste modelo,  $kin$  representa a constante de velocidade de difusão intrapartícula;  $qt$  é a capacidade de adsorção alcançada no tempo  $t$  e  $C$  = intercepto com o eixo das ordenadas (AL-OTHMAN, ALI, NAUSHAD, 2012). Os valores de  $C$  dão uma ideia sobre a espessura da camada limite, quanto maior for o intercepto, maior será a adsorção na superfície do adsorvente. O modelo assume que a adsorção é controlada

em três estágios: (I) adsorção rápida e externa na superfície do adsorvente; (II) adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante e; (III) estágio de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir por causa da baixa concentração de adsorbato no líquido e pela pouca disponibilidade de sítios ativos (CHE et al., 2003). Observa-se na Tabela 4, que os melhores coeficientes de correlação para a adsorção do Fe(II) pela casca de amendoim foi apresentado no Estágio III, mostrando que a etapa que governa esse processo de adsorção é a fase de equilíbrio final, quando a difusão intrapartícula começa a diminuir, devido às concentrações extremamente baixas de adsorbato na solução e a baixa disponibilidade de sítios ativos. O maior valor do  $C$  (intercepto), foi encontrado para a concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , concentração mais elevada, mostrando que em maiores concentrações a força motriz é maior, ocorrendo maior adsorção na superfície do adsorvente (AL-OTHMAN et al., 2012).

Figura 4: Ajuste da cinética do modelo de difusão intrapartícula para concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Fe (II), a  $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

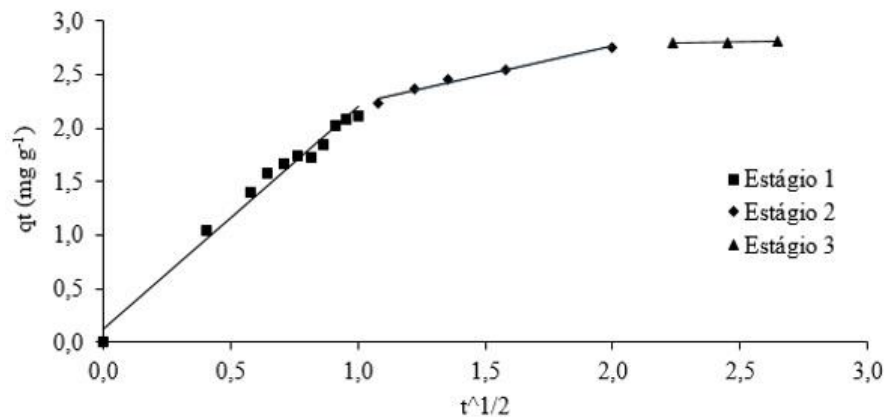


Tabela 4: Parâmetros do ajuste de adsorção de Fe(II) utilizando-se do modelo de Difusão Intrapartícula

$C_0$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Difusão Intrapartícula $k_{in}$ ( $\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Estágio I	Estágio II	Estágio III
			$R^2$	$R^2$	$R^2$
6	0,075	1,600	0,96	0,92	0,98
8	0,070	2,393	0,96	0,87	0,97
10	0,021	2,748	0,98	0,97	0,99

### 2.3.4 Isotermas de equilíbrio

Todos os resultados experimentais foram ajustados pelo Software STATISTICA 10.0, seguindo os modelos de Langmuir (DURANOGLU et al., 2012), Freundlich (SALAM et al., 2011), Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz (SUBRAMANYAM e AUSHTOSH, 2012).



A Equação de Langmuir também pode ser expressa adimensionalmente, em forma do fator de separação  $RL$  que vai determinar se a adsorção é favorável ou não. Se  $RL = 1$  a adsorção é linear; se  $RL > 1$ , a adsorção não é desfavorável; se  $0 < RL < 1$ , a adsorção é favorável; se  $RL = 0$ , a adsorção é irreversível. Na Tabela 5 estão expressos os parâmetros estudados, seguindo os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz. Podemos observar também, os valores de  $RL$  (entre 0 e 1) e  $nF$  (maiores que 1), que indicam que a adsorção é favorável para o Fe(II) (AL-OTHMAN et al., 2012).

Os coeficientes de correlação foram os mesmos nos modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz, e apresentaram os melhores valores ( $R^2 = 0,99$ ). O pior coeficiente de correlação foi de 0,85 no modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção aumenta conforme se aumenta a temperatura. Nessas condições, pode-se dizer que, a adsorção ocorre de forma endotérmica. O aumento da adsorção com a temperatura, pode ser atribuído ao aumento de sítios ativos no adsorvente, ou a dessolvatação das espécies adsorventes e a diminuição da espessura da camada limite em torno do adsorvente, então a resistência à transferência de massa de adsorbato irá diminuir na camada limite (MEENA et al., 2005).

Tabela 5: Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz

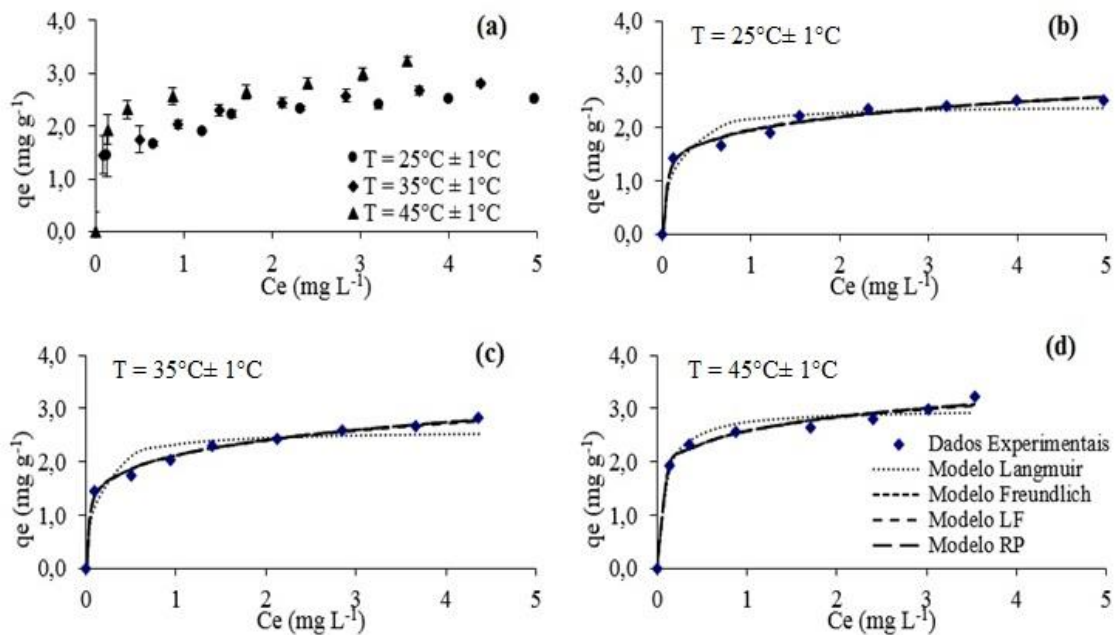
T (°C)	Constantes Langmuir			$R^2$	Constantes Freundlich			
	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$RL$	$bL$ (L mg <sup>-1</sup> )		$1/nF$	$nF$	$KF$	$R^2$
25	2,417	0,042	7,593	0,85	0,175	5,719	1,945	0,97
35	2,591	0,037	8,766	0,85	0,186	5,390	2,115	0,99
45	2,994	0,030	10,893	0,97	0,140	7,143	2,573	0,97

T (°C)	Constantes de Langmuir-Freundlich			$R^2$	Constantes de Radke-Prausnitz			
	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$bLF$ (L mg <sup>-1</sup> )	$mLF$		$KRP$ (m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> )	$FRP$	$NRP$	$R^2$
25	12,909	0,178	0,206	0,97	660563	1,945	0,175	0,97
35	16,182	0,151	0,213	0,99	1854182	2,115	0,186	0,99
45	11,196	0,300	0,180	0,97	1330035	2,573	0,140	0,97

\*  $RL$  para concentração de Fe(II) de 3 mg L<sup>-1</sup> (menor concentração inicial das isotermas)

Figura 5: Isotermas de adsorção de Fe(II)



### 2.3.5 Tratamento termodinâmico

Os parâmetros como a variação da entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), variação da entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) foram calculados seguindo Al-Othman, Ali e Naushad (2012). O aumento de  $\Delta G^\circ$  com a temperatura e os valores positivos de  $\Delta H^\circ$  indicam que o processo é endotérmico e é mais favorável em altas temperaturas. Os valores negativos da energia livre de Gibbs indicam que a adsorção é viável e que é um processo espontâneo. Valores positivos de  $\Delta S^\circ$  indicam que há um movimento molecular aleatório, causado pela diferença de potencial na adsorção do Fe(II) (MEENA et al., 2005; AL-OTHMAN et al., 2012) (Tabela 6).

Tabela 6: Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Fe(II) pela casca de amendoim

T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
298	-19,154		
308	-19,797	0,014	0,064
318	-20,440		

## CONCLUSÃO

O processo de adsorção mostra-se uma alternativa para a remoção de Fe(II) de soluções aquosas e a casca de amendoim, utilizada como adsorvente se mostrou eficiente nesta remoção, concluindo que a utilização de adsorventes naturais com resíduos provenientes

da agricultura, é adequado para a remoção do metal da água. A adsorção se mostrou possível em pH natural da solução para a remoção de Fe(II) de soluções aquosas, não sendo necessária uma mudança do pH para um melhor ajuste. Os modelos utilizados para descrever o equilíbrio termodinâmico entre adsorvente e adsorbato foram os modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz, e a adsorção mostrou-se endotérmica. O fator de separação de Langmuir ( $R_L$ ) e o parâmetro de Freundlich  $1/n_F$  obtiveram valores entre 0 e 1, indicando que a adsorção do Fe(II) foi favorável. Os valores de  $q_{max}$  aumentaram conforme aumentou a temperatura, indicando que o processo foi endotérmico. O modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem obteve melhores valores de coeficiente de correlação ( $R^2=0,99$ ) para as três concentrações estudadas. No modelo de Difusão Intrapartícula o melhor coeficiente de correlação das três concentrações estudadas foi obtido no Estágio III, mostrando que o estágio de equilíbrio final, quando a difusão intrapartícula é lenta, governou a adsorção. Os valores negativos de  $\Delta G^\circ$  indicam que o processo foi viável e espontâneo. O aumento de  $\Delta G^\circ$  com a temperatura e os valores positivos de  $\Delta H^\circ$  indicam que o processo é endotérmico.

## REFERÊNCIAS

- AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R., NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbono prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 238-247, 2012.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Resolução nº 430 de 13 de Maio de 2011.
- CHEN, J. P.; WU, S., CHONG, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, p. 1979-1986, 2003.
- GIBLER, R. **Química Analítica: práticas de laboratório**. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- LUZ, C.; LUZ, A. D.; FELL, E.; BONADIMAN, R. Simulação do processo da adsorção do ferro presente em águas de abastecimento da indústria de alimentos. **Vetor**, v. 21, n. 2, p. 60-71, 2011.
- MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAI, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 161-170, 2005.
- METCALF e EDDY, Inc. Revised by TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL, H. D. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4ª ed. New York: Mc Graw Hill, 2003
- SALAM, O. E. A.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. **J. Advanced Res.**, v. 2, p. 297-303, 2011.
- SUBRAMANYAM, B.; ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol Onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. **Int. Journal Environmental**, v. 6, p. 265-276, 2012.

WAN NGAH, W. S.; AB GHANI, S.; KAMARI, A. Adsorption behaviour of Fe(II) and Fe(III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 443-450, 2005.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3935-3948, 2008.

ZAMBON, G. A. **Remoção de Chumbo (Pb<sup>2+</sup>) utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita**. 2003. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.