



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARISELA HUANCA CCAMERCCOA

ADSORÇÃO DE ÍONS DE METALICOS UTILIZANDO CORTIÇA
FUNCIONALIZADA COM FERRO FLUIDO EM SISTEMAS EM LOTES
E COLUNA DE LEITO FIXO

CATALÃO-GO

2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA)

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES
ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E
DISSERTAÇÕES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCA)**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Catalão (UFCA) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFCA), sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei 9.610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFCA é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação ou Tese?

Dissertação

2. Nome completo do autor

Nome: **Marisela Huanca Ccamercoo**

3. Título do trabalho

Título: **ADSORÇÃO DE ÍONS DE METÁLICOS UTILIZANDO CORTIÇA FUNCIONALIZADA
COM FERRO FLUIDO EM SISTEMAS EM LOTES E COLUNA DE LEITO FIXO**

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento: [X] SIM [] NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa.

Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor



Documento assinado eletronicamente por **VANESSA NUNES ALVES, Orientador(a)**, em 15/07/2024, às 11:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marisela Huanca Ccamercoo, Usuário Externo**, em 15/07/2024, às 17:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?](https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0)

[acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0](https://sei.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0027015** e o código CRC **3FB733FE**.

MARISELA HUANCA CCAMERCCOA

**ADSORÇÃO DE ÍONS METALICOS PELA CORTIÇA
FUNCIONALIZADA COM FLUIDO FERROSO USANDO SISTEMAS
EM BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química, da Universidade Federal de Catalão, como requisito para obtenção do título de Mestra em Química.

Área de Concentração: Química

Linha de pesquisa: Química Analítica

Orientador: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves

CATALÃO-GO

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFCAT.

Ccamerccoa, Marisela Huanca

ADSORÇÃO DE ÍONS DE METALICOS UTILIZANDO CORTIÇA FUNCIONALIZADA COM FERRO FLUIDO EM SISTEMAS EM LOTES E COLUNA DE LEITO FIXO / Marisela Huanca Ccamerccoa. - 2024. 108, CVIII f.: il.

Orientadora: Profa. Dra. Vanessa Nunes Alves.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto de Química, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão, 2024.

Inclui gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Adsorção. 2. Metais. 3. Cortiça. I. Alves, Vanessa Nunes, orient.
II. Título.

CDU 54



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 27 da sessão de Defesa de Dissertação de Marisela Huanca Ccamercco, que confere o título de Mestra em Química, no Programa de Pós-graduação em Química da UFCAT.

Aos dez dias do mês de agosto de dois mil e vinte e três, a partir das 14:00 horas, por videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação do(a) discente Marisela Huanca Ccamercco, intitulada "ADSORÇÃO DE ÍONS DE METÁLICOS UTILIZANDO CORTIÇA FUNCIONALIZADA COM FERRO FLUIDO EM SISTEMAS EM LOTES E COLUNA DE LEITO FIXO" na área de concentração em Química. Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, Professora Doutora Vanessa Nunes Alves (PPGQ-UFCAT) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor Alberthmeiry Teixeira Figueiredo (PPGQ-UFCAT), membro titular interno e Professor Doutor Antover Panazzolo Sarmento (FENG-UFCAT), membro titular externo, cujas participações ocorreram por meio de videoconferência pelo link. Durante a arguição os membros da banca fizeram sugestões de pequenas alterações e complementações no trabalho final. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido a candidata aprovada pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Professora Doutora Vanessa Nunes Alves, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Não houve alteração no título



Documento assinado eletronicamente por Vanessa Nunes Alves, Professor do Magistério Superior, em 10/08/2023, às 16:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Alberthmeiry Teixeira De Figueiredo, Professor do Magistério Superior, em 15/08/2023, às 20:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por Antover Panazzolo Sarmento, Professor do Magistério Superior, em 05/09/2023, às 09:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 3925916 e o código CRC B02B714E.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, me dando saúde e força para superar as dificuldades.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Vanessa Nunes Alves, pela amizade, pelo empenho dedicado, pelas suas correções, incentivos e oportunidades proporcionadas ao longo da realização do trabalho.

Agradeço aos meus pais Fortunato Huanca Pumalla e Justa Ccamercco Cruz e aos meus irmãos Yaneth Marisol Huanca Camerco, Paolo Cesar Huanca Ccamercco por me derem apoio e incentivo nas horas difíceis.

Agradeço também a Universidade Federal de Catalão que ao longo da minha formação ofereceu um ambiente de estudo agradável, motivador e repleto de oportunidades, permitindo a realização das análises feitas neste trabalho. Aos órgãos de fomento, FAPEG, CAPES e CNPq, em especial a FAPEG, pela bolsa concedida.

Os Programas de Pós-Graduação *stricto sensu* em funcionamento na Universidade Federal de Catalão (UFCAT), em virtude de procedimentos técnicos relacionados à CAPES, continuam provisoriamente vinculados à Universidade Federal de Goiás (UFG), por isso, todos os elementos pré-textuais do trabalho apresentado estão identificados como Universidade Federal de Goiás/Universidade Federal de Catalão em implantação, em função da migração da BDTD ter ocorrido a partir de 16 de agosto de 2021, assim como pelo fato das pesquisas e produtos serem realizados na UFCAT.

RESUMO

A água é um recurso hídrico valioso e apreciado pelas sociedades, sendo importante minimizar ou evitar a sua contaminação. Existem muitas técnicas para tratar a água contaminada com metais pesados, como adsorção, precipitação e colunas de troca iônica. Devido as limitações técnicas ou econômicas, novas tecnologias mais baratas, como a adsorção, são buscadas. Neste sentido, é proposta a utilização de adsorventes eficientes, como a cortiça, que é considerada como um material natural com uma combinação de propriedades que a tornam adequada para utilização em múltiplas aplicações, tanto na indústria como na construção, com destaque para o engarrafamento de vinhos e material de isolamento. Trabalho iniciou-se com a redução da cortiça com um diâmetro efetivo de 0.71 mm, com um coeficiente de uniformidade de 1.5 indicando que todas as partículas são perfeitamente iguais. Os parâmetros físicos e químicos da cortiça funcionalizada com fluido ferroso (densidade, porosidade e pH no ponto de carga zero) que influenciam no processo de adsorção. Presentou-se uma porosidade de 12.4 e densidade de 179.3 kg m⁻³ e pH no ponto de carga zero de 4.3. O adsorvente foi caracterizado mediante análises de infravermelho (IR) com bandas de 475 e 466 cm⁻¹ relacionados com as vibrações Fe-O, difração de raios X (DRX) com um pico em torno 20° correspondente a estrutura amorfa da cortiça e energia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados da caracterização mostraram presença de magnetita. Foram realizadas experiências de adsorção em batelada, começando com soluções com concentrações de 2 mg L⁻¹ para os íons Cu²⁺, Mn²⁺ e Cd²⁺, em agitação por 20 minutos em diferentes valores de pH (2, 6 e 8). A eficácia do adsorvente foi para os três íons estudados, que apresentaram eficiências de remoção superiores a 50%. Os modelos cinéticos de adsorção de Cu²⁺, Cd²⁺ e Mn²⁺ em cortiça funcionalizada com fluido ferroso, confirmam uma melhor aplicabilidade da equação de pseudo segunda ordem, conforme demonstrado pelo coeficiente de determinação de 0.84, 0.97 e 0.85 respectivamente. Os resultados relativos às isotermas de adsorção de Cu²⁺, Cd²⁺ e Mn²⁺ mostraram

que os dados de equilíbrio se ajustam muito bem ao modelo de Langmuir. No sistema em batelada obtive-se uma capacidade máxima de adsorção de 5.23 mg de cobre por grama de adsorvente e uma eficiência de 90% com um tempo de saturação de 100 minutos, com seguintes condições: concentração inicial de 2 mg L⁻¹, tamanho de partícula, 0.841 mm, fluxo da solução de Cu⁺² de 3.8 mL min⁻¹, massa do adsorvente igual a 50 mg.

Palavras-chave: Adsorção; Metais; Cortiça.

ABSTRACT

Water is a valuable resource that is valued by societies, and it is important to minimize or avoid its contamination. There are many techniques for treating water contaminated with heavy metals, such as adsorption, precipitation and ion exchange columns. Due to technical or economic limitations, new, cheaper technologies, such as adsorption, are being sought. In this sense, the use of efficient adsorbents is proposed, such as cork, which is considered to be a natural material with a combination of properties that make it suitable for use in multiple applications, both in industry and in construction, with an emphasis on wine bottling and insulation material. This work began with the reduction of cork to an effective diameter of 0.71 mm, with a uniformity coefficient of 1.5 indicating that all the particles are perfectly equal. The physical and chemical parameters of the cork functionalized with ferrous fluid (density, porosity and pH at the point of zero charge) which influence the adsorption process. It had a porosity of 12.4 and a density of 179.3 kg m^{-3} and a pH at the zero-load point of 4.3. The adsorbent was characterized using infrared (IR) analysis with bands at 475 and 466 cm^{-1} related to Fe-O vibrations, X-ray diffraction (XRD) with a peak around 20° corresponding to the amorphous structure of cork and energy dispersive X-rays (EDX). The characterization results showed the presence of magnetite. Batch adsorption experiments were carried out, starting with solutions with concentrations of 2 mg L^{-1} for the Cu^{2+} , Mn^{2+} and Cd^{2+} ions, stirring for 20 minutes at different pH values (2, 6 and 8). The effectiveness of the adsorbent was demonstrated for the three ions studied, with removal efficiencies of over 50%. The kinetic models for the adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Mn^{2+} on cork functionalized with ferrous fluid confirm the better applicability of the pseudo-second order equation, as shown by the coefficient of determination of 0.84, 0.97 and 0.85 respectively. The results for the Cu^{2+} , Cd^{2+} and Mn^{2+} adsorption isotherms showed that the equilibrium data fitted the Langmuir model very well. In the batch system, a maximum adsorption capacity of 5.23 mg of copper per gram of adsorbent and an efficiency of 90% were obtained with a saturation time

of 100 minutes, under the following conditions: initial concentration of 2 mg L⁻¹, particle size of 0.841 mm, Cu⁺² solution flow rate of 3.8 mL min⁻¹, adsorbent mass of 50 mg.

Key words: adsorption, metals, cork.

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1.ÍONS METÁLICOS NA INDÚSTRIA.	25
QUADRO 2.CARACTERÍSTICAS DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	27
QUADRO 3.COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA CORTIÇA.....	30
QUADRO 4.VARIÁVEIS DOS EXPERIMENTOS COM BOMBA	48
QUADRO 5.VARIÁVEIS DOS EXPERIMENTOS SIM BOMBA	49
QUADRO 6.VARIÁVEIS DOS EXPERIMENTOS COM BOMBA	50
QUADRO 7.VARIÁVEIS DOS EXPERIMENTOS COM BOMBA	51

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -CONVERSÃO DO NÚMERO DE MALHA EM MM E POLEGADAS	38
TABELA 2 -EQUAÇÕES DE ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	45
TABELA 3 -PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO	54
TABELA 4 -DETERMINAÇÃO DE POROSIDADE	57
TABELA 5 -RESULTADO DA ANÁLISE SEMIQUANTITATIVA POR EDX. 62	
TABELA 6 -RESULTADOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA ÍONS COBRE 75	
TABELA 7 -RESULTADOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA ÍONS CÁDMIO 77	
TABELA 8 -RESULTADOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA ÍONS MANGANÊS.....	78
TABELA 9 -PARÂMETROS DA ISOTERMAS PARA A ADSORÇÃO DE COBRE 80	
TABELA 10 -PARÂMETROS DA ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE CÁDMIO 82	
TABELA 11 -PARÂMETROS DA ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE MANGANÊS.....	83
TABELA 12 -RESULTADOS DA CURVA DA RUTURA.....	91
TABELA 13 -RESULTADOS DE MODELO DE CLARK.....	92

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - EXTRAÇÃO DA CORTIÇA A PARTIR DE <i>QUERCUS SUBER L.</i> 21	
FIGURA 2 -ZONA DE TRANSFERÊNCIA EM COLUNA DE LEITO FIXO.	34
FIGURA 3 -RESUMO DA METODOLOGIA.....	41
FIGURA 4 -ESQUEMA DA COLUNA DE LEITO FIXO MONTADA.	49
FIGURA 5 -GEOMETRIA DA COLUNA DE ADSORÇÃO.	54
FIGURA 6 -MALHA DA COLUNA DE ADSORÇÃO.	55
FIGURA 7 -VARIÁVEIS DOS EXPERIMENTOS.....	56
FIGURA 8 -DENSIDADE DAS AMOSTRAS	58
FIGURA 9 -PH NO (PHPZC) DA CORTIÇA FINA E FUNCIONALIZADA. .	59
FIGURA 10 -ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR).	60
FIGURA 11 -DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	61
FIGURA 12 -PH NA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS PARA OS ADSORVENTES	64
FIGURA 13 -PORCENTAGEM DE REMOÇÃO – PH DE COBRE.....	65
FIGURA 14 -ESPECIAÇÃO DE COBRE EM FUNÇÃO DO PH.	66
FIGURA 15 -INFLUÊNCIA DO PH NA ADSORÇÃO DE ÍONS MANGANÊS. 67	
FIGURA 16 -ESPECIAÇÃO DE MANGANÊS EM FUNÇÃO DO PH.....	68
FIGURA 17 -EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO.	69
FIGURA 18 -DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE CADMIO EM FUNÇÃO DO PH. 69	
FIGURA 19 - .EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DE Cu^{2+} 71	
FIGURA 20 - .EFEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DE Cd^{2+} 72	
FIGURA 21 - .FEITO DO TEMPO DE CONTATO NA ADSORÇÃO DE Mn^{2+} . 73	
FIGURA 22 -CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE COBRE.	74
FIGURA 23 -CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE CÁDMIO.	76
FIGURA 24 -CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE MANGANÊS.....	77
FIGURA 25 -ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE COBRE.	79

FIGURA 26 -ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE CÁDMIO.	81
FIGURA 27 -ISOTERMA DE ADSORÇÃO DE MANGANÊS.	83
FIGURA 28 -PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO DE COBRE.	84
FIGURA 29 - . PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO DE COBRE NA SERINGA. 85	
FIGURA 30 -PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO DE MANGANÊS.	86
FIGURA 31 -PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO DE MANGANÊS NA SERINGA. 87	
FIGURA 32 -PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO DE COBRE.	88
FIGURA 33 - . PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO DE COBRE NA SERINGA. 89	
FIGURA 34 -CURVAS DE RUPTURA COM DIFERENTES VAZÕES.	90
FIGURA 35 -CURVA DE SATURAÇÃO PARA REMOÇÃO DE CU.	93
FIGURA 36 -INTERAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA ADSORÇÃO DE CU. 94	
FIGURA 37 -INTERAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA ADSORÇÃO DE MN. 94	
FIGURA 38 -INTERAÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA ADSORÇÃO DE CD. 95	

SUMARIO

1.0 INTRODUÇÃO	19
2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 CONTAMINAÇÃO DO MEIO AMBIENTE POR ÍONS METÁLICOS	23
2.1.1 CÁDMIO	24
2.1.2 COBRE	24
2.1.3 MANGANÊS	25
2.2 ADSORÇÃO.....	26
2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM O DESEMPENHO NA ADSORÇÃO	27
2.3.1 Área superficial	27
2.3.2 Propriedades do Adsorvente	27
2.3.3 Propriedades do Adsorvato	28
2.3.4 Temperatura	28
2.3.5 pH.....	28
2.3.6 Concentração do metal.....	29
2.4 TIPOS DE SISTEMAS DE ADSORÇÃO	29
2.5 CORTIÇA (QUERCUS SUBER L.).....	30
2.5.1 Composição química da cortiça	30
2.6 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO POR CHAMA (FAAS)	31
2.7 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	32
2.8 CURVAS DE RUPTURA	33
2.9 MODELO MATEMÁTICO PARA ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	34
2.9.1 Modelo de Clark.....	35
3.0 OBJETIVOS	36
3.1 OBJETIVO GERAL	36
3.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	36
4.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
4.1 MATERIAIS.....	37

4.2	PADRÕES, REAGENTES E SOLUÇÕES.....	37
4.3	PREPARAÇÃO DO MATERIAL ADSORVENTE.....	37
4.4	PREPARAÇÃO PARA GRANULOMETRIA.....	37
4.5	OBTENÇÃO DOS ADSORVENTES	39
4.5.1	Funcionalização da cortiça fina com fluido ferromagnético	39
4.5.2	Produção de carvão ativado a partir da cortiça com H ₃ PO ₄	40
4.6	AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH NA EXTRAÇÃO DE CU ⁺² , MN ⁺² E CD ⁺² COM TRÊS ADSORVENTES	42
4.7	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	42
4.7.1	Determinação de porosidade.....	42
4.7.2	Determinação de densidade	43
4.7.3	Determinação do pH no ponto de carga zero (pH _{pcz}).....	43
4.7.4	Espectroscopia absorção na região do infravermelho (IR).....	43
4.7.5	Difração de raios X (DRX)	44
4.7.6	Energia de Fluorescência de Raios X (EDX)	44
4.8	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	44
4.8.1	Modelo Pseudo-preimeira Ordem.....	44
4.8.2	Modelo Pseudo-segunda Ordem	44
4.8.3	Difusão intrapartículas	45
4.9	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	45
4.10	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA	48
4.11	PREPARAÇÃO NA COLUNA DE LEITO FIXO	48
4.12	DETERMINAÇÃO DA CURVA DE RUPTURA	50
4.13	O TEMPO DE PERMANÊNCIA (TRV).....	52
4.14	TEMPO DE RUPTURA (T _R).....	52
4.15	TEMPO DE SATURAÇÃO (T _{SAT}).....	52
4.16	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO (Q _B).....	52
4.17	SIMULAÇÃO DE ADSORÇÃO	53
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1	GRANULOMETRIA DA CORTIÇA.....	55
5.2	DETERMINAÇÃO DE POROSIDADE	57

5.3	DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE	57
5.4	DETERMINAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO (pHPZC)	59
5.5	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IR) ...	60
5.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	61
5.7	ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX).....	62
5.8	AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH NA EXTRAÇÃO DE Cu^{+2} , Mn^{+2} E Cd^{+2} COM TRÊS ADSORVENTES	63
5.9	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	65
5.9.1	Avaliação do efeito do pH na extração de íons metálicos (Cu^{+2} , Mn^{+2} e Cd^{+2})	65
5.10	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	71
5.11	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	78
5.12	ESTUDO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	84
5.12.1	Curvas de ruptura da vazão na coluna de leito fixo	89
5.12.1	Modelo de Clark.....	91
5.13	SIMULAÇÃO DE ADSORÇÃO	92
5.14	TESTES EXPERIMENTAIS	93
6.0	CONCLUSÃO	95
7.0	RECOMENDAÇÕES	96
8.0	REFERENCIAS	97

1.0 INTRODUÇÃO

Numa sociedade em constante desenvolvimento, o crescimento econômico, o aumento da população, o progresso industrial e a urbanização promovem várias mudanças contaminação de água, solo e ar (VERAS, 2020), que é um dos principais contribuintes para a grave contaminação. As principais fontes de poluição de água podem ser atribuídas à descarga de água não tratada, resíduos industriais sanitários e tóxicos (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010).

A poluição dos ecossistemas tornou-se um problema no Brasil e no mundo, à medida que atingimos níveis de desenvolvimento mais elevados. Para além de contaminação do solo e das massas de água, os metais pesados pertencem à classe dos poluentes persistentes e bioacumulativos, com o potencial de causar sérios danos à saúde humana (LEYVA RAMOS, 2017).

Por conseguinte, a adsorção de íons metálicos é importante para a proteção da saúde pública. Foi desenvolvido um grande número de métodos para descontaminação de águas naturais e industriais. A precipitação química, filtração por membrana, troca iônica e adsorção são alguns dos processos mais comuns utilizados (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010). Cada um destes métodos tem alguns méritos e limitações na prática. No entanto, esses processos são economicamente viáveis, especialmente em países em desenvolvimento.

O processo de adsorção tem se mostrado economicamente atraente para a íons metálicos com maior eficiência de adsorção (RAO; KHAN, 2009). A otimização dos métodos de adsorção deve ser realizada, em primeiro lugar, pela escolha ou desenvolvimento de adsorventes baratos e seletivos aos contaminantes a serem removidos.

Diferentes tipos de adsorventes têm sido estudados e as características de adsorção de muitos deles têm sido amplamente investigadas (LOUKIDOU; ZOUBOULIS, 2001). Esses adsorventes apresentam diferentes tipos de grupos funcionais, como grupos carboxílicos, sulfatos, fosfatos e grupos amino, que sítio de ligação para as reações de troca iônica e complexação (KRIKA; AZZOUZ; NCIBI, 2016).

A cortiça é um material natural de origem biológica localizado na periderme da casca das árvores, fornecendo uma barreira protetora (chamada phellem na anatomia das plantas) na interface dos tecidos vivos mais internos e externos destes. Tem sido utilizada numa variedade de aplicações, incluindo dispositivos flutuantes, produtos de vedação e isolamento, absorção de energia e materiais de revestimento. O carácter estético da cortiça em combinação com as suas propriedades levou também a aplicações recentes, para mobiliário de exterior e interior, utensílios de cozinha e artigos de uso pessoal (PEREIRA, 2015). Além disso, são apresentados na literatura alguns usos como adsorvente frente a íons metálicos (CHUBAR; CARVALHO; NEIVA, 2004), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PERFORMANCE et al., 2011) e petróleo (PINTOR et al., 2013).

Cerca de 80% da cortiça produzida em todo o mundo é utilizada como vedante para garrafas de vinho. A cortiça é matéria prima para uma cadeia industrial especializada de grande importância econômica e produzida nas regiões mediterrâneas ocidentais (PEREIRA, 2015). Portugal é o maior produtor mundial, Espanha segue, mas a uma distância considerável.

A cortiça (*Quercus suber L.*) é uma árvore de crescimento lento e longevidade de 250 a 350 anos, embora a idade limite para produção da cortiça seja de 150 a 200 anos. A extração ocorre ao final de 9 anos e seu rendimento é de 30 a 200 kg por árvore, dependendo, principalmente, da superfície, que é descortiçada sendo sua produtividade em média de 8 a 11 kg m² de área descortiçada por ciclo de produção, de 9 em 9 anos. No Brasil, atualmente, grande parte utilizada da cortiça é originada da (*Quercus suber L.*), sendo importadas países como Portugal e Espanha (CARLOS et al., 2018).

Figura 1 - Extração da cortiça a partir de *Quercus suber L.*



Fonte: FERNANADES, 2005.

No entanto, o setor vinícola é o mais relevante para a economia Portuguesa de produção de rolhas de cortiça pois é aquele que mais absorve a produção do setor corticeiro. A produção Portuguesa diária de rolhas no ano de 2016 foi cerca de 40 milhões. Este produto lidera as exportações de cortiça principalmente para países onde há produção de vinho, como sejam, entre outros, a França, Estados Unidos da América e Itália (AMORIM, 2019).

Uma vez que uma rolha de cortiça chega ao fim da sua vida útil, pode ser triturada e reciclada para fabricar novos produtos ou, se descartada, pode ser facilmente degradada, gerando zero impacto no meio ambiente (MONTERO et al., 2014).

A cortiça tem baixa permeabilidade a líquidos e gases, demonstrando fluuabilidade. Possui baixa propriedade de transferência de calor e, além disso, pode resistir à deformação compressiva sem fraturar (PEREIRA, 2015). A constituição química da cortiça, depende de fatores como origem geográfica, condições de clima e solo, origem genética, dimensões da árvore, e idade (virgem ou reprodução).

Alguns estudos sugerem que a parede secundária é lignificada e, portanto, não estariam presentes exclusivamente suberina e ceras. Desses componentes da parede celular, a suberina é a mais abundante (aproximadamente 40%), a lignina corresponde a 22%, polissacarídeos a 18% e extraíveis a 15% (MOKA et al., 2015).

Devido às boas propriedades que a cortiça apresenta, trabalhos têm sido propostos a fim de melhorar características, bem como conferir outras propriedades a esses materiais. Um exemplo disso é a proposta de funcionalização desses materiais com partículas magnéticas (OLIVEIRA, L. C. A. et al., 2004) ou Síntese de madeira magnética baseada em nanopartículas de ferro em espécies florestais de plantações de rápido crescimento em Costa Rica (J. ALEXANDER BERROCAL, 2023). Dentre as fases de óxido de ferro, a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) têm sido amplamente utilizadas. Ambas exibem um padrão espinélio invertido, onde os átomos de oxigênio formam uma rede cúbica de face centrada. A diferença está na posição dos íons de ferro.

Nesse sentido, percebe-se que materiais funcionalizados são de grande interesse como mencionado por Pullar e colaboradores (PULLAR et al., 2015), em seu trabalho foram usados moldes de cortiça após pirólise para sínteses de ecocerâmicas de hexaferrita biomórfica. Além disso, alguns trabalhos relacionados à madeira revestida de metal para diferentes finalidades podem ser encontrados. Hui e colaboradores (HUI; LI; WANG, 2014) trabalharam em compósitos à base de madeira blindados eletromagneticamente. Dong e colaboradores (DONG et al., 2016) revestiram a madeira com magnetita sintetizada pelo método de co-precipitação e depois impregnaram a madeira com uma solução de álcool furfurílico polimerizado *in situ* em alta temperatura, obtendo uma madeira com alta resistência à água. Outras pesquisas obtiveram fibras magnéticas da madeira por co-precipitação química e prensagem a quente para fazer compósitos multicamadas que foram usados para absorver ondas magnéticas (LOU et al., 2018).

A remoção de metais pesados tem sido um dos principais focos de investigação em adsorção, e o pó de cortiça (PINTOR et al., 2012). Entre as pesquisas temos adsorção em pó de cortiça foram publicados pelo menos uma vez está o cobre (CHUBAR; CARVALHO; CORREIA, 2003; CHUBAR; CARVALHO; NEIVA, 2004; VILLAESCUSA; MARTÍNEZ; MIRALLES, 2000), zinco (CHUBAR; CARVALHO; CORREIA, 2003), níquel (CHUBAR;

CARVALHO; NEIVA, 2004; VILLAESCUSA, 2000), chumbo (ABENOJAR et al., 2020), cromo trivalente (Moka et al., 2015) e cádmio (JEHLI; WEISHAUPTOV, 2004).

Assim, considerando o que foi discutido acima, esse trabalho apresentará um estudo do potencial de adsorção da cortiça *in natura* e funcionalizada frente íons metálicos tais como cobre, cádmio e manganês.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contaminação do meio ambiente por íons metálicos

O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, semimetais e não metais que possuem número atômico maior que 20 ou peso específico maior que 5 gcm^{-3} (MALAVOLTA EURIPEDES, FERREIRA MILTON, LAVRES JOSE, 2006). Tal definição é aplicada a elementos como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn, cuja presença está normalmente associada a problemas relacionados com poluição e toxicidade (SILVA et al., 2014).

O tratamento de efluentes líquidos contendo íons metálicos, tem atraído a atenção de uma grande quantidade de pesquisadores em todo o mundo. Diferentemente do que acontece com a matéria orgânica, os íons metálicos não se decompõem, mas, vão se acumulando em níveis tróficos ameaçando a saúde das plantas e animais (GUPLA, 2003; YUN-NEN, 2008).

Os íons metálicos são frequentemente lançados nos ambientes aquáticos através de várias fontes, como as indústrias de fundição, têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas e indústria da mineração, embora as águas naturais também possam conter íons metálicos dependendo de sua concentração. Os efeitos nocivos à saúde humana são relatados com frequência e mais recentemente, os efeitos potencialmente perigosos ao sistema endócrino têm sido reportados (KAVITHA et al., 2017). Esses poluentes contribuem para o aumento do risco de câncer e anormalidades reprodutivas após muitos anos de exposição como resultado de seu efeito cumulativo.

2.1.1 CÁDMIO

Este elemento é tóxico quando ingerido, inalado e injetado, causando mudanças histológicas nos rins, fígado, trato gastrointestinal, coração, testículos, pâncreas, ossos e vasos sanguíneos. O cádmio quando acumulado no fígado e rins tem sido associado com enfisema e outras doenças pulmonares crônicas.

A legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA n 357 de 170/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de cádmio em efluentes o valor de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ (SIRLEI JAIANA KLEINUBING, 2006).

2.1.2 COBRE

O cobre é o 25º elemento mais abundante da crosta terrestre com cerca de 0,007%, sendo largamente empregado em indústria elétrica, automobilística, de galvanoplastia, de fertilizantes, em atividades de mineração, refino de metais, na fabricação de tubulações de água, de utensílios domésticos, monumentos, entre outras aplicações. O 40% da produção anual de cobre são consumidas na preparação de ligas, principalmente, com zinco, estanho, alumínio e níquel (PASCALICCHIO, 2002).

O cobre também é um contaminante ambiental, tendo como principais fontes os resíduos industriais, resíduos da mineração, os algicidas (ex.: CuSO_4) utilizados nos lagos e na incineração de materiais que contêm este metal. O cobre é um nutriente essencial para o funcionamento de algumas enzimas no corpo humano, porém, sua necessidade ocorre em pequenas quantidades (250 mg), assim, sua ingestão em quantidades elevadas passa a ser prejudicial ao organismo. Quanto mais esse elemento catalisa a formação de radicais livres tanto mais ele é tóxico.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda um nível máximo de 2 mg L^{-1} em água potável, mesmo valor adotado na União Europeia. Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) tem estabelecido um limite de 1.3 mg L^{-1} , contudo, a exposição em níveis superiores ao limite máximo, em curtos períodos, pode causar distúrbios gastrointestinais e, em

longos períodos, causa danos aos rins e ao fígado. No meio aquático, o cobre pode inibir o crescimento e o desenvolvimento natural de plantas e organismos, além de apresentar toxicidade em baixas concentrações.

2.1.3 MANGANÊS

Os seres humanos estão expostos ao manganês nos alimentos, na água que ingerem e no ar que respiram. As crianças amamentadas ingerem manganês presente no leite materno, em fórmulas infantis a base de soja ou em leite de vaca.

O manganês é essencial à manutenção da vida. Sua carência, nos humanos, pode causar perda de peso, fragilidade óssea, dermatite, degeneração do ovário ou testículos e náuseas (F. MANZINI; BATISTA DE SÁ, K. ALMEIDA PLICAS, 2010). Seu excesso pode causar dermatite, diminuição dos fatores coagulantes dependentes da vitamina K, aumento dos níveis sanguíneos de cálcio, fósforo e fosfatase alcalina (podendo este último fator ser indicativo de uma remodelação óssea), infertilidade, diminuição do metabolismo da glucose, diminuição do metabolismo proteico, diminuição do crescimento e distúrbios ao nível do esqueleto, aterosclerose, disfunção pancreática, aumento da pressão sanguínea, redução da função imune, ataxia, deficiência de selênio, depressão da atividade das glândulas mamárias e anormalidades nas mitocôndrias (DEL et al., 2012).

Setores industriais que tem problemas de descarga de efluente contendo íons metálicos estão apresentados na Quadro 1.

Quadro 1. Íons metálicos na indústria.

Indústria	Metais	Possíveis Interferências
Operações de mineração	Cátions: Cu, Zn, Mn Anios: Cr, As, Se, V	Fe, Al
Processos metálicos	Cu, Zn, Mn	Fe, Surfactantes
Operação de galvanoplastia	Cr, Ni, Cd e Zn	Fe, Al

Fonte:VOLESKY, 2001.

2.2 Adsorção

Atualmente, com crescente preocupação ambiental da contaminação, a adsorção toma um papel de relevo, na indústria. A utilização dos processos de adsorção usada em larga escala em aplicações bioquímicas, químicas, na proteção ambiental e processos de purificação. As operações de adsorção sólido-líquido têm a capacidade de concentrar preferencialmente substâncias específicas das soluções na superfície de matérias adsorventes.

A adsorção é um processo no qual um material se acumula numa interfase entre duas fases. Estas fases podem ter as seguintes combinações: líquido-líquido, líquido-sólido, gás-líquido e gás- sólido. A fase que adsorve é designada por adsorvente e a substância que é adsorvida e designada adsorvato (KIBAMI, 2018).

Nas interfaces, as forças moleculares de atracção são compensadas em todas as direcções, resultando forças residuais dirigidas para o exterior. Estas são anuladas quando as moléculas se fixam nessa superfície, sendo adsorvidas.

As forças envolvidas neste processo são geralmente forças eletrostáticas, como as forças de Coulomb, as interações dipolo-dipolo (se existirem moléculas polares), as forças de dispersão ou forças de London – van der Waals (entre partículas neutras) e as pontes de hidrogeno. Nestes casos, pode considerar-se que a adsorção é de natureza física, caracterizada por baixas energias de adsorção, predominante a temperaturas baixas e podendo ocorrer adsorção em multicamada.

Se ocorrem ligações químicas entre a espécie adsorvida e o adsorvente, a adsorção é de natureza química, ou quimissorção, caracterizando-se por energias de ligação mais elevadas, uma maior especificidade entre os compostos adsorvidos e os locais de adsorção apenas uma monocamada de

adsorvato e uma menor reversibilidade. No quadro 2 estão descritas as diferenças entre quimissorção e fisissorção.

Quadro 2. Características dos processos de adsorção

	QUIMIOSSORÇÃO	FISIOSSORÇÃO
VARIAÇÃO DA TEMPERATURA	Praticamente ilimitada (mas uma dada molécula pode absorver efetivamente dentro de uma pequena gama de temperatura).	Perto ou baixo do ponto de condensação do gás.
ENTALPIA DE ADSORÇÃO	Grande gama (relacionada com a força de ligação química habitualmente entre 40 a 80 KJ/mol.	Relacionada com fatores como a massa moléculas e polaridade. Habitualmente entre 5 – 40 KJ/mol.
NATUREZA DE ADSORÇÃO	Por vezes dissociativas. Pode ser irreversível.	Não dissociativa Reversível
NÍVEL DE SATURAÇÃO	Limitada a monocamada.	Possibilidade de múltiplas camadas.
CINÉTICA DE ADSORÇÃO	Muito variável, por a vezes é um processo com ativação.	Rápida, já que ~e um processo sem ativação.

Fonte: CASTELLÓ TORRE, 2017.

2.3 Fatores que influenciam o desempenho na adsorção

2.3.1 Área superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, já que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é maior e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (KIBAMI, 2018).

2.3.2 Propriedades do Adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, já que a capacidade e a velocidade de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos

grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (FRANCISCHETTI, 2004).

2.3.3 Propriedades do Adsorvato

O tamanho da molécula é sempre importante quando a velocidade de adsorção é dependente do transporte intra-particular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, já que um soluto polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (FERNANADES, 2005).

2.3.4 Temperatura

A faixa de temperatura para a adsorção em outras adsorções é relativamente estreita, normalmente situada entre 10 e 70 °C e é função do tipo de adsorvente utilizado em outras pesquisas (SILVA et al., 2014).

2.3.5 pH

O valor do pH da solução é um dos fatores que mais afeta a adsorção de metais pesados. A adsorção aumenta com o aumento do valor de pH, devido ao aumento da densidade de carga negativa na solução, gerando sítios ativos para interação com o metal pesado. Além de mudar o estado dos sítios da ligação metálica, valores extremos de pH, como os usados na regeneração (dessorção), podem danificar a estrutura do material adsorvente. O pH afeta também a especificidade do íon metálico na solução, uma vez que ocorre um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento do pH.

Como a adsorção não depende somente da atração do adsorvato pela superfície do sólido, mas também do comportamento liofóbico (a adsorção aumenta com o decréscimo da solubilidade), para a maioria dos metais isto significa que a adsorção aumenta com o aumento do pH. Por outro lado, valores muito altos do pH, causam precipitação dos complexos metálicos, devem ser evitados durante experimentos de adsorção, pois a distinção entre adsorção e precipitação na remoção metálica seria difícil.

Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado pH no ponto de carga zero (pH_{zpc}). Para valores de pH inferiores ao (pH_{zpc}), a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao (pH_{zpc}) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (KHRAISHEH; ALLEN; AHMAD, 2000).

2.3.6 Concentração do metal

A influência da concentração do metal é um dos fatores mais importantes na remoção metálica. Com o aumento da concentração metálica de equilíbrio, a capacidade de adsorção (mg de metal por grama de biomassa) aumenta e a eficiência de adsorção diminui (PAREKH; PATEL; PATEL, 2016). Para baixas concentrações do metal pesado, como ocorre em águas de produção da indústria de petróleo, são necessárias pequenas concentrações de biomassa para atingir a capacidade máxima de remoção metálica (MADEIRA, 2003).

2.4 Tipos de sistemas de adsorção

Há duas formas de trabalhar em adsorção, batelada e coluna de leito:

O sistema de batelada consiste na adição de uma quantidade do adsorvente a um volume de água contendo o poluente em estudo, neste caso o metal pesado correspondente. Desta forma, o adsorvente permanece na solução por um certo tempo a fim de analisar posteriormente a concentração do poluente adsorvido na biomassa em relação à concentração inicial do volume adicionado. Para melhorar o contato entre o adsorvente e o contaminante, é realizada agitação mecânica ou por ultra-som (SAFINEJAD et al., 2017).

Este sistema tem uma desvantagem em relação aos sistemas de coluna de leitos, que a concentração de poluente em contato com a camada superficial do adsorvente diminui com o tempo, diminuindo assim sua eficácia.

Um sistema em coluna de leito de troca de íons. Consiste em uma coluna preenchida com um ou mais biomateriais, através da qual se passa uma solução aquosa com uma concentração aproximadamente constante de poluente,

onde os poluentes são adsorvidos na superfície e assim o fluxo de saída conterá uma menor concentração de poluente (SAFINEJAD et al., 2017).

Uma vantagem das colunas adsorventes em relação às colunas de troca iônica é que o enchimento é um produto residual de uma indústria, reutilizado para descontaminação.

2.5 Cortiça (*Quercus suber L.*)

A cortiça é um material natural, proveniente das cascas do sobreiro *Quercus suber L*, árvore nativa da região do Mediterrâneo. Possui diversas características atrativas para diversos setores da indústria, como baixa densidade, leveza, elasticidade e capacidade de adsorção. Além destas características, o fato de não permitir a troca gasosa em seu interior, fez com que este material fosse o escolhido para vedar as garrafas de vinho, na forma de rolhas, evitando a oxidação da bebida (LAZARINI; ALVES; VIANA, 2016).

2.5.1 Composição química da cortiça

Quimicamente, o constituinte maioritário é a suberina (40%). Trata-se de uma macromolécula, com ligações entre monômeros tipos ésteres, que inclui uma parte aromática e uma parte alifática, sendo insolúvel praticamente em todos os solventes.

Para além da suberina, importa referir que a cortiça contém uma quantidade apreciável de substâncias que não constituintes estruturais da parede celular e que podem ser retiradas por extração. Aproximadamente 15% da cortiça corresponde a extrativos. A composição química da cortiça varia consoante é uma "cortiça virgem", "cortiça segundeira" ou "cortiça anadia" dependendo de origem (FERNANADES, 2005).

Quadro 3. Composição química da cortiça

Composição	% na cortiça	
	Virgem	Anadia
Cinzas	0,7	1,2

Extrativos totais	15,3	14,2
Suberina	39,6	39,4
Lenhina	21,7	21,8
Polissacáridos	18,2	19,9

Fonte: KACZYNSKI et al., 2019

A estrutura celular e a composição química são responsáveis pelas propriedades únicas como baixa densidade, impermeabilidade aos líquidos, elevada elasticidade, resistência mecânica, capacidade de isolamento térmico e acústico, estabilidade química e resistência ao fogo.

A pranchas da cortiça a nível industrial são sujeitas a uma operação de fervura antes de processadas, que consiste na imersão das placas de cortiça em água a ferver durante aproximadamente uma hora. A grande alteração estrutural deste processo é a atenuação do enrugamento das paredes celulares originando uma expansão de 10-15 % na direção radial e 5-7% nas direções perpendiculares incluindo as direções axial e tangencial. A massa não é afetada neste processo. A fervura origina uma cortiça mais macia e também reduz a anisotropia elástica. O tratamento com água quente também solubiliza certos compostos, particularmente os taninos: evidenciado pela cor acastanhada da água de fervura. Quando aquecida mais que um dia, apesar da composição química não se alterar, diminui a sua compreensibilidade, atribuída a perda de água (FERNANDES, 2005).

2.6 Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica (AAS – do inglês: Atomic Absorption Spectrometry), é a técnica mais utilizada para determinação de elementos individuais em amostras analíticas há aproximadamente meio século (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Nestas técnicas, existem diversas formas de atomizar a amostra.

A diferença entre os atomizadores é o que os classifica. Quando se tem uma atomização por chama, a técnica é classificada como espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS – do inglês: Flame Atomic Absorption Spectrometry) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Em um atomizador por chama, uma solução da amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso, e levada à chama, onde ocorre a atomização (etapa crítica na espectrometria por chama, devido aos vários processos que ocorrem na mesma). Dessa forma, o analito percorre alguns passos até ser analisado (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Primeiramente, ocorre a dessolvatação, em que todo o solvente contido na amostra evapora, formando um aerossol molecular de partículas sólidas finamente divididas.

Então, o aerossol é volatilizado para formar moléculas gasosas. Essas moléculas se dissociam, formando um gás atômico. Alguns átomos desse gás se ionizam, formando cátions e elétrons (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). A FAAS é principalmente utilizada visando uma análise rápida, simples, de baixo custo e com alta disponibilidade. Porém, devido a sua limitação em relação a sensibilidade na análise de analitos em pequenas concentrações, faz-se necessário o seu uso em combinação com técnicas de extração e/ou pré-concentração.

2.7 Adsorção em coluna de leito fixo

O estudo de adsorção em sistemas em leito fixo reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa. O comportamento envolve, a saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente (VOLESKY, 2001), enquanto que, nos experimentos em batelada variam somente com o tempo.

Os sistemas contínuos mais comumente utilizados são os de leito fixo. Trata-se de uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até mesmo traço de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas.

O leito fixo é constituído por uma coluna com o sólido adsorvente que irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O leito é considerado

como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as sólidas se movimentem dentro da coluna, ou seja, a força da gravidade sobre o sólido é maior do que força do fluido sobre as partículas.

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é geralmente o mais empregado e tem como vantagens: pequeno espaço, simples operação, tratamento de grandes volumes de efluentes de forma contínua, rendimento considerável, capacidade de acomodar variações na concentração de metais na alimentação e a fácil ampliação da escala de laboratório para escala industrial.

Os efluentes industriais geralmente são constituídos por uma complexa mistura de metais que no processo de adsorção competem entre si pelos sítios de ligação do material adsorvente, assim é essencial a determinação da seletividade dos metais presentes em solução pelo adsorvente.

A adsorção/troca iônica em sistemas multicomponentes é um fenômeno complexo que requer atenção para o projeto de colunas de adsorção de íons metálicos na indústria, haja vista a grande quantidade de espécies presentes em sua composição e as suas interações (SEOLATTO, 2005).

2.8 Curvas de Ruptura

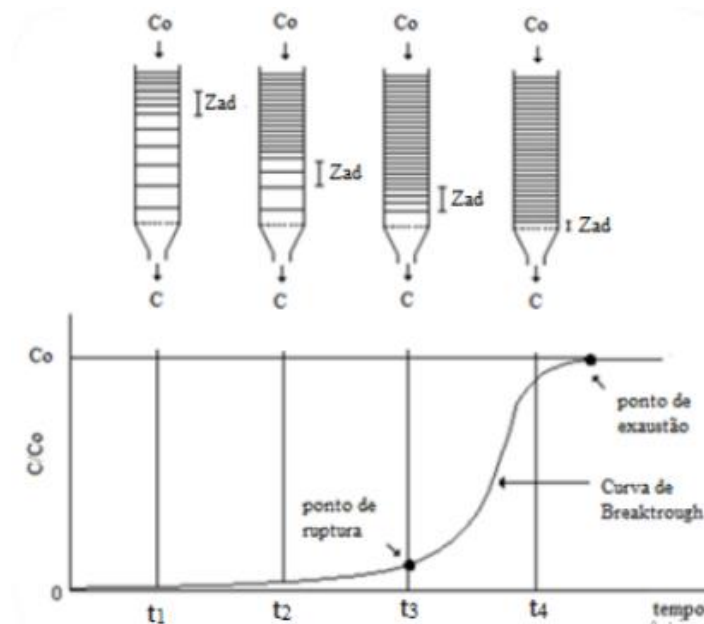
A curva de ruptura é representação cinética dos dados experimentais de ensaios de adsorção característica do sistema que operam em leito fixo.

Esta região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), que é ativa do leito onde adsorção ocorre. O acompanhamento da forma das ZTM é realizado por meio do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna de troca. A curva de ruptura é representada graficamente por $C_{\text{Saída}}/C_0$ versus t , em que $C_{\text{Saída}}$ (concentração de saída) e C_0 (concentração inicial). A Figura 3 exemplifica um caso de fluxo descendente.

No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato no primeiro contato. Com o decorrer do processo, a ZTM vai se descolando para as regiões superiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo, caracterizado pela Figura 2, praticamente metade do leito está saturado com o

soluto, porem a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando ZTM alcançar a parte superior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente. (SIRLEI JAIANA KLEINUBING, 2006).

Figura 2 - Zona de transferência em coluna de leito fixo.



Fonte. CABARROCA CONTRERAS, 2017

2.9 Modelo matemático para adsorção em coluna de leito fixo

Os modelos matemáticos e as técnicas computacionais auxiliam na identificação dos fenômenos envolvidos no processo, na análise e interpretação dos dados de equilíbrio e na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização dos processos. Os modelos matemáticos e a simulação computacional do processos de adsorção de metais pesados e uma importante ferramenta, pois permite a transferência de tecnologia da escala laboratorial para industrial (VOLESKY, 2001).

(DA SILVA, 2001) empregou diferentes modelos para simular a dinâmica de sorção simples e binária dos íons metálicos cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo em alga marinha *Sagassum* de diâmetro médio de 2,2 mm. As considerações gerais para obtenção dos modelos foram: processo isotérmico; fração de vazios da coluna constante; propriedades físicas; adsorção

superficial; dispersão radial desprezível; dispersão axial no interior da coluna e ausência de formação de precipitados durante a adsorção.

2.9.1 Modelo de Clark

O modelo de Clark foi desenvolvido com base na equação da isoterma de Freundlich combinada com os conceitos de transferência de massa (SRIVASTAVA et al., 2008). O modelo é representado pela Equação 1.

$$\frac{C_t}{C_o} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad [1]$$

Sendo que:

C_t : Concentração de equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1}) no tempo t (min)

C_o : concentração inicial do adsorvato na solução (mg L^{-1});

n : constante da isoterma de Freundlich.

A, r : adimensional

3.0 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Avaliar a eficiência de adsorção dos íons metálicos Cu^{+2} , Mn^{+2} e Cd^{+2} em soluções aquosas utilizando cortiça natural e funcionalizada com fluido ferroso como adsorvente em Batelada e coluna de leito fixo.

3.2 Objetivo específico

- Redução do tamanho das partículas de cortiça natural para realizar análise granulométrica.
- Funcionalizar a cortiça com fluido ferroso para obter um adsorvente magnético.
- Caracterizar a cortiça com fluido ferroso por espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios X (DRX), EDX e pH no ponto de carga zero.
- Analisar o processo de adsorção através de estudo do comportamento cinético do processo e construção de isothermas de adsorção.
- Estudar a influência da compactação da coluna na eficiência de adsorção da cortiça com fluido ferroso.
- Quantificar a quantidade de massa de adsorvente necessária para obter uma curva de saturação da coluna.
- Estudar a influência da vazão da amostra na eficiência de adsorção da cortiça funcionalizada com fluido ferroso.

4.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais.

Todas as vidrarias e materiais (como pipeta Pasteur, frascos plásticos utilizados nos ensaios de adsorção, frascos utilizados para armazenamento das amostras) foram lavados com detergente, permaneceram em água destilada por 24 horas, em seguida, solução de ácido nítrico 10% v/v, foram enxaguadas com água Milli-Q e secos à temperatura ambiente.

4.2 Padrões, reagentes e soluções.

As soluções utilizadas foram preparadas em água ultrapura (sistema Milli-Q, Millipore, Merck, Alemanha). Para obtenção das soluções de trabalho foram utilizados padrões dos metais na concentração de 1000 mg L⁻¹, marca Dinâmica. Os íons em estudo são manganês (Mn), cobre (Cu) e cádmio (Cd).

Para a correção dos valores de pH ácido foram utilizadas soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl) obtidas a partir de HCl PA 36%. Para correção dos valores de pH básico foram utilizadas soluções diluídas obtidas a partir de hidróxido de sódio (NaOH) em lentilhas. Os valores foram aferidos em um medidor de pH da marca Bel, modelo PHS 3.

4.3 Preparação do material adsorvente

A cortiça foi obtida no comércio local, na forma de rolas. Primeiramente, seu tamanho foi reduzido usando um moinho de facas. Depois o material triturado, foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 60 °C por 24 horas.

4.4 Preparação para granulometria

Para a realização de análises granulométricas e para os cálculos posteriores as peneiras com às malhas N° 18, 20, 30 e 50 ou seja, 1; 0,841; 0,595 e 0,297 mm, respectivamente, como se mostra na Tabela 1. As peneiras estarão empilhadas até a bandeja receptora no fundo, aumentando a abertura da peneira de baixo para cima.

Tabela 1 - Conversão do número de malha em mm e polegadas

TYLER Número Malha	Abertura (mm)	Abertura (polegadas)
4	4.76	0.187
5	4	0.157
6	3.35	0.132
8	2.38	0.0937
10	2	0.0787
12	1.68	0.0661
14	1.41	0.0555
16	1.19	0.0469
18	1	0.0394
20	0.841	0.0331
30	0.595	0.0234
50	0.297	0.0117
60	0.25	0.0098

Fonte. <http://www.carbotecnia.info/encyclopedia/granulometria/>

Foi pesado numa balança a cortiça de 71 g de cortiça natural previamente moída, a amostra foi colocada na peneira superior e feita vibrar por 30 minutos, ao final do ciclo de operação.

Por fim, a cortiça retida nas malhas foi pesada e registrada para posterior análise granulométrica. Para conhecer a granulometria da cortiça, foram utilizadas as seguintes equações:

$$\% \text{ Retido} = \frac{\text{Peso de amostra retida em malhas}}{\text{Peso total da amostra}} * 100 \quad [2]$$

$$\% \text{ Passante cumulativo} = 100 - \% \text{ Retido acumulado} \quad [3]$$

$$\text{Diâmetro efetivo} = \frac{\Sigma \text{Peso retido}}{100} \quad [4]$$

$$\text{Coeficiente de uniformidade} = \frac{\text{Valor (mm) do 60\% de passagem}}{\text{Valor (mm) do 10 \% de passagem}} * 100 \quad [5]$$

Os grânulos já padronizados passaram por uma breve limpeza com água destilada, sendo secos a 60 °C, uma vez que nessa temperatura não ocorre a degradação da cortiça.

4.5 Obtenção dos adsorventes

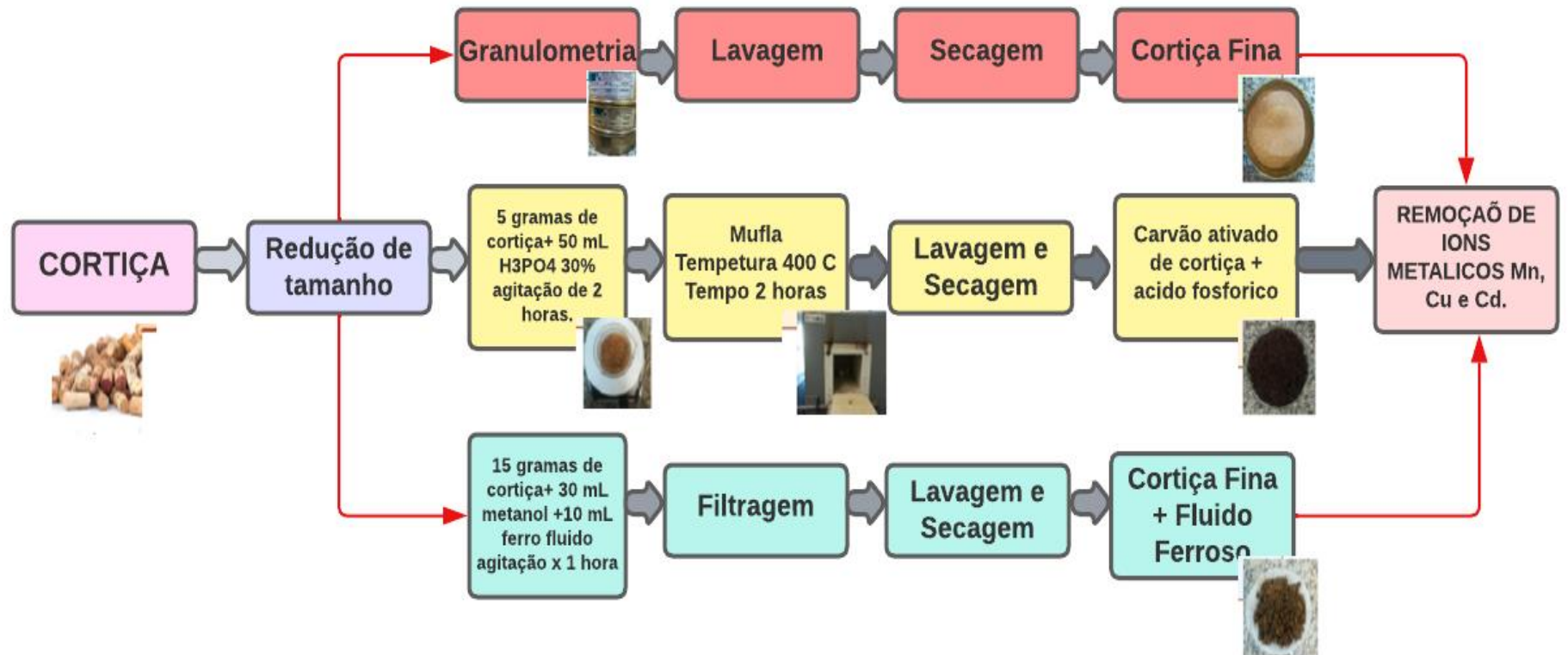
4.5.1 Funcionalização da cortiça fina com fluido ferromagnético

A funcionalização da cortiça foi realizada misturando-se 15 gramas de cortiça fina com 30 mL de metanol (P.A) e 10 mL de fluido ferroso. A mistura foi agitada por 1 hora e posteriormente filtrada, lavada com metanol e seca a temperatura ambiente. O fluido ferroso foi sintetizado de acordo com o trabalho da pesquisa (JUSSARA, 2021).

4.5.2 Produção de carvão ativado a partir da cortiça com H_3PO_4

O procedimento de ativação química da cortiça começou com a mistura de 5 gramas de cortiça, 50 mL de H_3PO_4 a 30%. A mistura foi agitada em agitador magnético durante duas horas, depois lavada com água destilada, seca em estufa a 60°C durante 24 horas, e colocada na mufla durante 2 horas a 400°C. Após o procedimento de carbonização, o material foi lavado com água ultrapura (sistema Milli-Q, Millipore, Merck, Alemanha) e novamente colocado em estufa a 60°C (CARROTT; CARROTT, 2006). A Figura. 3 mostra a magnetização da cortiça fina e a obtenção do carvão ativado, detalhando os passos seguidos.

Figura 3 - Resumo da metodologia.



Fonte: Autoria Própria, 2023.

4.6 Avaliação do efeito do pH na extração de Cu⁺², Mn⁺² e Cd⁺² com três adsorventes

Para avaliar a influência do pH na adsorção de íons metálicos, foram preparadas separadamente soluções padrão de Cu⁺², Mn⁺² e Cd⁺² concentrações 2 mg L⁻¹ valores de pH 2, 6 e 8.

Posteriormente, 10 mg dos adsorventes cortiça fina (Cf), cortiça funcionalizada com H₃PO₄ (Ca) e cortiça com ferro fluido (Cff), foi colocado em contato com 10 mL da solução padrão contendo o íon metálico. A mistura foi submetida num equipamento de agitação rápida durante 20 minutos.

Após filtração o sobrenadante foi separado e a concentração de íons metálicos remanescente foi medida por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Atomização por chama (FAAS) as condições operacionais do equipamento foram no cádmio: comprimento de onda de 228.8 nm, corrente da lâmpada de 4 mA, chama de ar/acetileno, com fluxo de acetileno de 1 L min⁻¹ e fluxo de ar sintético de 10 L min⁻¹. Os ensaios foram realizados em triplicatas.

4.7 Caracterização do adsorvente

O material obtido após o procedimento de magnetização foi caracterizado segundo as técnicas descritas adiante.

4.7.1 Determinação de porosidade

Para determinação da porosidade, uma bureta de vidro de 25 mL de capacidade, que foi preenchida com água destilada até sua linha de capacidade, fixado a um suporte universal por meio de cliques de metal. Em seguida, coloquei 50 mg de cortiça fina e funcionalizada numa proveta de vidro de 25 mL de capacidade. O conteúdo da bureta foi despejado na proveta até que a altura do líquido fosse igual à altura da amostra. Os ensaios foram realizados em triplicatas. Para determinar a porosidade dos diferentes adsorventes, a Equação 6.

$$Porosidade = \frac{\text{Volume ocupado por poros}}{\text{Volume total ocupado pelo adsorvente}} \quad [6]$$

4.7.2 Determinação de densidade

A densidade foi medida com um picnômetro de 10 mL, ele foi pesado vazio e cheio na balança, após diferencia de massas dividida entre o volume de picnômetro. Foram testadas três amostras diferentes de cada material (partículas de cortiça não tratadas e magnetizadas), tendo sido efetuadas cinco medições para cada amostra. A densidade com picnômetro foi determinada de cortiça natural e funcionalizada com ferro fluido solo para a granulometria estudada.

$$\text{Densidade do adsorvente} = \frac{\text{Massa picnômetro (cheio - vazio)}}{\text{Volumen picnômetro}} \quad [7]$$

4.7.3 Determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pzc})

A determinação do pH no pH_{pzc} foi realizada de acordo com método de adição de sólido. Foram preparados 10 mL de água destilada, nos valores de pH de 1 a 12, foram colocados em contato com 50 mg do material em estudo, em erlenmeyer de 125 mL. As amostras foram agitadas manualmente, tampadas com filme plástico e mantidas em repouso por 24 horas, com agitação intermitente, à temperatura ambiente. Após esse período, o pH das amostras foi medido novamente.

O pH_{pzc} foi determinado a partir do gráfico de pH inicial (pH_i) menos pH final (pH_f), em função de pH inicial (pH_i). O valor de pH no ponto de carga zero corresponde ao valor no qual o pH é igual a zero, ou seja, o pH inicial se mantém constante (WANG; ZHANG; WANG, 2008). Para correção dos pH iniciais foram utilizadas soluções diluídas de HCl ou NaOH. Os testes foram realizados em duplicata.

4.7.4 Espectroscopia absorção na região do infravermelho (IR)

Para obtenção dos espectros foi utilizado um Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR Prestige, Shimadzu), na região de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras por amostra. Para isso as pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0.001 g de amostra com 0.11 g de KBr, grau espectroscópico.

4.7.5 Difração de raios X (DRX)

A análise do material em estudo foi realizada no Laboratório de Caracterização por Raios X, no Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT), com voltagem e a corrente aplicada 40 KV e 30 mA, respectivamente.

4.7.6 Energia de Fluorescência de Raios X (EDX)

A análise do material em estudo foi realizada no Laboratório de Caracterização por Raios X, no Instituto de Química da Universidade Federal de Catalão (UFCAT), utilizando um EDX modelo Shimadzu 7000, com energia variando de 0 a 45 keV, e canal de leitura de alumínio-urânio.

4.8 Cinética de Adsorção

As experiências para avaliar o comportamento cinético foram realizadas colocando 10 mg de cortiça funcionalizada com fluido ferroso em contacto com 10 mL de solução aquosa de Cd^{+2} , Cu^{+2} , Mn^{+2} (2 mg L^{-1}) com tempos de adsorção de 1,5,10,15,20,30,40,50 e 60 minutos. A mistura foi filtrada e o sobrenadante foi levado para análise no FAAS. A cinética do processo foi determinada e avaliada em relação aos modelos cinéticos de pseudo-preimeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas. As amostras foram feitas em triplicata.

4.8.1 Modelo Pseudo-preimeira Ordem

O modelo de pseudo-preimeira ordem, também chamado equação de Lagergren, considera a taxa de ocupação dos sítios ativos de adsorção proporcional ao número de sítios desocupados (CALERO et al., 2011).

4.8.2 Modelo Pseudo-segunda Ordem

A cinética de pseudo-segunda ordem é baseada na capacidade de adsorção da fase sólida. Este modelo é capaz de prever o comportamento do processo numa vasta gama de condições de funcionamento (CALERO et al., 2011).

4.8.3 Difusão intrapartículas

O modelo de difusão intrapartículas assume que a adsorção é controlada em três estágios: (I) adsorção rápida e externa na superfície do adsorvente; (II) adsorção gradual, onde a difusão intrapartículas é a etapa limitante e; (III) estágio de equilíbrio final, onde a difusão intrapartículas começa a diminuir por causa da baixa concentração de adsorvato no líquido e pela pouca disponibilidade de sítios ativos (WICAKSANA, 2016). As equações dos mais representativos modelos são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 2 - Equações de estudo da Cinética de Adsorção

<i>Modelo Cinético</i>	<i>Equação</i>	<i>Parâmetros</i>	<i>Fonte</i>
<i>Pseudo Primeira Ordem</i>	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e , Capacidade de adsorção em equilíbrio mg/g k_1 , Constante de pseudo primeira ordem (min^{-1})	(Letterman, 1999)
<i>Pseudo Segundo Ordem</i>	$q_t = \frac{q_e^2 * k_2 * t}{1 + q_t * k_2 * t}$	q_e , Capacidade de adsorção em equilíbrio mg/g k_2 , Constante de pseudo segundo ordem ($\frac{\text{g}}{\text{mg} * \text{min}}$)	(Castelló Torre, 2017)
<i>Difusão Intrapartícula</i>	$qt = kp\sqrt{t} + C$	C , Valor da intersecção da reta com o eixo qt k_p , Constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\frac{\text{mg}}{\text{g}} * \text{min}^{-\frac{1}{2}}$)	(Leyva Ramos, 2017; Song et al., 2011)

Fonte: Autoria Própria, 2023.

4.9 Isotermas de Adsorção

As experiências para avaliar o comportamento das isotermas foram realizadas colocando 10 mg de cortiça funcionalizada com fluido ferroso em contacto com 10 mL de solução aquosa de Cd^{+2} (0,5,1,2,3,5,10,20,30,40,50 e 60 mg L⁻¹), Cu^{+2} (0,5;1,1,5,2,3,5,10,20,30,40,50 e 60 mg L⁻¹), Mn^{+2} (0,25;0,5;1;1,5;2;2,5;3 e 5 mg L⁻¹) com tempos de adsorção de 30 minutos. Finalmente a mistura foi filtrada e o sobrenadante foi levado para análise no FAAS. As isotermas do processo foram determinadas e avaliadas em relação aos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips. As amostras foram feitas em triplicata.

Os estudos de adsorção foram realizados a temperatura ambiente para determinar as isotermas de adsorção e os parâmetros das isotermas foram

avaliados usando modelos não lineares de Langmuir, Freundlich e Sips (KRIKA; AZZOUZ; NCIBI, 2016).

A isoterma de adsorção de Langmuir está baseada na teoria de que adsorção é aplicada frequentemente a superfícies homogêneas (uniforme), onde há formação de uma monocamada (Quimissorção). A ideia desse modelo define que cada sitio ativo do adsorvente acomoda apenas uma unidade e que energia é distribuída igualmente para todos os sítios. Portanto, o modelo de isotermas de Langmuir descreve adsorções por quimissorção. A Equação 8 de Langmuir é escrita da seguinte forma:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad [8]$$

Onde, q_e é quantidade adsorvato adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}), q_{max} (mg g^{-1}) é a capacidade máxima de adsorção, K_L (L mg^{-1}) é uma constante de Langmuir relacionada com afinidade dos sítios de ligação ou energia de ligação, C_e é a concentração do analito na solução em equilíbrio (mg L^{-1}) (KRIKA; AZZOUZ; NCIBI, 2016).

Além disso, o parâmetro fator de separação (RL) pode ser calculado para o modelo de Langmuir, por meio da Equação 9.

$$RL = \frac{1}{(1 + K_L * C_o)} \quad [9]$$

Este parâmetro mostra que uma adsorção é favorável quando os valores de RL são acima de zero e abaixo de um. Uma adsorção favorável quando adsorvato prefere a fase sólida (adsorvente) a líquida (SILVA, 2019).

O modelo de isoterma de Freundlich considera pontos opostos ao modelo de Langmuir. Este modelo fundamenta que a superfície do adsorvente apresenta uma característica de multicamadas heterogênea e que energia de adsorção diminui, conforme a superfície do adsorvente vai sendo preenchida pelo analítico, o que a diferencia da equação de Langmuir. A isoterma de Freundlich

descreve que o processo de adsorção acontece por fisissorção, já que as interações entre adsorventes e adsorvato são mais fracas (MARSAL et al., 2012).

A equação deste modelo é dada pela Equação 10 não linearizada:

$$qe = K_F * C_e^{1/n} \quad [10]$$

Onde q_e é quantidade de adsorvato adsorvida por grama de adsorvente (mg g^{-1}), K_F é a constante da isoterma de Freundlich (L g^{-1}), C_e é a concentração do analito na solução em equilíbrio (mg g^{-1}) (SOGUT; CALISKAN, 2017).

$1/n$ é o fator de heterogeneidade, onde valores de n indica o desenvolvimento da isoterma. Uma adsorção favorável ocorre quando valores de n se encontram no intervalo de 1 a 10.

A isoterma de Sips é associação da isoterma de Langmuir e Freundlich, sendo válida para prever os sistemas de adsorção heterogêneos, isto significa, que o processo de adsorção é reduzido a isoterma de Freundlich em baixas concentrações do analítico, no qual, a superfície do adsorvente apresenta uma característica de multicamadas heterogênea, enquanto que, a altas concentrações, o modelo prevê a adsorção em monocamadas, que é uma característica da isoterma de Langmuir. (OLIVEIRA, S. P. et al., 2013). Este modelo é dado pela Equação 11.

$$q_e = \frac{q_{ms} * K_s C_e^{ns}}{(1 + K_s C_e^{ns})} \quad [11]$$

Onde q_e é quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}), K_s é constante de equilíbrio de Sips (L mg^{-1}), q_{ms} é a capacidade de adsorção máxima (L mg^{-1}), C_e é a concentração do analito na solução em equilíbrio (mg L^{-1}).

ns é o parâmetro da heterogeneidade; quando o valor de ns é 1, o modelo torna-se similar à equação de Langmuir; para $ns > 1$, considera-se uma adsorção cooperativa positiva e $0 < ns < 1$ espera-se uma adsorção cooperativa negativa (OLIVEIRA, 2019).

4.10 Determinação Analítica

A determinação da concentração de cada íon metálico em solução aquosa foi realizada a partir da Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS).

O equipamento utilizado nesse estudo foi um espectrômetro de absorção atômica com atomizador por chama da marca Perkin Elmer, modelo AAnalyst 400, com chama proveniente da mistura de gás acetileno (combustível) e ar comprimido (comburente). As condições utilizadas para a determinação dos íons metálicos foram aquelas definidas pelo fabricante.

4.11 Preparação na coluna de leito fixo

O sistema experimental (E) consistiu numa coluna de leito fixo, construída em plástico, de 2.2, 4.7, 7 e 7.6 cm de altura, diâmetro interno de 0.5 cm, massas (W_{ADS}) de 50, 100, 150 e 200 mg respectivamente com uso da bomba peristáltica e vazões (Q_S) de 0.31, 1.4, 2.05 e 3.8 mL min⁻¹ do quadro 4. Outra coluna de leito fixo foi feita de seringa com 0.5, 0.7, 1, 1.5 e 1.9 cm de altura com massas (W_{ADS}) de 150, 200, 250, 300 e 400 mg de adsorvente, com diâmetro interno de 1 cm, sim uso da bomba peristáltica e vazão de (Q_S) de 12.6 mL min⁻¹ do quadro 5. As amostras foram feitas em triplicata.

Quadro 4. Variáveis dos experimentos com bomba

Experimentos (E)	Q_S (mL/min)	W_{ADS} (g)	Altura (cm)
E1	0.31	0.05	2.2
E2	1.4	0.05	2.2
E3	2.05	0.05	2.2
E4	3.8	0.05	2.2
E5	0.31	0.1	4
E6	1.4	0.1	4
E7	2.05	0.1	4
E8	3.8	0.1	4
E9	0.31	0.15	4.7
E10	1.4	0.15	4.7
E11	2.05	0.15	4.7
E12	3.8	0.15	4.7
E13	3.8	0.2	7.6
E14	3.8	0.2	7.6
E15	3.8	0.2	7.6
E16	3.8	0.2	7.6

Fonte: Autoria Própria, 2023.

Quadro 5. Variáveis dos experimentos sem bomba

Experimentos (C)	Qs (mL/min)	W _{ADS} (g)	Altura (cm)
C1	12.9	0.15	0.5
C2		0.2	0.7
C3		0.25	1
C4		0.3	1.5
C5		0.4	1.9

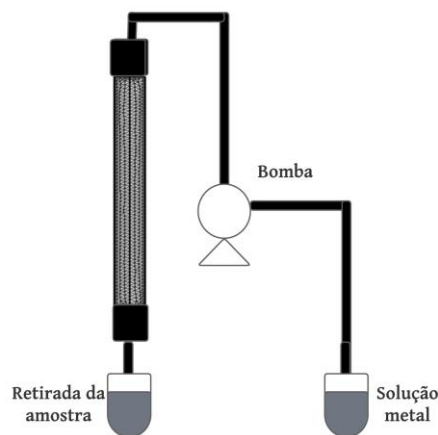
Fonte: Autoria Própria, 2023.

Cada amostra se adiciono um volumem de água Mili-Q, se deixa repousar 30 minutos, com o objetivo de hidratar a cortiça, evitando desta maneira um tamponamento de poros na coluna por hidratação post preparação coluna.

Ao mesmo tempo, adiciona-se uma pequena quantidade de lama de vidro no fundo na coluna que vai conter a rolha, com o objetivo de evitar perdas de adsorvente por arraste. Por fim, adiciona-se outra pequena quantidade de lama de vidro no topo da coluna, de forma a evitar problemas de flutuabilidade da cortiça, e distribuir o afluente uniformemente por toda a superfície da coluna.

A solução aquosa de metal é bombeada através da coluna em fluxo descendente usando uma bomba peristáltica de foi modelo B332 II. Os testes foram feitas em triplicata.

Figura 4 - Esquema da coluna de leito fixo montada.



Fonte: Autoria Própria, 2023.

Como adsorvente empregou-se a cortiça funcionalizada com fluido ferroso, para a realização dos experimentos foram utilizadas soluções de cobre, cádmio e manganês com pH de 6 e uma concentração inicial de 2 mg L⁻¹.

4.12 Determinação da curva de ruptura

Concentração determinada de C_t e C_o de alimentação inicial em função do tempo de operação ou do volume do efluente, para uma altura fixa de água; com a qual foi possível obter uma descrição da taxa de transferência de massa do adsorva ao adsorvente. Para este estudo, tomou-se como referência que “O critério do tempo de ruptura é adotado como o período que decorre quando a concentração do adsorvível atinge 10% da concentração inicial”, conforme afirmam (RÍOS; ORTEGA, 2013).

Os testes para obtenção das curvas de ruptura foram realizados em triplicata a partir da coleta de amostras da solução após a passagem pela coluna. Os valores de concentração foram obtidos por meio do equipamento FAAS. Nos quadros 3 e 4 encontram-se os valores de 2 mg L⁻¹ para apenas vazão de 0.31 e 3.8 mL min⁻¹, respectivamente com massas de 50 mg de adsorvente. As amostras foram feitas em triplicata.

Quadro 6. Variáveis dos experimentos com bomba

Vazão 0.31 mLmin⁻¹	
Tempo (min)	Porcentagem (%)
60	90.19
90	90.24
120	89.51
150	77.74
180	60.25
210	33.23
250	5.09

280	4.93
300	4.77
330	4.77
350	4.79

Fonte: Autoria Própria, 2023.

Quadro 7. Variáveis dos experimentos com bomba

Vazão 3.8 mLmin⁻¹	
Tempo (min)	Porcentagem (%)
5	90.13
10	90.13
15	90.1
20	90.17
30	85.69
40	71.38
50	66.61
60	51.99
70	44.36
80	33.23
90	28.46
100	22.02
120	22.1
130	21.94
140	22.1
150	21.62

Fonte: Própria autoria, 2023.

4.13 O tempo de permanência (TRV)

O tempo necessário para o fluido encher a coluna vazia. Este parâmetro é importante no projeto de um leito fixo (RIBEIRO BATISTEL, 2018), e efeitos no tempo de permanência podem ser facilmente observados como resultado de mudanças na profundidade do leito e taxa de fluxo de alimentação.

$$TRV = \frac{\varepsilon * V_L}{Q} \quad [12]$$

Onde ε é a porosidade do leito e V_L é o volume ocupado pelo adsorvente dentro do leito. A porosidade do leito pode ser estimada pela fração de espaços vazios (volume de água destilada presente no leito fixo após o empacotamento dividido pelo volume do leito fixo. As amostras foram feitas em triplicata.

4.14 Tempo de ruptura (t_r)

O tempo de ruptura (t_r) representa o tempo necessário para detectar 0.1 mg L^{-1} do contaminante na saída da coluna. Equação 13.

$$(t_r) = \frac{0,1 * C_o}{100} \quad [13]$$

4.15 Tempo de saturação (t_{sat})

O tempo de saturação (t_{sat}) é o tempo necessário para atingir o ponto de saturação, estabelecido quando a concentração de poluente na saída da coluna é superior a 90% da concentração de entrada, conforme Equação 14.

$$(t_{sat}) = 0,9 * C_o \quad [14]$$

4.16 Capacidade de adsorção (q_b)

A quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente no ponto de ruptura, q_b (mg g^{-1}) pode ser obtido a partir da seguinte Equação 15.

$$q_b = \frac{Q_v * t_{10\%} * C_0}{1000 * m} \quad [15]$$

Onde $T_{10\%}$ é o tempo de serviço (min) obtido quando a concentração de soluto na saída da coluna é de 10% da concentração inicial ou entrada, C_0 é a concentração inicial ou entrada para a coluna (mg mL^{-1}), Q_v é a vazão volumétrica (mL min^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e o valor de 1000 corresponde a um fator de conversão.

4.17 Simulação de adsorção

O processo de adsorção foi simulado no software Comsol Multiphysic 5.5 para fazer a comparação na cinética adsorção de Cr (VI) a partir de soluções aquosas obtidas na experimentação.

Este software usou a Equação 16 gerais para o transporte de um soluto para através de um meio poroso em um elemento diferencial da coluna.

$$\left(1 + \frac{K_{p,c*\rho}}{\epsilon}\right) dC/dt = -\frac{u}{\epsilon} dC/dX + D_D \frac{d^2C}{dx^2} + r \quad [16]$$

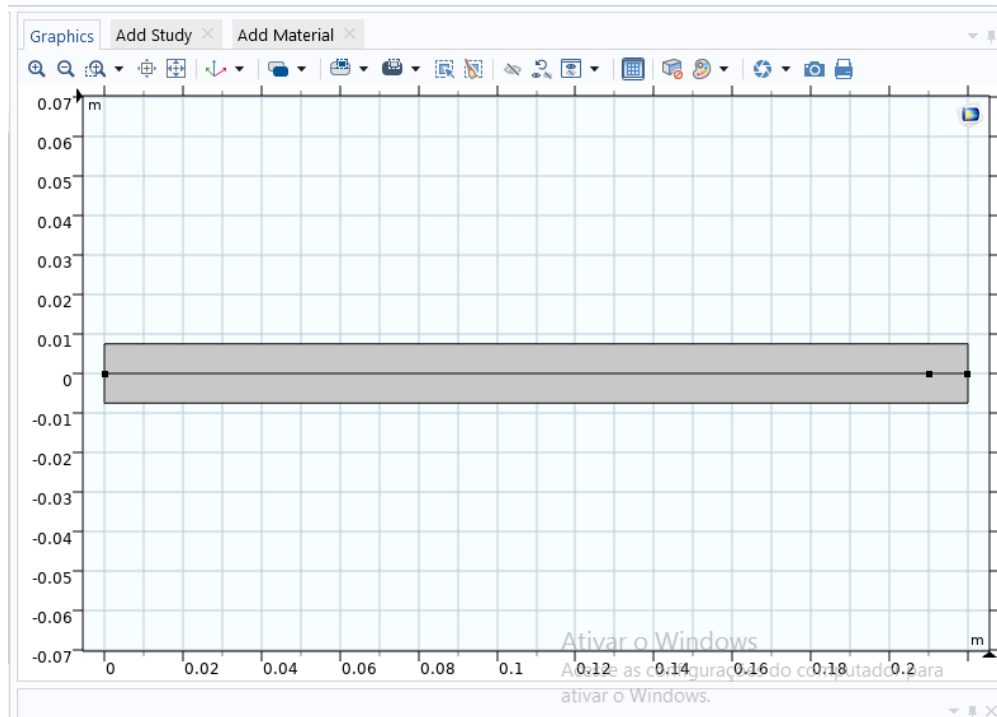
Onde

$\left(1 + \frac{K_{p,c*\rho}}{\epsilon}\right) dC/dt$: representa o termo de adsorção de Cu, em que o termo $\left(1 + \frac{K_{p,c*\rho}}{\epsilon}\right)$, é representado por δ_{ts} , chamado fator de escalação $-\frac{u}{\epsilon} dC/dX$ o termo correspondente à velocidade através do leito poroso.

$D_D \frac{d^2C}{dx^2}$ Ao final da difusão de Cu pelo leito fixo, no qual, o termo DD , representado por D , chamado de coeficiente de difusão. r : Representa a reação de superfície entre o adsorvato e o adsorvente.

Como primeiro passo, foi desenhada a geometria da coluna de adsorção, o que é representado por um retângulo com pontos internos, este são desenhados com a finalidade de avaliar e traçar o perfil de concentração ao longo da coluna de adsorção mostrada na Figura 5.

Figura 5 - Geometria da coluna de adsorção.



Fonte. Comsol Multiphysic 3.5

Então, usando as equações de convecção, difusão e Brinkman, que representa o escoamento através de leitos porosos, então passou a introduzir as variáveis do processo de adsorção.

A Tabela 3 apresenta os valores das variáveis introduzidas no software de simulação.

Tabela 3 - Parâmetros de simulação

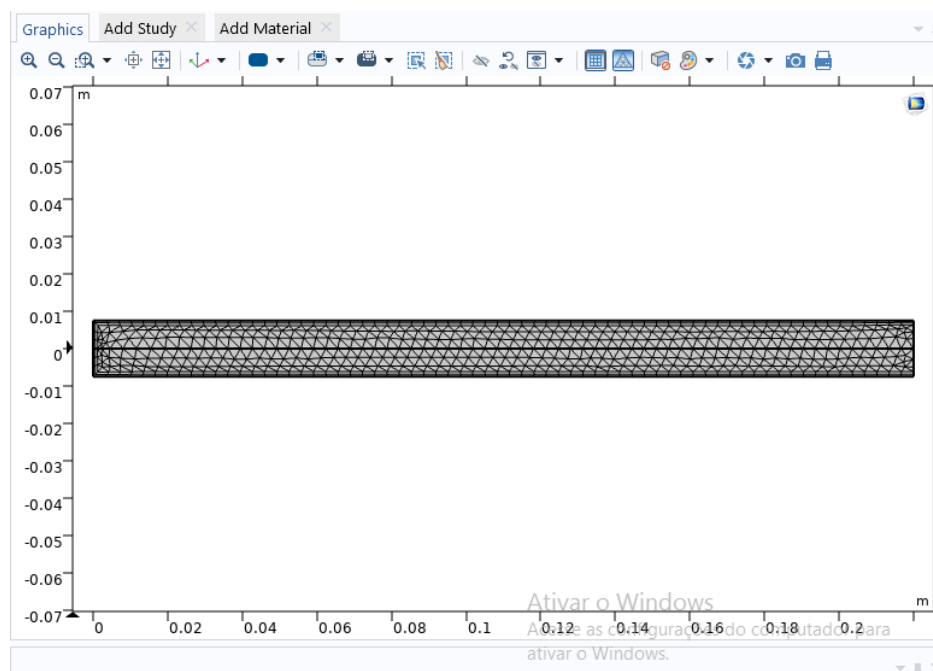
Parâmetros	Prova 1
δts	1
$D(m^2/s)$	0.00004
$r (mol/m^3s)$	$(-).0.4conc^2$
$U (m/s)$	0.001509
$[Cu]_o (mol/m^3)$	0.0156
$\rho ads (Kg/m^3)$	179.2
ε	12.4

Fonte: Autoria Própria, 2023.

Para tanto, os valores das variáveis foram padronizados ao sistema de unidades SI com o qual o software de simulação usa por padrão. Com quanto aos valores do fator de escalamento (δts), coeficiente de difusão (D), reação superficial entre o adsorvato e adsorvente (r) e velocidade inicial superficial (U), (CÁRDENAS; ORTEGA, 2015), verificou-se que a difusão de em fases binárias é da ordem de 10^{-5} a $10^{-7}m^2 s^{-1}$.

Em seguida, procedemos à malha da geometria, de modo que o programa resolve internamente o sistema definido pelos valores introduzido conforme Tabela 8, através da resolução numérica de métodos de elementos finitos e outros típicos da programação. A malha é mostrada na Figura 6.

Figura 6 - Malha da coluna de adsorção.



Fonte. Comsol Multiphysic 3.5

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

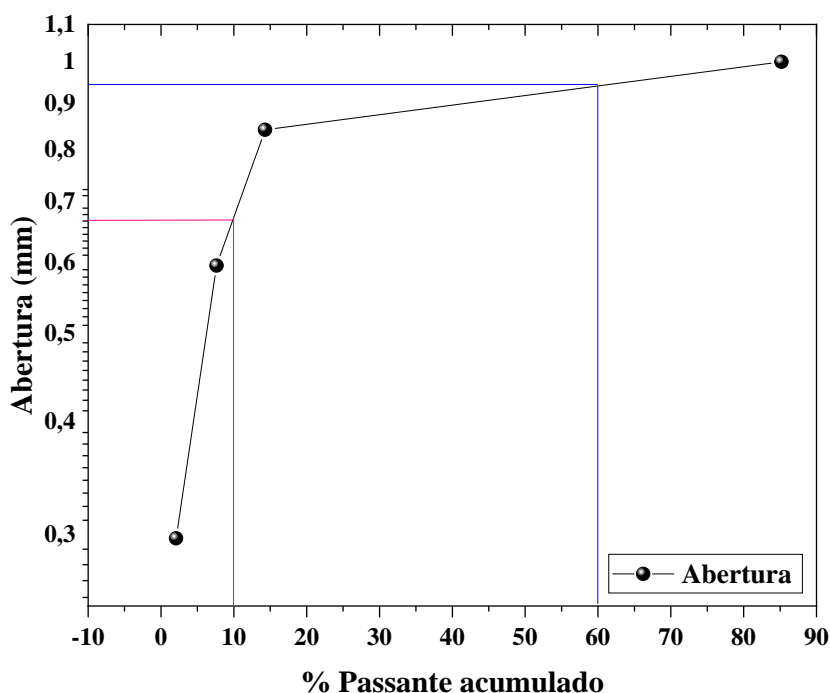
5.1 Granulometria da cortiça

Os resultados mostrarem que a peneira N° 20 apresentou o maior percentual retida, fato que a torna uma amostra representativo para o seu estudo, por outro lado notou-se que o abertura representativo da amostra correspondente à referida peneira é o valor de 0,841 mm ou 0,0331 polegadas.

Devido ao exposto, o tamanho de partícula de 0,841 mm é favorável porque o adsorvente em sua forma granular tecnicamente não gera grandes quedas de pressão em termos de leitos de adsorção são refere (ZAMBRANO RODRIGUEZ, 2017).

Onde os valores de 60 e 10 % de passagem são lidos a partir da curva granulométrica obtida. Quanto ao coeficiente de uniformidade, se o mesmo for 1,0, considera-se que todas as partículas são perfeitamente iguais, até 3,0 é considerado como o tamanho das partículas muito uniforme, enquanto que aumentando o valor, as partículas diminuem de uniformidade (HERNÁNDEZ, 2019), (MONTERO et al., 2014). O diâmetro efetivo das partículas (mm) e o coeficiente de uniformidade foram calculados.

Figura 7 - Variáveis dos experimentos



Fonte: Autoria Própria, 2023.

A diâmetro efetivo da partícula foi calculada com a Equação 4 é 0,71 mm. Na bibliografia à cortiça apresentou um diâmetro efetivo de 1 mm (CARLOS et al., 2018).

Pois, quanto menor o granulado, melhor a interação da água com a cortiça, facilitando o processo para se adequar ao que é estabelecido pelo Ministério da Saúde (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2018). O coeficiente de uniformidade calculado com a Equação 5 é 1,5 e são, portanto, considerados partículas uniformes.

5.2 Determinação de porosidade

A porosidade da cortiça é avaliada através da fracção de área ocupada pelos poros em amostras representativas de secções das pranchas de cortiça e pode ser expressa como um coeficiente de porosidade, definido como a área de poros em percentagem da área total analisada. O valor de porosidade aumentou devido a um maior número de superfície na cortiça fina depois da redução de tamanho. As técnicas de análise de imagem permitem quantificar e caracterizar dimensionalmente os poros, que se diferenciam da massa de cortiça envolvente devido à sua cor mais escura (PAIVA TAVARES OLIVEIRA, 2010).

Tabela 4 - Determinação de porosidade

Amostra	Porosidade
Cortiça Fina	7.583
Cortiça com fluido ferroso	12.4

Fonte: Autoria Própria, 2023.

5.3 Determinação de densidade

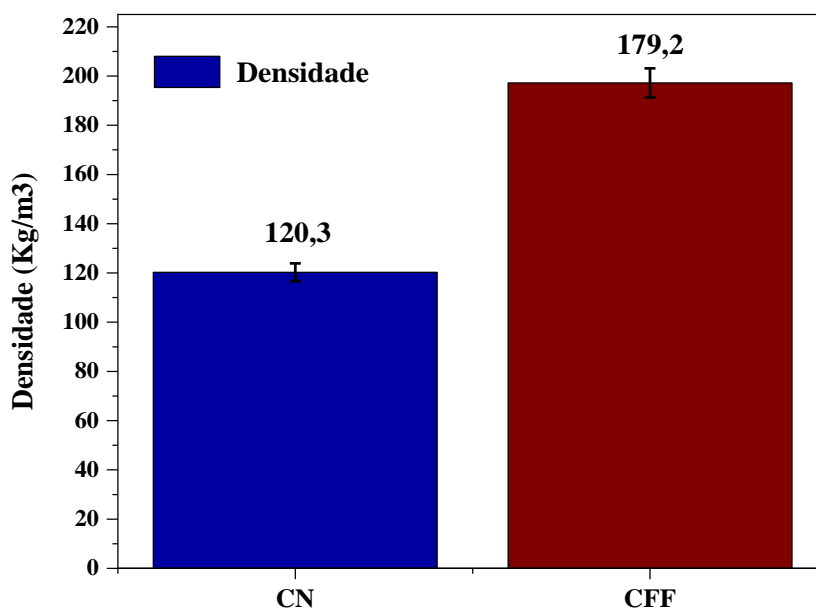
A Figura 8 mostra os resultados obtidos na análise da densidade, considerando a porosidade aberta (células, no caso da cortiça). Por esta razão, a morfologia das partículas pode afetar a quantidade de magnetita absorvida e seu tamanho (MOTA et al., 2006). Consequentemente, partículas com células bem fechadas terão menos superfície para absorver a magnetita, independentemente do tamanho da partícula, e vice-versa, partículas com células abertas podem absorver mais magnetita. Outros fatores importantes são o tamanho da célula e a química composição que dependem da proveniência da cortiça (MONTERO et

al., 2014) a rolha usado neste trabalho é *Quercus suber*, e esses dois fatores não mudam entre lotes (origem e composição química).

A cortiça utilizada são rolhas do vinho qualquer tratamento de superfície, como o tratamento com fluido ferroso, também é responsável por alterações no morfologia celular (ABENOJAR et al., 2020). Em qualquer caso, o aumento da densidade indica uma quantidade de magnetita adsorvida entre 32 % em peso.

As partículas de cortiça natural apresentam uma densidade de 120.3 Kg m⁻³. Após a magnetização, a densidade acrescento com um valor de 179.2 Kg m⁻³. Diversas variáveis do processo podem ser responsáveis pela variação do percentual de magnetita adsorvida, como a velocidade de agitação e a taxa de dosagem da solução ácida no processo de fabricação. Pequenas variações desses parâmetros podem promover alterações no tamanho das partículas de magnetita (ABENOJAR et al., 2020).

Figura 8 - Densidade das amostras



Fonte: Autoria Própria, 2023.

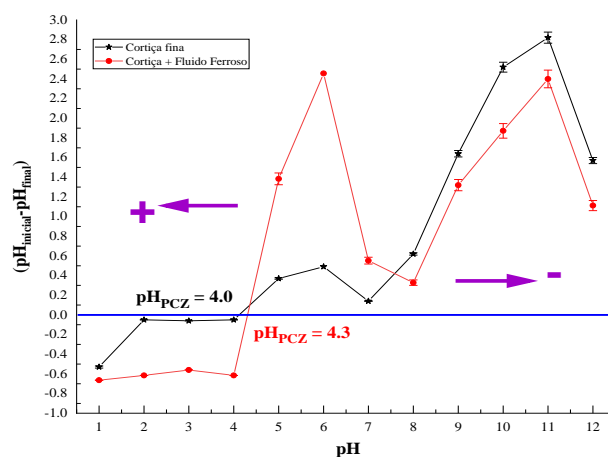
5.4 Determinação do pH no ponto de carga zero (pHpzc)

O conhecimento do pH_{pzc} permite levantar hipóteses sobre a ionização de grupos funcionais e sua interação com espécies metálicas em solução. O pH no ponto de carga zero (pHpzc), é dado pelo valor de pH no qual o balanço das cargas positivas e negativas é igual a zero. Em valores de pH inferiores ao pH_{pzc}, a carga superficial é positiva, favorecendo a adsorção de ânions, e em valores de pH superiores ao pH_{pzc}, a carga superficial é negativa, favorecendo a adsorção de cátions. O pH no ponto de carga zero pH_{pzc} pode trazer informações importantes quanto ao mecanismo de adsorção, principalmente quando ele ocorre, majoritariamente, por troca iônica ou complexação.

Observa-se que o processo de funcionalização aumenta discretamente o valor do pH no ponto de carga zero. O valor do pH no ponto de carga zero (pHpzc) obtido para a cortiça fina foi 4.1 e para cortiça funcionalizada com fluido ferroso foi de 4.3 como pode ser observado Figura 9.

De acordo com a literatura valor do no ponto de carga zero (pHpzc) da magnetite é 7.4, está de acordo com a literatura (RAJPUT; PITTMAN; MOHAN, 2016). Assim, espera-se que o material magnetizado adsorva os íons metálicos preferencialmente em valores de pH maiores que 4.3.

Figura 9 - pH no (pHpzc) da cortiça fina e funcionalizada.



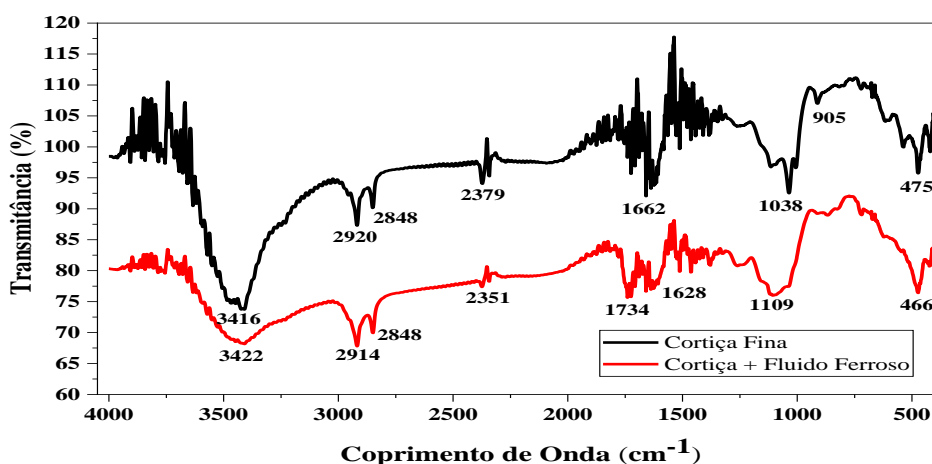
Fonte: Autoria Própria, 2023.

5.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada com o intuito de verificar os grupos funcionais presentes na cortiça fina e funcionalizada com fluido ferroso. Na Figura 10, podem ser verificadas as bandas que podem ser atribuídas a estiramento de O-H em torno de 3416, 3422 e 1038 cm^{-1} que pode ser atribuída água na cortiça e à própria estrutura da cortiça (KIELMEYERA et al., 2017). Então bandas em torno de 3100 até 3850 cm^{-1} em todos os espectros, pode ser atribuído ao H–O–H modos de vibração de alongamento e flexão da água adsorvida ou livre (ABENOJAR et al., 2020).

A banda em 2920 e 2914 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico ($\nu_{\text{ass}} \text{C-H}$) e 2848 cm^{-1} estiramento simétrico ($\nu_{\text{s}} \text{C-H}$). Bandas em 1662 e 1628 cm^{-1} deformação angular ($\delta \text{C-H}$) e 1109 cm^{-1} , indicaram a presença dos grupos alifáticos característicos da suberina e a presença da banda intensa em 1734 cm^{-1} indica a existência de grupo C=O (KIELMEYERA et al., 2017). A banda cerca 1035 cm^{-1} podem corresponder a ligações -CH e -CO na estrutura de polissacarídeos. Comparando o espectro de infravermelho da cortiça fina e cortiça funcionalizada com ferro fluido, a principal alteração pode ser observada nas bandas em torno de 475 cm^{-1} após da funcionalização, relacionados com as vibrações de tensão típicas da ligação Fe-O dentro da cortiça funcionalizada com ferro fluido Fe_3O_4 (SONG; KONG; JANG, 2011).

Figura 10 - Espectro de absorção na região do infravermelho (IR).



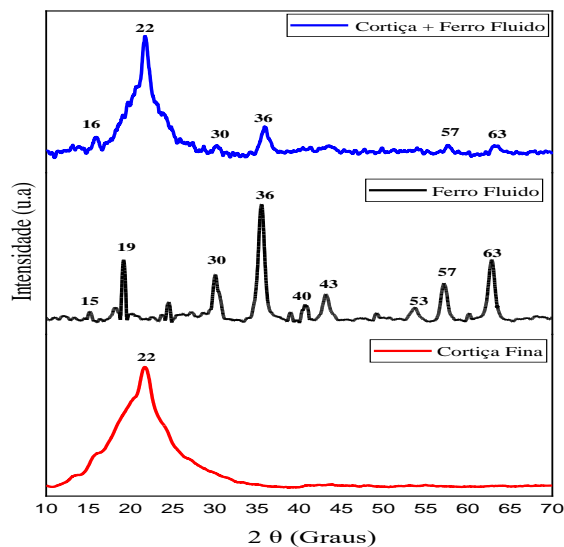
Fonte: Própria Autoria, 2023.

5.6 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos. Essa técnica se baseia na incidência de feixes de raios X monocromáticos sobre a amostra, provocando interferências construtivas e destrutivas que resultam em um conjunto de linhas de difração que são relacionadas ao espaçamento dos retículos do plano cristalino. O padrão de difração é único para cada material/cristal, tornando possível a identificação da composição dos materiais através da DRX (SUMELKA, 2016).

A Figura 11 apresenta curvas típicas para materiais amorfos, com um pico largo em torno de $2\theta=20^\circ$. A cortiça fina não tratada e a cortiça funcionalizada com fluido ferroso, são semelhantes. Este resultado era esperado, uma vez que a cortiça é amorfa; o tratamento não altera a cristalinidade (ABENOJAR et al., 2020). No entanto, a presença de magnetite nas partículas de cortiça pode ser verificada por XRD. Os picos do difractograma encontrados correspondem à presença de óxidos de ferro 2θ de $30,1^\circ$, 36° , 57° , 63° , que são atribuídos aos planos (220), (311), (422), (440) (NASCIMENTO, 2017), esses planos correspondem à estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio reverso, típico da magnetita.

Figura 11 - Difração de Raios-X.



Fonte: Autoria Própria, 2023.

Embora pesquisadores (SAWISAI et al., 2019) sugerem que a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) possuem a mesma estrutura cristalina e a técnica XRD não permite distingui-las, segundo (GIROD et al., 2014), ambas as estruturas podem ser diferenciadas por XRD. Apesar das dificuldades em diferenciar essas estruturas, mesmo que ambas as fases exibem alta cristalinidade, existem dois picos no padrão XRD associados com a fase maghemita a $23,77^\circ$ (210) e $26,10^\circ$ (211) que permitem a diferenciação, além desses dois picos, o maghemita tem um terceiro em $14,97^\circ$ (110), que não está presente no padrão de magnetita. Neste estudo, esses picos estão na área amorfa, embora dois picos possam ser vistos em 15° e 16° . Por esta razão, neste caso, a estrutura formada pode possivelmente ser uma mistura entre magnetita e maghemita.

5.7 Energia dispersiva de raios X (EDX)

A caracterização feita por energia dispersiva de raios X (EDX) permite a determinação, de forma semiquantitativa, dos elementos presentes na amostra investigada. A técnica fundamenta-se na aplicação de raios X na superfície do material provocando a excitação dos elétrons presentes nas camadas menos energéticas para camadas mais energéticas. Ao retornarem para o estado fundamental esses elétrons emitem fótons característicos para cada elemento (SUMELKA, 2016).

Tabela 5 - Resultado da análise semiquantitativa por EDX.

Elemento	Cortiça Fina (%)	Cortiça com Fluido Ferroso (%)
Ca	30.208	2.753
Cl	27.641	17.132
K	27.136	2,887

Fe	6.272	75.085
S	2.158	0.951
Ti	1.856	0.170
Cu	1.644	0.575
Mn	1.408	0.201
P	1.052	-
Zn	0.558	0.177
Ag	0.067	-
Cr	-	0.070

Fonte: Autoria Própria, 2023.

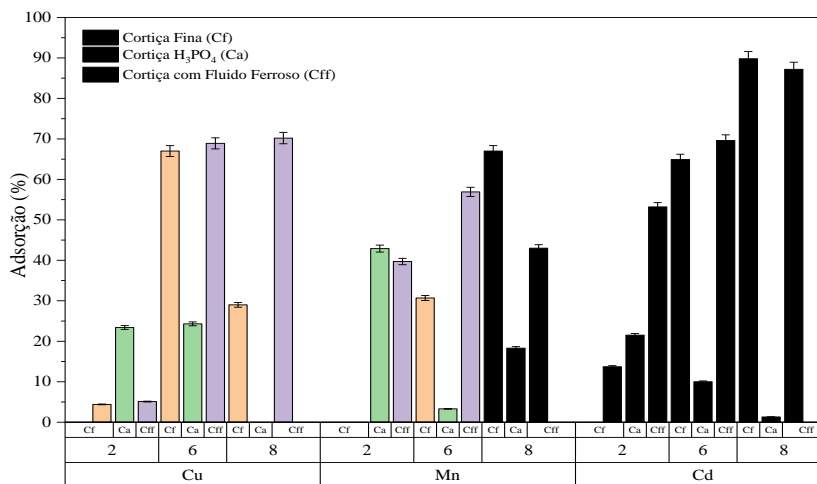
O resultado percentual da análise semiquantitativa por EDX de a cortiça está listado na Tabela 5. O material em estudo é composto principalmente por cálcio (30%), cloro (27,6%), potássio (27%) e ferro (6,7%). Outros compostos estão presentes em menores quantidades, como silício, cobre, manganês, etc. Para a cortiça funcionalizada com ferro fluido foram detectados principalmente os elementos ferro (75%), cloro (17%) e outros compostos em menores quantidades como potássio, cálcio, etc. Esse resultado evidencia que o processo de magnetização proposto, de fato foi realizado com um incremento de ferro no porcentagem (CARLOS et al., 2018).

5.8 Avaliação do efeito do pH na extração de Cu^{+2} , Mn^{+2} e Cd^{+2} com três adsorventes

O pH foi identificado como um dos parâmetros mais importantes para controlar a adsorção de íons metais de meios aquosos utilizando sólidos adsorventes. A variação do pH pode alterar as características e a disponibilidade dos íons metálicos em solução, bem como modificar o estado químico dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção; da mesma forma, a maior parte da investigação realizada sobre a adsorção de metais pesados indica que a influência do pH se deve ao fato de os íons H^+ serem fortes concorrentes dos íons de adsorvato correspondentes (CALERO et al., 2011). Os resultados experimentais

de adsorção de Cu^{+2} , Mn^{+2} e Cd^{+2} com cortiça fina (Cf), carvão ativado (Ca) e cortiça com fluido ferroso (Cff) a diferentes pH (2, 6 e 8) são apresentados na Figura 14.

Figura 12 - pH na adsorção de íons metálicos para os adsorventes



Fonte: Autoria Própria, 2023.

Quanto ao efeito do pH nos desempenhos de adsorção, aumenta quando o pH da solução também aumenta (de 2 para 6) devido à competição pelos mesmos locais ativos no adsorvente entre íons metálicos e íons de hidrogênio. Observou-se que a cortiça fina e funcionalizada com ferro fluido apresentou uma elevada percentagem de adsorção em comparação com carvão ativado, devido provavelmente à presença óxidos de ferro presentes em sua superfície, aumentando as propriedades de adsorção além de isso a cortiça fina foi descartada por apresentar propriedades de flutuabilidade de baixa densidade para construção de coluna de leito fixo. Assim, devido a maior eficiência apresentada por este material de cortiça funcionalizada com fluido ferroso, o mesmo foi escolhido para os estudos subsequentes (PAGNANELLI et al., 2003).

5.9 Ensaio de adsorção

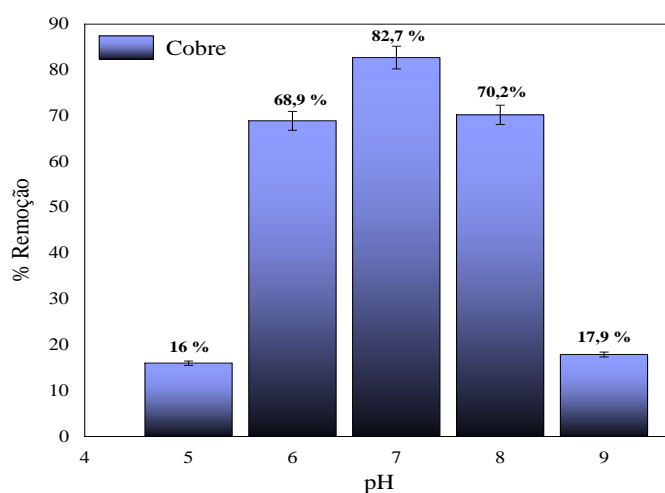
5.9.1 Avaliação do efeito do pH na extração de íons metálicos (Cu⁺², Mn⁺² e Cd⁺²)

O efeito do pH sobre o porcentagem de adsorção do íons metálicos é importante porque determina o grau de distribuição das espécies presentes em solução, então um processo de adsorção eficaz depende das cargas da superfície do adsorvente e da forma iônica do metal em solução (APPEL et al., 2003).

Para analisar o efeito do pH sobre adsorção de Cu⁺² com cortiça funcionalizada com fluido ferroso (Cff), são mostradas as eficiências de adsorção final, obtidas para um intervalo de pH de 5 a 9 (Figura 13), onde os melhores resultados são de 6 até 8. Através do pH no ponto de carga zero (pHpzc) da cortiça funcionalizada que foi 4,3 com fluido ferroso foi possível identificar que nessa faixa de pH, a carga superficial do adsorvente se encontra predominantemente negativa, adsorvendo principalmente cátions.

Então a presença de óxidos de ferro na superfície do adsorvente proveniente da funcionalização, aumento nas cargas negativas, o que poderia explicar a alta porcentagem de adsorção de Cu⁺² em pH 8 mas o produto de solubilidade mostrou que apresentou formação de precipitados no pH 7. Sendo assim, o pH 6 foi para os demais ensaios por ser um pH com maior adsorção.

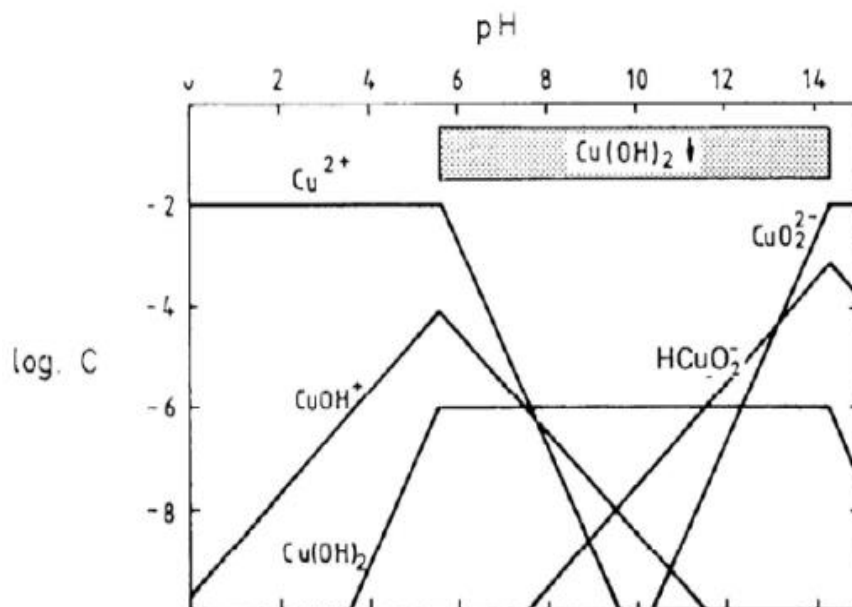
Figura 13 - Porcentagem de Remoção – pH de cobre.



Fonte: Autoria Própria, 2023.

A fim de verificar este efeito e de saber que espécie predominará em solução em função do pH, foi obtido o diagrama de especiação do cobre em solução em função do pH, o qual é mostrado na Figura 14.

Figura 14 - Especiação de Cobre em função do pH.

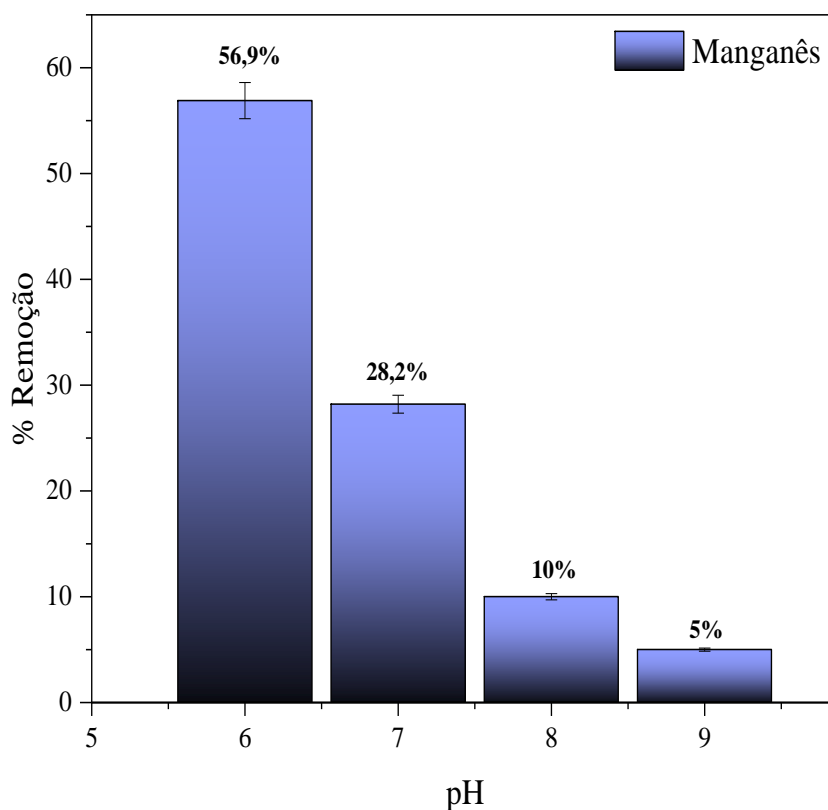


Fonte. (CALERO et al., 2011).

Percebe-se que em valores de pH entre 2-6 o íon se encontra predominantemente na sua forma catiônica (Cu^{+2}), interagindo assim com a carga superficial da cortiça funcionalizada com fluido ferroso, favorecendo a adsorção (CALERO et al., 2011).

Observa-se que até pH 6 no qual tem início a precipitação de Cu(OH)_2 . Em pH muito alto, o hidróxido se dissolve e origina os ânions solúveis CuO_2^{2-} e HCuO_2^{2-} .

Figura 15 - Influência do pH na adsorção de íons manganês.

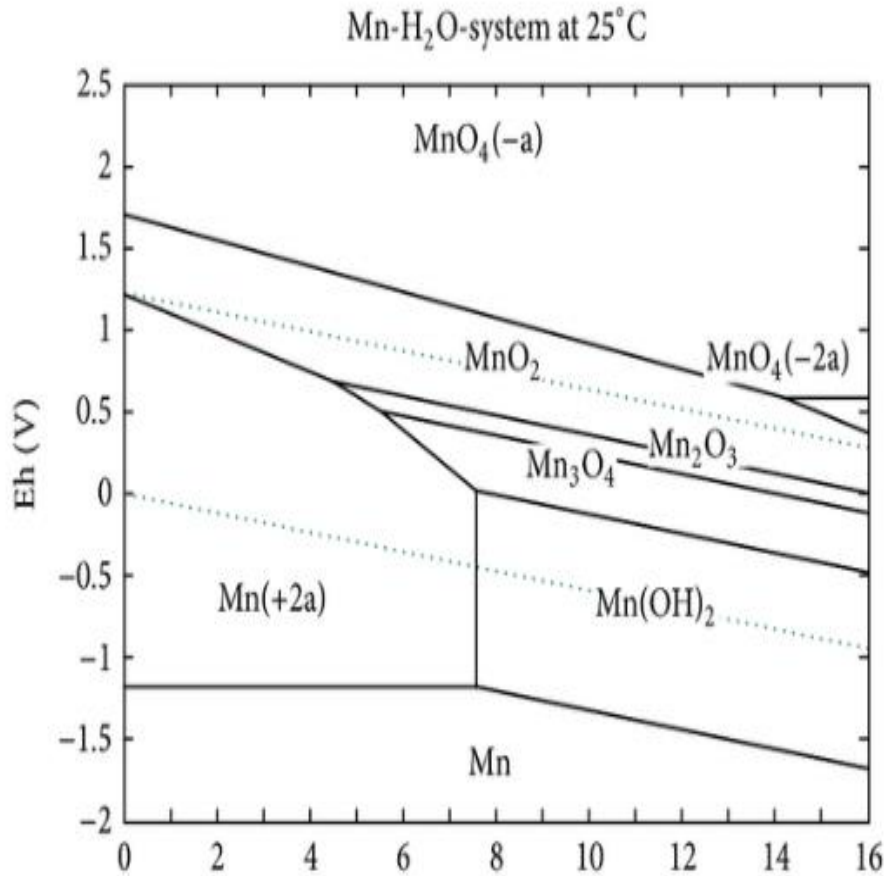


Fonte: Autoria Própria, 2023.

Para analisar o efeito do pH na adsorção de Mn^{+2} com cortiça funcionalizada com ferro fluido (Cff), são mostradas as eficiências de remoção final, obtidas para um intervalo de pH de 6 a 9 (Figura 15). Em valores de pH 6 começa a ser observada, atingindo sua máxima adsorção de 56,9 %.

O diagrama de especiação para o íon manganês em solução aquosa em função do pH é mostrado na Figura 16. Pode-se observar que o valor de pH 6, alcanço uma porcentagem de adsorção de 56,9%, enquanto que a valores de pH superiores a 6 a porcentagem diminui. Na especiação de manganês Mn^{+2} precipita em pH 7 na forma de $Mn(OH)_2$.

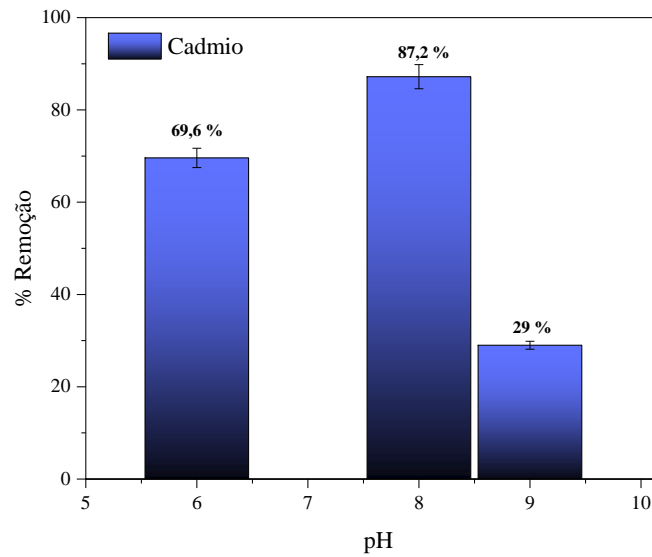
Figura 16 - Especiação de Manganês em função do pH.



Fonte. (CALERO et al., 2011).

Para analisar o efeito do pH na adsorção de Cd^{+2} nas partículas de cortiça funcionalizada com ferro líquido (Cff), são mostradas as eficiências de adsorção final, obtidas para um intervalo de pH de 6 até 9 na Figura 17. No gráfico, observa-se que já em pH básico o material apresenta potencial de adsorção para os íons cádmio, sendo que este valor atinge em pH 6 e 8, no pH 7 não mostrou adsorção, mas ele volta a cair no pH 9,0.

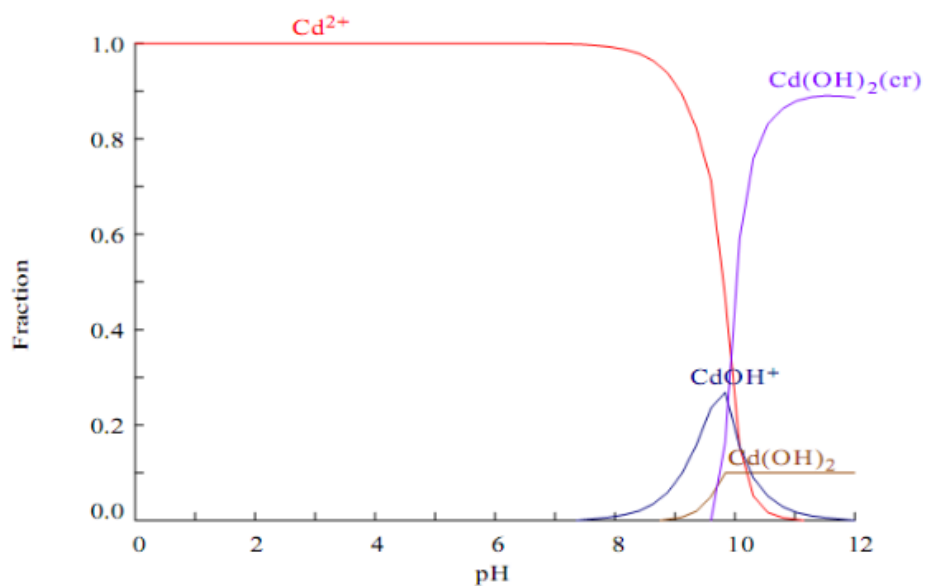
Figura 17 - Efeito do pH na adsorção de íons cádmio.



Fonte: Autoria Própria, 2023.

O gráfico da distribuição das espécies de cádmio em função do pH (Figura 18) mostra que em toda a faixa estudada, o mesmo se apresenta na forma de um cátion bivalente (ISERN ROSELLÓ; MARTÍNEZ PLANAS, 2011).

Figura 18 - Distribuição das espécies de cadmio em função do pH.



Fonte.ISERN ROSELLÓ; MARTÍNEZ PLANAS, 2011.

Os mecanismos de adsorção de um íon metálico são resultado de uma combinação entre processos de adsorção física e química. Assim, espera-se que a adsorção do analito ao material adsorvente pode ocorrer por meio de um desses processos.

Em meio aquoso a magnetita apresenta superfície coberta com grupos FeOH, esses grupos de superfície protonam ou desprotonam para gerar cargas superficiais (FeOH_2^+ ou FeO^-). O valor de pH no ponto de carga zero da cortiça funcionalizada com fluido ferroso é de 4.3, o que indica que abaixo desse valor, ele apresentará predominantemente grupos de superfície com cargas líquidas positivas (FeOH_2^+), entretanto a coexistência de uma pequena quantidade de grupos de superfície com cargas negativas (FeO^-) é possível (RAJPUT; PITTMAN; MOHAN, 2016), justificando os casos em que são observadas porcentagens de adsorção de íons com carga positiva em valores de pH abaixo do pH no ponto de carga zero. Além disso, a presença de átomos de oxigênio com pares de elétrons livres na estrutura da magnetita, pode levar a uma ligação entre esses átomos e os íons metálicos, do tipo ácido-base de Lewis, o que indicaria um processo de adsorção química.

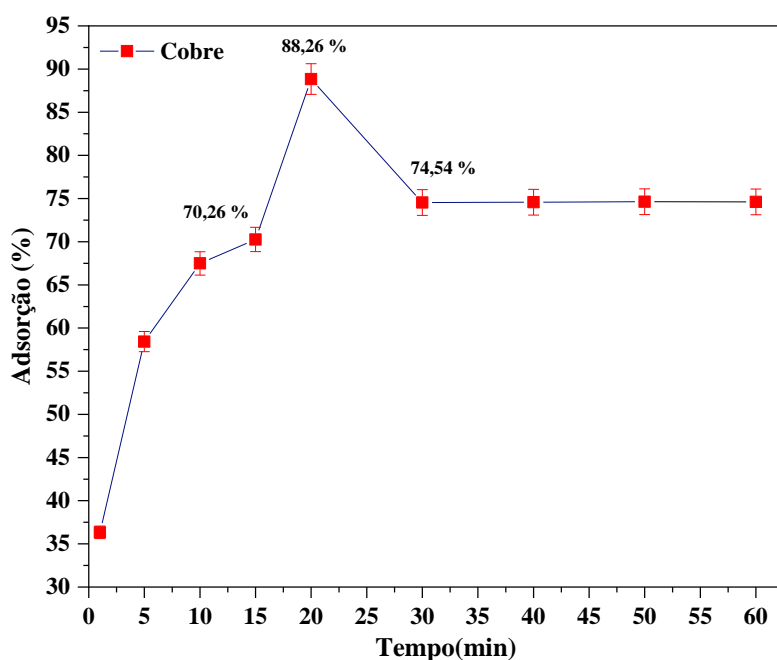
Em termos físicos ainda, considerando a estrutura porosa do material adsorvente, há de se esperar que processos de difusão também influenciem no processo de adsorção. Assim, é importante que o pH do meio seja definido levando-se em conta a garantia de condições que facilitem todos esses processos, além é claro, de se evitar que o íon metálico seja precipitado na forma de seus hidróxidos.

Considerando-se que as perspectivas deste trabalho incluem a adsorção destes íons de maneira concomitante, os valores de pH escolhidos foram: para os íons cádmio, cobre e manganês pH 6.0.

5.10 Cinética de adsorção

O estudo cinético do processo de adsorção permite determinar a taxa a que os poluentes são removidos do meio aquoso. Numerosos modelos cinéticos foram propostos para descrever o mecanismo pelo qual se realiza o processo de adsorção. Este mecanismo é, na maioria dos casos, complexo e pode envolver reações químicas entre grupos funcionais do adsorvente e os íons metálicos, reações de troca iônica e/ou formação complexa; além disso, processos de transferência de matéria como o transporte de espécies dentro da fase líquida, difusão da fase líquida para a superfície sólida (CASTELLÓ TORRE, 2017).

Figura 19 - Efeito do tempo de contato na adsorção de Cu^{2+}

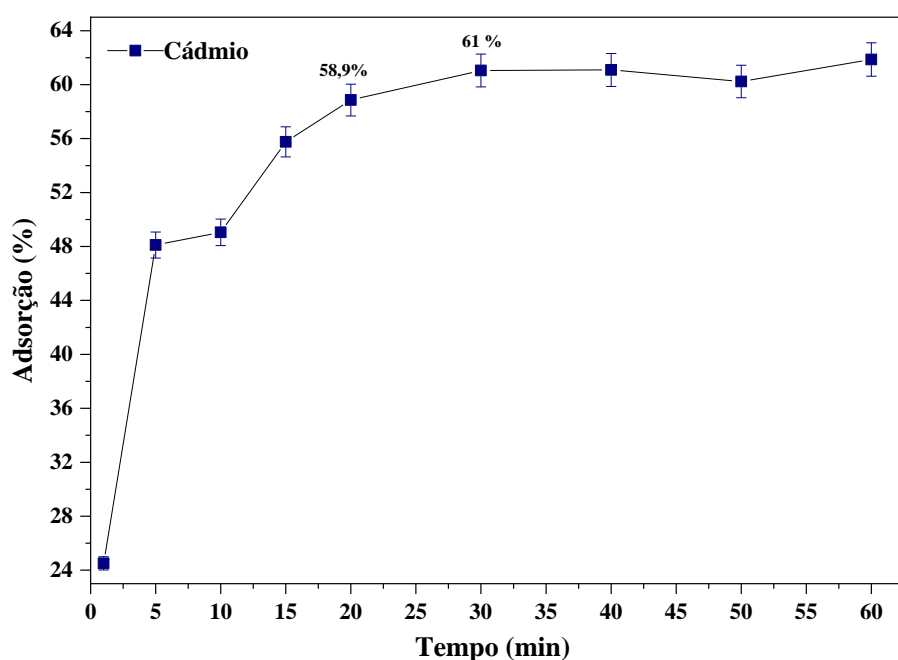


Fonte. Autoria Própria, 2023.

A porcentagem de adsorção de íons Cu^{2+} da cortiça foram estudadas em função do tempo de contanto com o objetivo de avaliar a cinética de adsorção. Na Figura 19 estão apresentados os resultados desta avaliação. Os resultados indicam que a adsorção é inicialmente rápida e que o equilíbrio é atingido em cerca de 30 minutos com uma porcentagem de 74.54% em

comparação de artigo que mostrou um tempo de 70 minutos com um porcentagem de adsorção de 53.53% de cobre (POOLADI; BAZARGAN-LARI, 2020).

Figura 20 - Efeito do tempo de contato na adsorção de Cd^{2+}



Fonte. Autoria Própria, 2023.

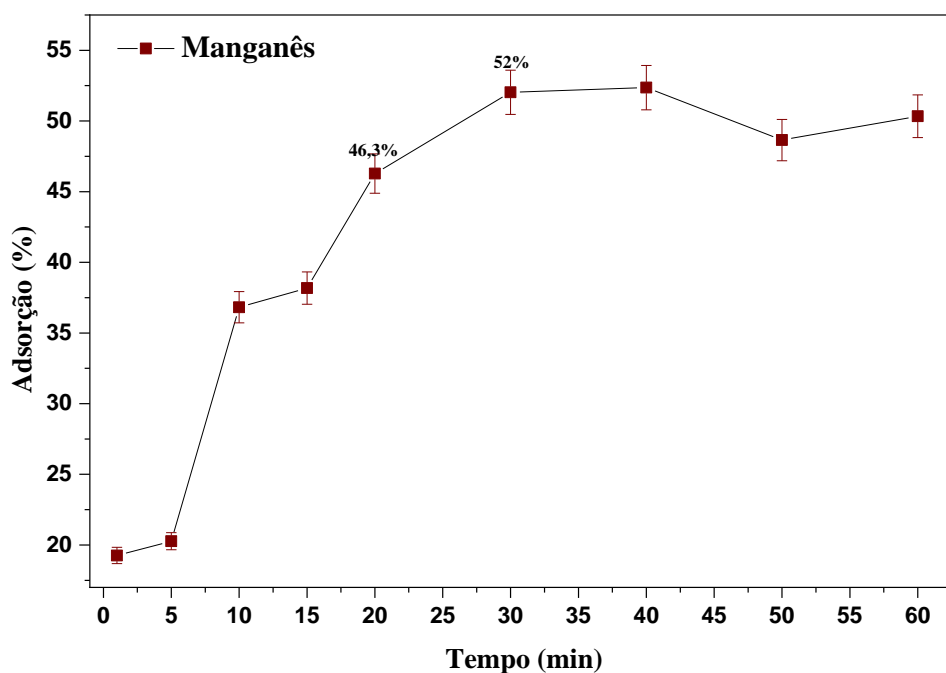
Os resultados obtidos, nos testes de taxa de adsorção para o cádmio são apresentados na Figura 20. Ele revelou que a taxa de adsorção aumentou com o aumento do tempo de contato.

Observou-se a taxa máxima de adsorção do cádmio é igual a 61%. A extensão da sorção aumentou rapidamente durante o estágio inicial e, em seguida, tornou-se mais lenta no estágio posterior até que o equilíbrio fosse alcançado. O tempo de equilíbrio para a sorção do cádmio foi de 30 minutos. Esses dados são importantes porque o tempo de equilíbrio é um dos principais parâmetros para a aplicação econômica do tratamento de águas residuais (KADIRVELU; NAMASIVAYAM, 2003).

O tempo de equilíbrio é menor do que os normalmente empregados para a adsorção de cádmio por outros materiais adsorventes. De fato, tempos de

24 h foram propostos para sistemas de adsorção envolvendo quitina (BENGUELLA; BENAÏSSA, 2002). Além disso, outros adsorventes precisaram de um tempo ainda maior para atingir o estado de equilíbrio, como 72 h para alguns materiais carbonáceos (JEHLI; WEISHAUPTOV, 2004). No caso da remoção por adsorção de cádmio por biomassa de cortiça (KRIKA; AZZOUZ; NCIBI, 2016) teve um tempo de equilíbrio de 60 minutos com um porcentagem de 29.9 % então a funcionalização com fluido ferroso acrescento o porcentagem em 61 % consegue-se uma redução de tempo de 30 minutos.

Figura 21 - Efeito do tempo de contato na adsorção de Mn^{2+} .



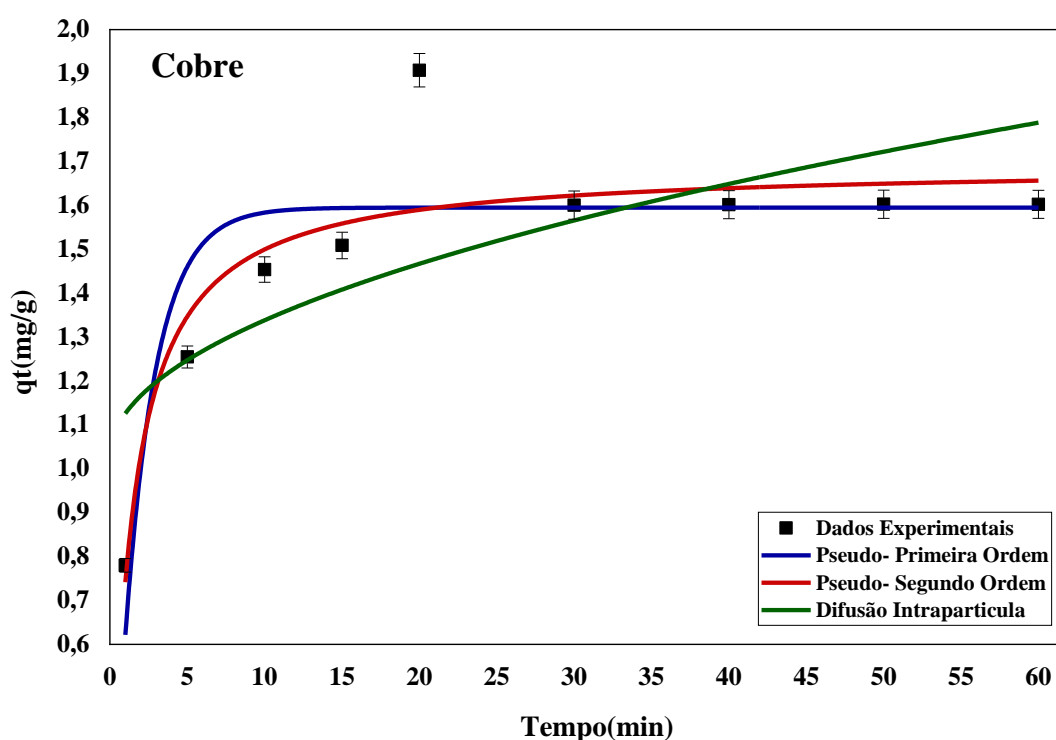
Fonte. Autoria Própria, 2023.

Finalmente os resultados apresentados na Figura 21 o processo de adsorção do íon $Mn(II)$ foi rápido, alcançando o equilíbrio após 30 minutos com uma porcentagem de 52%. Este equilíbrio acontece devido ao preenchimento gradual dos sítios ativos de adsorvente, pois à medida que os sítios ativos são preenchidos, os locais propícios para adsorção se reduzem e consequentemente a

velocidade de adsorção diminui até o equilíbrio, pois a adsorção passa a ocorrer nos sítios mais internos e o íon metálico excedente fica na solução.

Foi apresentado o gráfico de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas para o cobre. Uma maneira de analisar o comportamento cinético demonstrado pelo material adsorvente em questão é por meio do gráfico da quantidade adsorvida de cobre na Figura 22.

Figura 22 - Cinética de adsorção de Cobre.



Fonte. Autoria Própria, 2023.

Foi observado um rápido crescimento da quantidade adsorvida de cobre pela cortiça funcionalizada com fluido ferroso, tratado nos primeiros minutos, o qual pode ser atribuído a um excesso de sítios de adsorção disponíveis na superfície capazes de se ligarem aos íons cobre. Em torno de 30 minutos houve uma maior estabilidade da quantidade adsorvida do metal pelo adsorvente. Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e reação química.

Os parâmetros determinados empregando os vários modelos e as curvas lineares obtidas estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados da cinética de adsorção para íons cobre

<i>Pseudo Primeira Ordem</i>			
$k_1(\text{min}^{-1}) \pm DP$	$q_e(\text{mg} * \text{g}^{-1}) \pm DP$	R^2	
0,41119 ± 0,08754	1,59463 ± 0,06183	0,76	
<i>Pseudo Segundo Ordem</i>			
$k_2(\text{min}^{-1}) \pm DP$	$q_e(\text{mg} * \text{g}^{-1}) \pm DP$	R^2	$h_0(\text{mg} * \text{g}^{-1} * \text{min}^{-1})$
0,46188 ± 0,15338	1,6913 ± 0,06402	0,84	1,31
<i>Difusão Intrapartícula</i>			
$k_{dv}(\text{min}^{-1}) \pm DP$	C	R^2	
0,09819 ± 0,03689	1,02762 ± 0,18691	0,50	

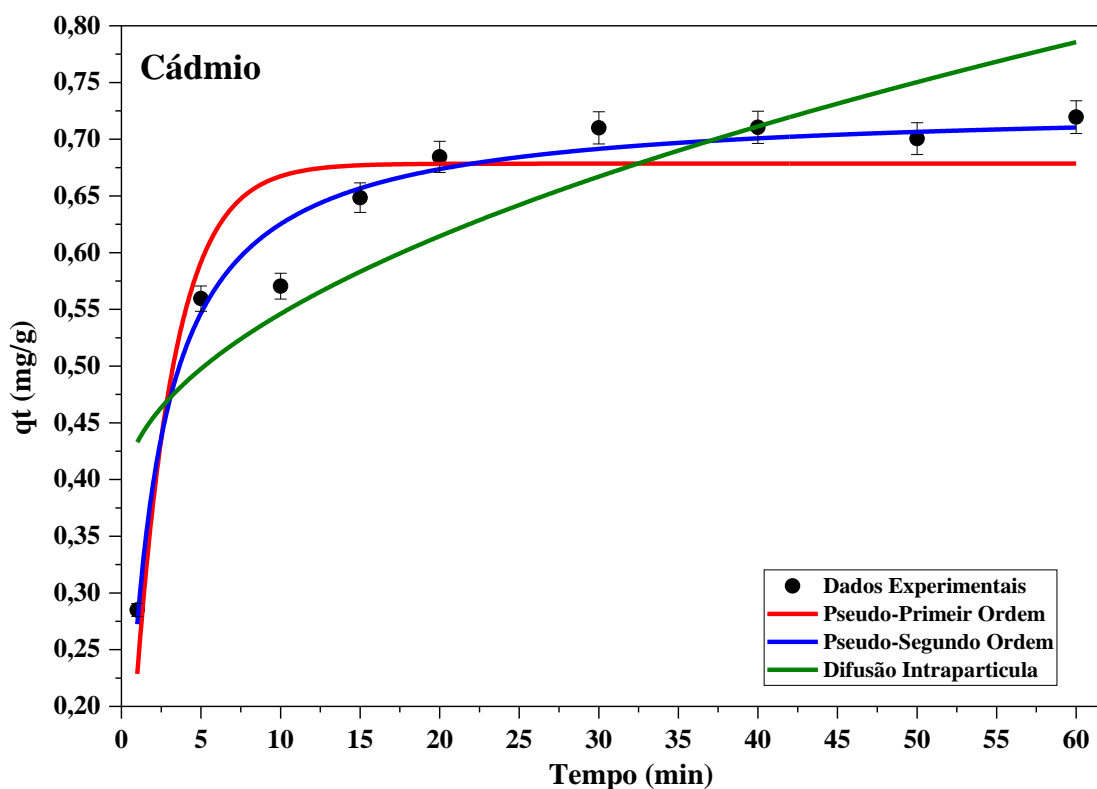
Fonte. Autoria Própria, 2023.

O modelo de pseudo-primeira ordem, segundo ordem e difusão intrapartículas reproduz os resultados experimentais de forma aceitável ($R^2=0.76$, 0.84 e 0.5 respectivamente). Os dados cinéticos de adsorção foram melhor ajustados com o uso do modelo cinético de pseudo-segunda ordem, a qual forneceu o melhor coeficiente de determinação ($R = 0.84$). Isto indica que esse é o modelo mais adequado para a interpretação do mecanismo de adsorção. Uma vez que o modelo de pseudo segunda-ordem leva em consideração a concentração do adsorvato em solução e os sítios de adsorção do adsorvente; o mesmo propõe que a velocidade de adsorção seja dependente da quantidade de íons na superfície do adsorvente e da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio, assinalando a quimissorção como etapa determinante do mecanismo cinético, dando um valor para a capacidade de adsorção em equilíbrio 1.69 mg g^{-1} no qual a bibliografia (CALERO et al., 2011) apresenta um valor de 0.424 mg g^{-1} e o valor de constante cinética de 0.46 min^{-1} . As taxas do modelo de difusão intrapartículas são insatisfatórios para entenda o fenômeno da sorção observado, não é útil para dados experimentais obtidos no presente estudo.

Foi apresentado o gráfico de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas para o cádmio. Uma maneira de analisar

o comportamento cinético demonstrado pelo material adsorvente em questão é por meio do gráfico da quantidade adsorvida de cobre na Figura 23.

Figura 23 - Cinética de adsorção de Cádmio.



Fonte. Autoria Própria, 2023.

Os dados experimentais para o cádmio mostram valores dos coeficientes de determinação (R^2) para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas foram (0,88, 0,97 e 0,72, respectivamente). Confirma-se assim que a sorção de cádmio na cortiça segue a equação de taxa de pseudo-segunda ordem. Os valores de q_e calculados a partir de o modelo foi $0,73 \text{ mg g}^{-1}$ e a velocidade inicial de adsorção e $0,44 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Por outro lado, os valores das constantes cinéticas teóricas (K_e (theo)) calculados a partir desses modelos foram comparados com valores das constantes cinéticas experimentais de K_2 (exp). Verificou-se que para o modelo cinético de

pseudo-segunda ordem os valores de K_e (theo) foi de 0.31 min^{-1} (KRIKA; AZZOUZ; NCIBI, 2016) e K_2 (exp) diferiram apreciavelmente com 0.82 min^{-1} .

Tabela 7 - Resultados da cinética de adsorção para íons cádmio

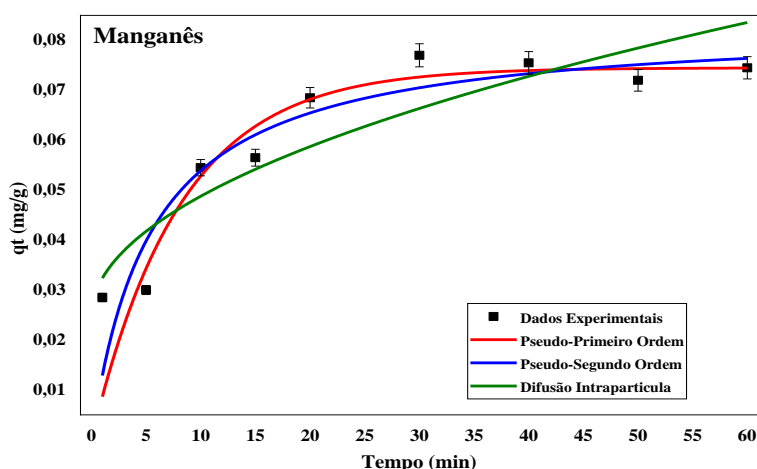
<i>Pseudo Primeira Ordem</i>			
$k_1(\text{min}^{-1}) \pm DP$	$q_e(\text{mg} * \text{g}^{-1}) \pm DP$	R^2	
$0,41119 \pm 0,08754$	$0,67847 \pm 0,01986$	0,88	
<i>Pseudo Segundo Ordem</i>			
$k_2(\text{min}^{-1}) \pm DP$	$q_e(\text{mg} * \text{g}^{-1}) \pm DP$	R^2	$h_0(\text{mg} * \text{g}^{-1} * \text{min}^{-1})$
$0,81541 \pm 0,11377$	$0,73022 \pm 0,01254$	0,97	0,44
<i>Difusão Intraparticula</i>			
$k_{\Delta V}(\text{min}^{-1}) \pm DP$	C	R^2	
$0,05227 \pm 0,01242$	$0,38072 \pm 0,06295$	0,72	

Fonte. Autoria Própria, 2023.

Foi apresentado o gráfico de pseudo-preimeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas para o manganês. Uma maneira de analisar o comportamento cinético demonstrado pelo material adsorvente em questão é por meio do gráfico da quantidade adsorvida de cobre na Figura 24.

A adsorção ocorreu rapidamente no início para íons de Mn e quase atingiu o equilíbrio em 30 minutos. Uma possível explicação para esses resultados é que a disponibilidade de sítios de adsorção desempenha um papel fundamental na adsorção de Mn^{+2} por cortiça funcionalizada com fluido ferroso.

Figura 24 - Cinética de adsorção de Manganês.



Fonte. Autoria Própria, 2023.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros do modelo cinético de adsorção de Mn^{+2} por cortiça funcionalizada com fluido ferroso. Com base nos valores do coeficiente de determinação (R^2), o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor a adsorção de Mn^{+2} do que o modelo de pseudo-primeira ordem e difusão intrapartículas. Essas observações indicam que a adsorção de Mn^{+2} é governada predominantemente por adsorção química (ou seja, ligação covalente ou troca de íon/elétron) (ZHOU et al., 2017). Conforme mostrado na Tabela 8, as capacidades de adsorção de equilíbrio (q_e) de Mn^{+2} é 0,083 $mg\ g^{-1}$.

Os resultados cinéticos mostram que os pontos experimentais se ajustam melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pois este, apresenta coeficiente de determinação (R^2) de 0,85 que par curvas não lineares são considerados um bom ajuste com uma velocidade inicial de adsorção de 0,015 $mg\ g^{-1}\ min^{-1}$.

Tabela 8 - Resultados da cinética de adsorção para íons manganês

<i>Pseudo Primeira Ordem</i>			
$k_1(min^{-1}) \pm DP$	$q_e(mg * g^{-1}) \pm DP$	R^2	
0,12341 \pm 0,02871	0,07449 \pm 0,00434	0,83	
<i>Pseudo Segundo Ordem</i>			
$k_2(min^{-1}) \pm DP$	$q_e(mg * g^{-1}) \pm DP$	R^2	$h_0(mg * g^{-1} * min^{-1})$
2,19499 \pm 0,92504	0,08335 \pm 0,00647	0,85	0,015
<i>Difusão Intraparticula</i>			
$k_{\Delta V}(min^{-1}) \pm DP$	C	R^2	
0,00759 \pm 0,00136	0,02477 \pm 0,0069	0,82	

Fonte. Autoria Própria, 2023.

5.11 Isotermas de adsorção

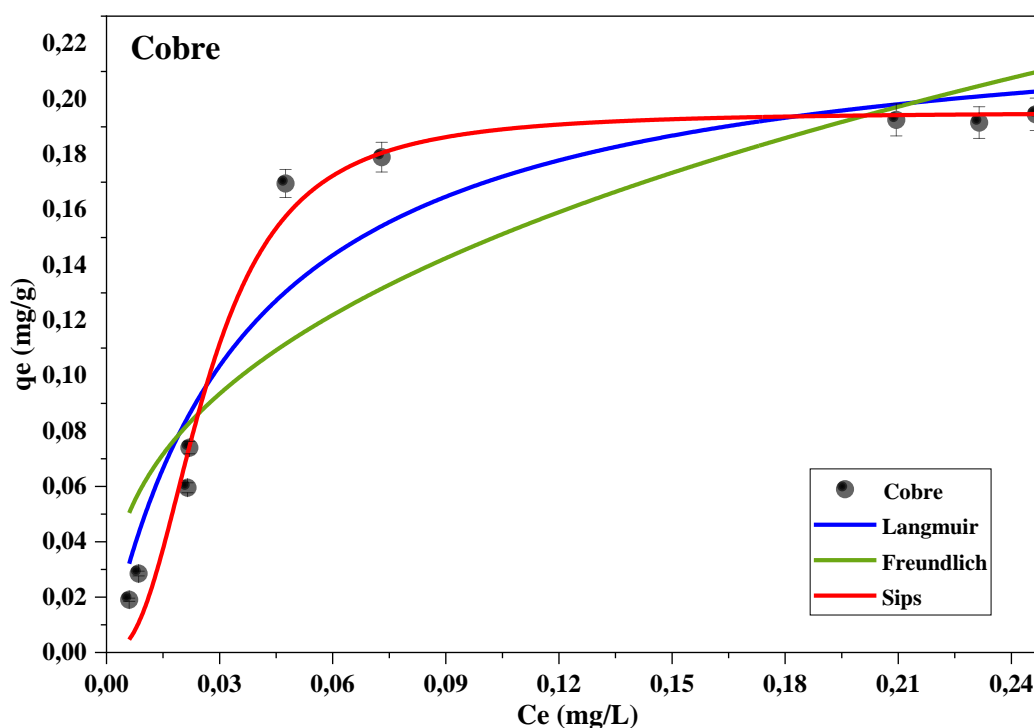
A análise dos dados de equilíbrio para monitorar o processo de adsorção é muito importante para fins da pesquisa. As isotermas de adsorção expressam a relação matemática entre a quantidade de adsorvato e a concentração de equilíbrio de adsorvato que permanece na solução a uma temperatura constante. Dados de adsorção para ampla faixa de concentração de adsorvato são mais convenientemente descritos por isotermas de adsorção.

A Figura 25 representa os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips a relação entre a quantidade de cobre adsorvida no equilíbrio,

sobre a superfície da cortiça funcionalizada com fluido ferroso. Foi observado que a quantidade adsorvida dos íons metálicos na superfície do adsorvente aumenta com a concentração de equilíbrio dos mesmos em solução, levando progressivamente à saturação da superfície do adsorvente em elevadas concentrações.

O formato das isotermas pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. O formato inicial da curva indica que, na medida em que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, torna-se cada vez mais difícil para o adsorvato encontrar um sítio vazio.

Figura 25 - Isoterma de adsorção de Cobre.



Fonte. Autoria Própria, 2023.

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich explica adsorção em superfícies homogêneas e heterogêneas. As isotermas de adsorção de Cu^{+2} em parece ser um processo em monocamada porque os modelos de Langmuir e Sips ajustam melhor que o modelo de

Freundlich. Os coeficientes de determinação mostrados na Figura 25 mostra que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de isoterma de Sips e Langmuir, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0.98 e 0.92 respectivamente. Os modelos de Langmuir e Sips são quase 1, sugerindo que adsorção são processos de adsorção em monocamada.

Os parâmetros ajustados para os modelos de isotermas de equilíbrio para a adsorção de Cu^{+2} estão listados na Tabela 9:

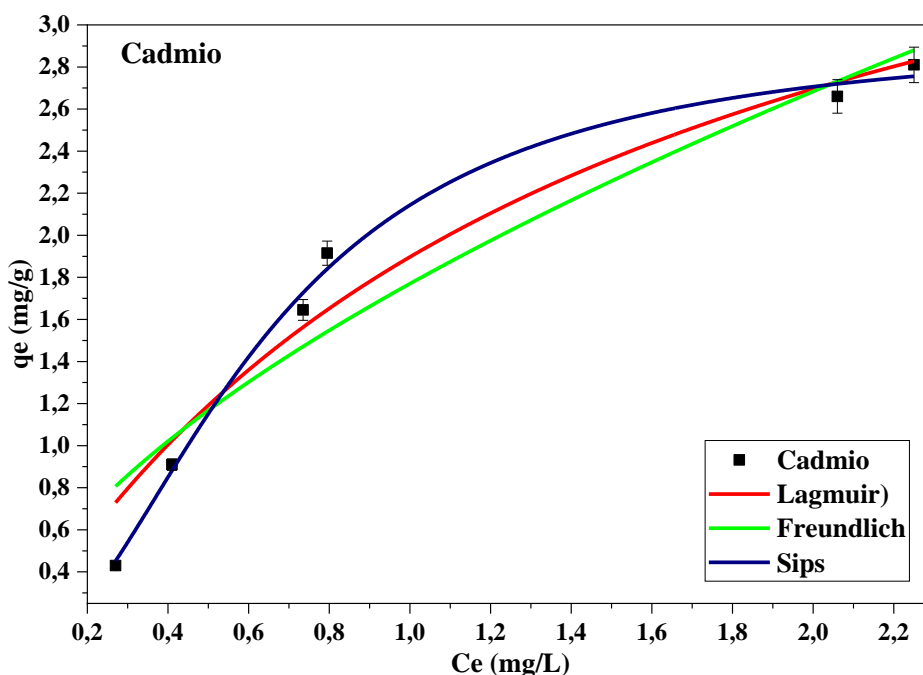
Tabela 9 - Parâmetros da isotermas para a adsorção de Cobre

<i>Langmuir</i>			
$q_{max} (mg * g^{-1})$	$K_L (L * mg^{-1})$	R_L	R^2
$0,23374 \pm 0,02157$	$26,52918 \pm 8,11057$	0,86	0,92373
<i>Freundlich</i>			
$K_F (L * g^{-1})$	$1/n$	R^2	
$0,35903 \pm 0,07071$	$0,3837 \pm 1,6457$	0,81605	
<i>Sips</i>			
$q_{ms} (mg * g^{-1})$	$K_S (L * mg^{-1})$	n_s	R^2
$0,19538 \pm 0,0071$	$37,40152 \pm 2,94866$	$2,48625 \pm 0,4715$	0,98197

Fonte. Autoria Própria, 2023.

Na Tabela 9, encontram-se q_{ms} deu 0.19 mg g^{-1} e K_s de 37.40 L mg^{-1} . A Figura 29 representa os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips a relação entre a quantidade de cádmio adsorvida no equilíbrio, sobre a superfície da cortiça funcionalizada com fluido ferroso.

Figura 26 - Isoterma de adsorção de Cádmiu.



Fonte. Autoria Própria, 2023.

A Figura 26 mostra que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de isoterma de Sips e Langmuir para o cádmio, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,99 e 0,96 respectivamente. Os modelos de Langmuir e Sips são quase 1, sugerindo que a adsorção é um processo de adsorção em monocamada. Os valores de q_{max} e K_L de Langmuir calculados a partir dos gráficos foram: $4,65 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,69 \text{ L mg}^{-1}$. O valor de R_L foi de 0,84 verificou-se que a adsorção de cádmio na cortiça funcionalizada com fluido ferroso é um fenômeno favorável para o experimento a temperatura ambiente.

A capacidade máxima de adsorção de Langmuir é comparada com os dados relatados por outros autores para adsorção de cádmio são por exemplo: carvão ativado modificado com ácido tânico com uma capacidade máxima de $2,46 \text{ mg g}^{-1}$ (UYANIK; UC; AYG, 2006), cinzas volantes de bagaço com $2,00 \text{ mg g}^{-1}$ (GUPTA et al., 2003) e casca de pinheiro com $0,34 \text{ mg g}^{-1}$ (MOHAN et al., 2007). Como se pode verificar, o valor máximo de adsorção de cádmio da cortiça funcionalizada com fluido ferroso é superior aos referidos na literatura. Esta comparação indica o grande potencial da cortiça funcionalizada com fluido

ferroso para a remoção de cádmio. Os parâmetros ajustados para os modelos de isotermas de equilíbrio para a adsorção de Cd^{+2} estão listados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros da isotermas de adsorção de Cádmio

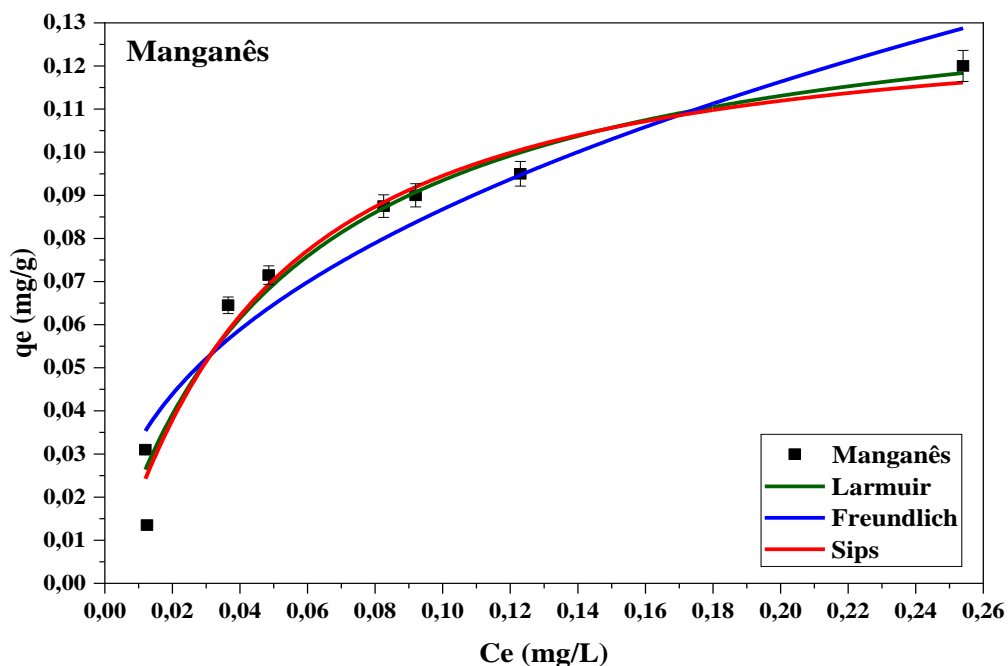
<i>Langmuir</i>			
$q_{max} (mg * g^{-1})$	$K_L (L * mg^{-1})$	R_L	R^2
4,65442 ± 0,79237	0,68787 ± 2,30774	0,84	0,95788
<i>Freundlich</i>			
$K_F (L * g^{-1})$	$1/n$	R^2	
1,76984 ± 0,1329	0,6024 ± 3,4965	0,92405	
<i>Sips</i>			
$q_{ms} (mg * g^{-1})$	$K_S (L * mg^{-1})$	n_s	R^2
2,953 ± 0	1,607595 ± 0	2,05067 ± 0	0,999

Fonte. Autoria Própria, 2023.

Os mecanismos de adsorção de Mn^{+2} pela cortiça funcionalizada com fluido ferroso foram analisados utilizando os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips são na Figura 30.

O modelo de isoterma de Langmuir ajustou-se bem à adsorção de Mn^{+2} (R^2 para Mn = 0.97). Estes resultados implicam que a adsorção em monocamada é responsável pela adsorção de Mn^{+2} pela cortiça funcionalizada com fluido ferroso.

Figura 27 - Isoterma de adsorção de Manganês.



Fonte. Autoria Própria, 2023.

O valor do parâmetro de separação R_L , baseado em $R_L = 1/(1 + K_L C_0)$ do modelo de isoterma de Langmuir, também foi calculado para avaliar a preferência de adsorção de Mn^{+2} . Uma vez que os valores de R_L se situam no intervalo de 0-1 com um valor de 0,81, a adsorção do Mn^{+2} pela cortiça funcionalizada com fluido ferroso parece ser favorável.

Tabela 11 - Parâmetros da isoterma de adsorção de Manganês

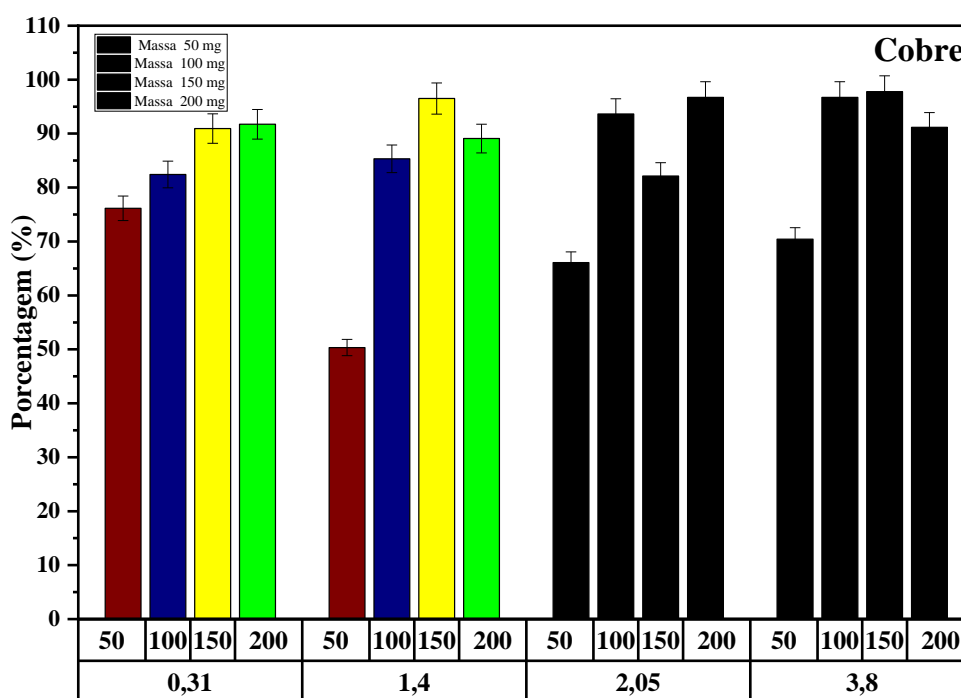
<i>Langmuir</i>			
$q_{max} (mg * g^{-1})$	$K_L (L * mg^{-1})$	R_L	R^2
$0,14311 \pm 0,01112$	$18,82659 \pm 3,89097$	0,81	0,96639
<i>Freundlich</i>			
$K_F (L * g^{-1})$	$1/n$	R^2	
$0,23002 \pm 0,0357$	$0,4237 \pm 2,724$	0,90457	
<i>Sips</i>			
$q_{ms} (mg * g^{-1})$	$K_S (L * mg^{-1})$	n_s	R^2
$0,13219 \pm 0,01781$	$22,45123 \pm 6,7795$	$1,13781 \pm 0,24771$	0,96129

Fonte. Autoria Própria, 2023.

5.12 Estudo de Adsorção em Leito Fixo

A retenção de metais em uma coluna de leito fixo depende, entre outros fatores, da quantidade de sólidos de adsorvente utilizado, ou o que é o mesmo, da altura da coluna. Por esta razão, tem sido analisado o efeito que a quantidade de sólido (altura da coluna) tem no processo de adsorção de Cu, para que foram realizados experimentos com quatro quantidades de adsorvente, equivalente a duas alturas de enchimento, 50 mg (2.2 cm), 100 mg (4.7 cm), 150 mg (7 cm) e 200 mg (7.6 cm). De acordo com os resultados obtido, com as vazões de 0.31, 1.4, 2.05 e 3.8 mL min⁻¹ e uma concentrações iniciais de Cu⁺² foi mantida de 2 mg L⁻¹. Os resultados vão mostrado na Figura 28.

Figura 28 - Porcentagem de adsorção de Cobre.



Fonte. Autoria Própria, 2023.

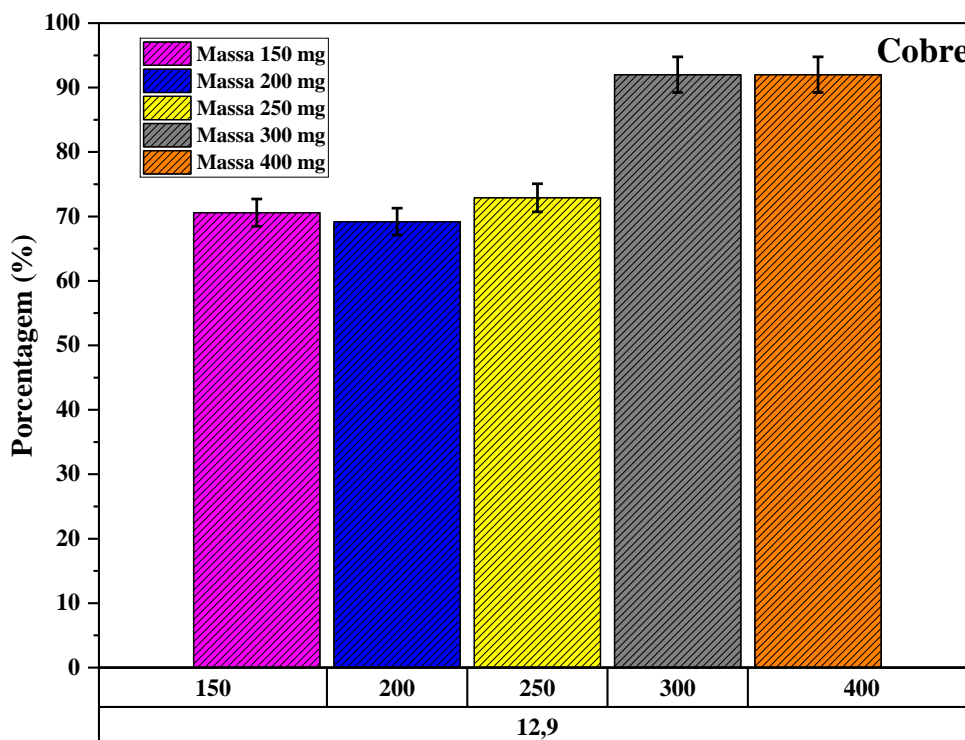
A baixa vazão de 0.31 mL min⁻¹ com massa de 50 mg, permitiu um longo tempo de interação entre o adsorvato e adsorvente com uma porcentagem de 76 %, porem na mesma vazão o aumento de massa e altura da coluna de leito fixo acrescento a porcentagem até 91 %. Além disso os resultados mostram que o

aumento de a vazão os porcentagem são iguais. Observa-se que com o aumento da altura do leito, houve um aumento na porcentagem de adsorção de cobre para as faixas de massas estudadas. Isto deve-se ao fato de que houve um aumento na vazão e a massa do sistema, provocado por um aumento na queda de pressão que é proporcional à altura do leito.

A Figuras 29 mostra a variação da massa da cortiça funcionalizada com fluido ferroso em função da vazão. Para todas as faixas de massa de 150, 200 e 250 mg tiveram, uma porcentagem de 70.69 e 73 %, a concentração permaneceu praticamente constante, porém em níveis diferentes para cada altura do leito.

No caso da faixa de massas de 300 e 400 o comportamento foi similar, sendo que porcentagem atingiram a 92 %.

Figura 29 - Porcentagem de adsorção de cobre na Seringa.

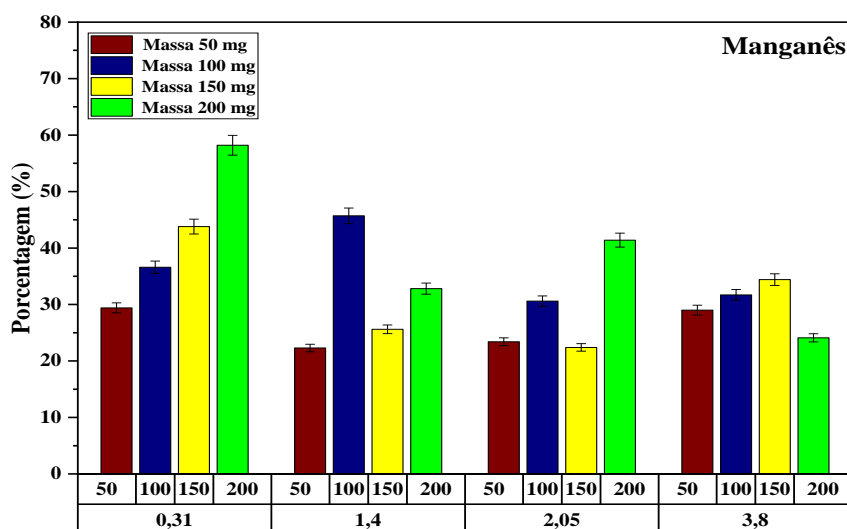


Fonte. Autoria Própria, 2023.

Foram efetuados estudos de adsorção em coluna de leito fixo para a adsorção de Mn^{+2} em cortiça funcionalizada com ferro fluido na Figura 30. O comportamento da coluna de adsorção o efeito da profundidade, massa e vazão do leito da coluna na caudal remoção de Mn^{+2} . A coluna foi empacotada com 50, 100, 150 e 200 mg de cortiça funcionalizada com fluido ferroso com uma profundidade de leito de 2.2, 4.7, 7 e 7.6 cm, respectivamente. A coluna foi carregada com Mn^{+2} em modo de fluxo descendente por bomba peristáltica com vazão volumétrica taxa de 0.31, 1.4, 2.05 e 3.8 mL min⁻¹ usando 2 mg L⁻¹ como concentração de alimentação do metal. Coluna foi operado continuamente contendo amostra.

Pode-se observar que a vazão de 0.31 mL min⁻¹ os porcentagem de adsorção mudam significativamente com a profundidade do leito e a massa de adsorvente. É óbvio que uma camada com maior profundidade tem mais adsorvente disponível para ligação de metal, e um leito mais raso tem menos sítios de ligação; portanto, mais líquido poderia ser tratado em uma profundidade maior e menos líquido em uma profundidade mais rasa, e o tempo de penetração é maior em profundidades maiores em comparação com profundidades menores (MUHAMAD; DOAN; LOHI, 2010). Esse é porque as camadas inferiores estão saturadas antes das camadas superiores (VINODHINI; DAS, 2010).

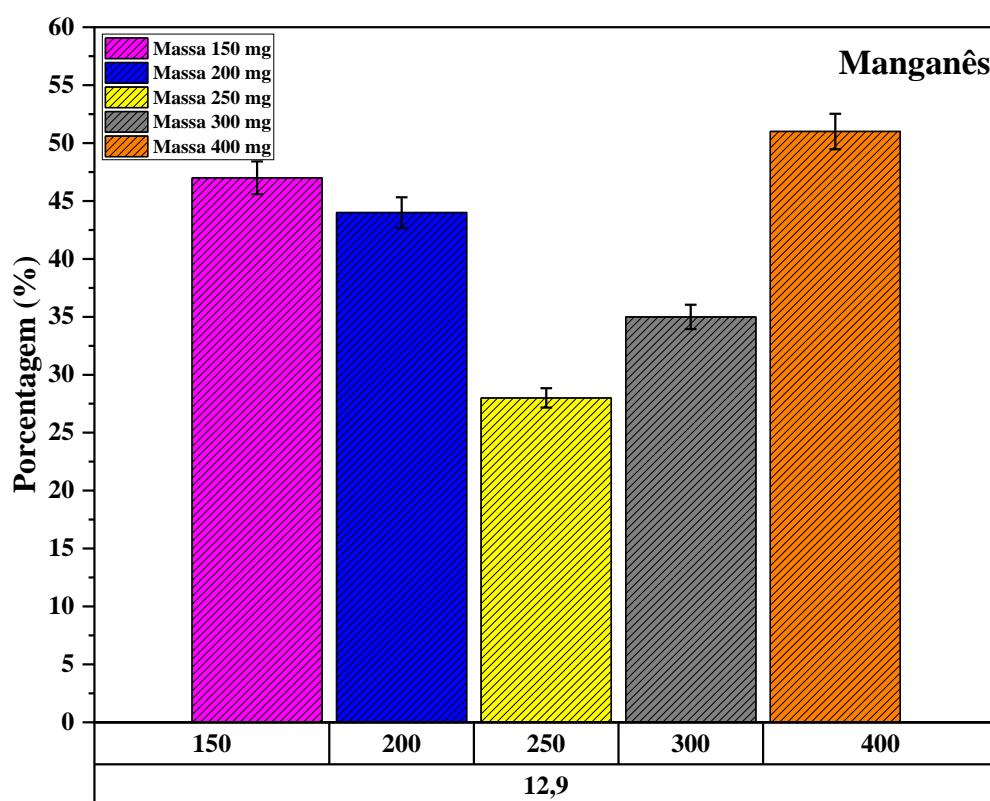
Figura 30 - Porcentagem de adsorção de Manganês.



Fonte. Autoria Própria, 2023.

Na Figura 31. representa que aumentando a altura da cama, as porcentagens de adsorção de manganês tiveram uma pequena diferença em ambos os experimentos 150 e 200 mg. Além disso, a porcentagem de remoção de 250 e 300 mg desceram. Esses resultados indicam que, ao adicionar o adsorvente o parâmetro altura e massa do leito não tem efeito significativo na porcentagem de remoção de manganês. Ao aumentar a massa da coluna de 400 mg, os resultados obtidos na vazão de 12.9 mL min^{-1} dando uma porcentagem de 51% na massa de 400 mg com uma altura de leito de 1.9 cm.

Figura 31 - Porcentagem de adsorção de Manganês na seringa.

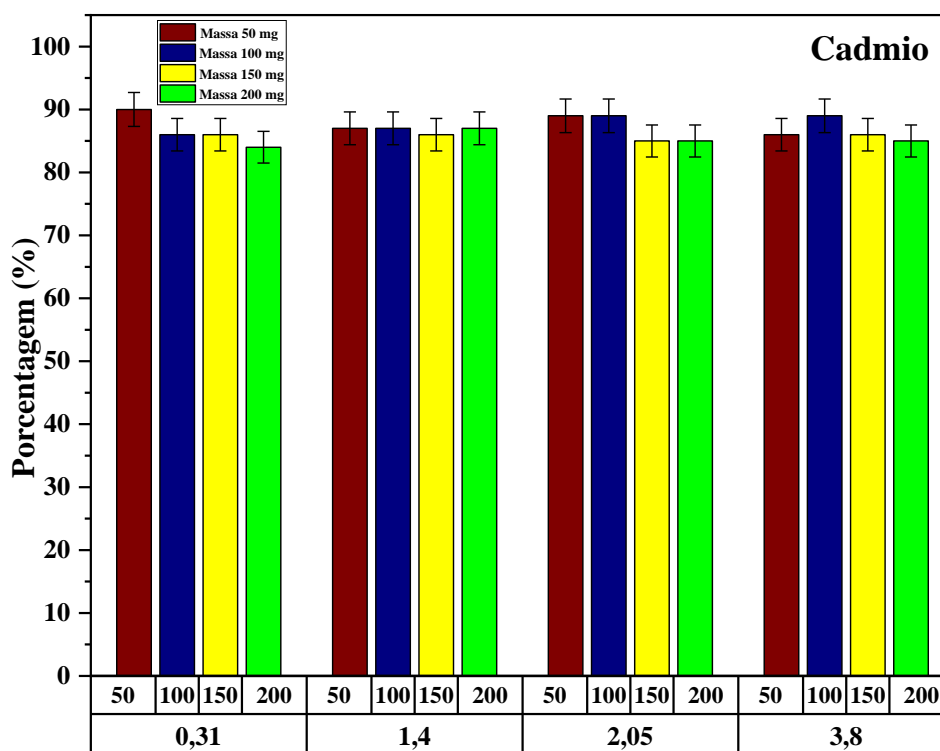


Fonte. Autoria Própria, 2023.

Os resultados obtidos na remoção de íon cádmio em colunas de leito fixo com as vazões volumétricas diferentes foram as seguintes na Figura 32. A baixa vazão de 0.31 mL min^{-1} com massa de 50 mg, permitiu um curto tempo de interação entre o adsorvato e adsorvente com uma porcentagem de 90 %. Um dos

fatores importantes no controle da remoção de cádmio foi a dosagem do material adsorvente. O máximo Cd^{+2} adsorvido foi observado na vazão de 0.31 mL min^{-1} sugerindo um bom parâmetro e a massa necessária para conseguir a adsorção do íon cádmio em uma coluna de leito fixo, em comparação com outras vazões que oferecem eficiências menores com aumento de massa do que o Cd^{+2} é uma desvantagem no processo de adsorção. A diferença no Cd^{+2} adsorvido na superfície do adsorvente foi mais proeminente quando a vazão foi menor, assim como o adsorvente adicionado à água contaminada com Cd^{+2} .

Figura 32 - Porcentagem de adsorção de cobre.



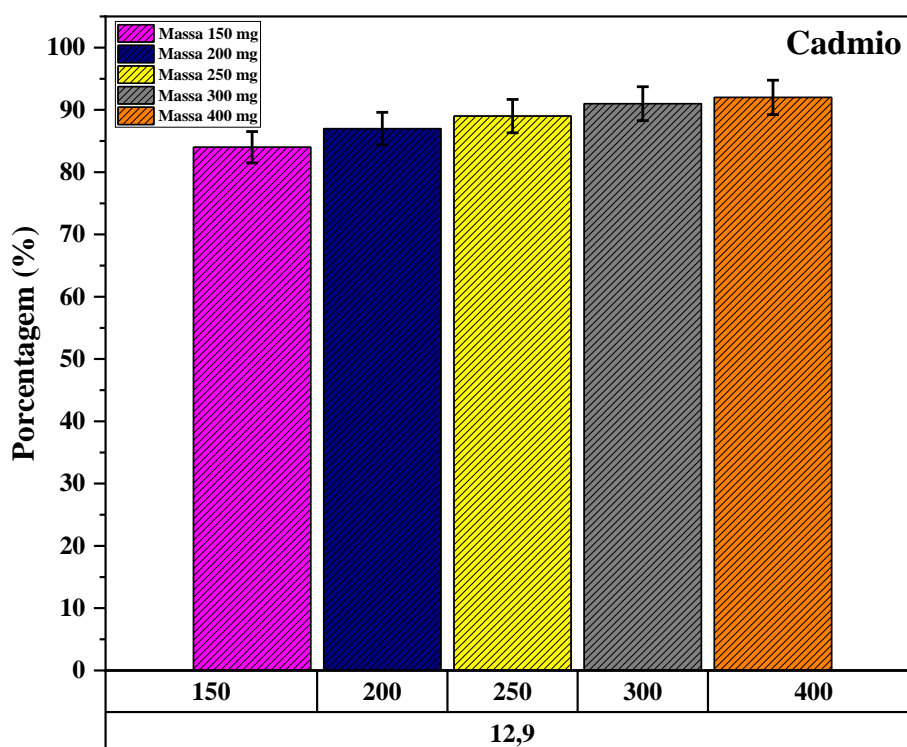
Fonte. Autoria Própria, 2023.

Na Figura 33 os resultados mostraram que a diferença das massas na eficiência da adsorção de Cd^{+2} permanece a mesma com vazão de 12.9 mL min^{-1} da solução. Mas a massa de 400 mg teve melhor desempenho para adsorção de Cd^{+2} . Esse aumento na eficiência de adsorção em maior massa pode ser atribuído

à abundância de íons H^+ , pois eles resultam em forte competição com o Cd^{+2} pelos sítios de adsorção do adsorvente.

No entanto, a capacidade de adsorção melhorou com o aumento da massa devido ao aumento das cargas negativas nos adsorventes resultantes da desprotonação dos grupos funcionais carboxílicos e hidroxila.

Figura 33 - Porcentagem de adsorção de cobre na seringa.



Fonte. Autoria Própria, 2023.

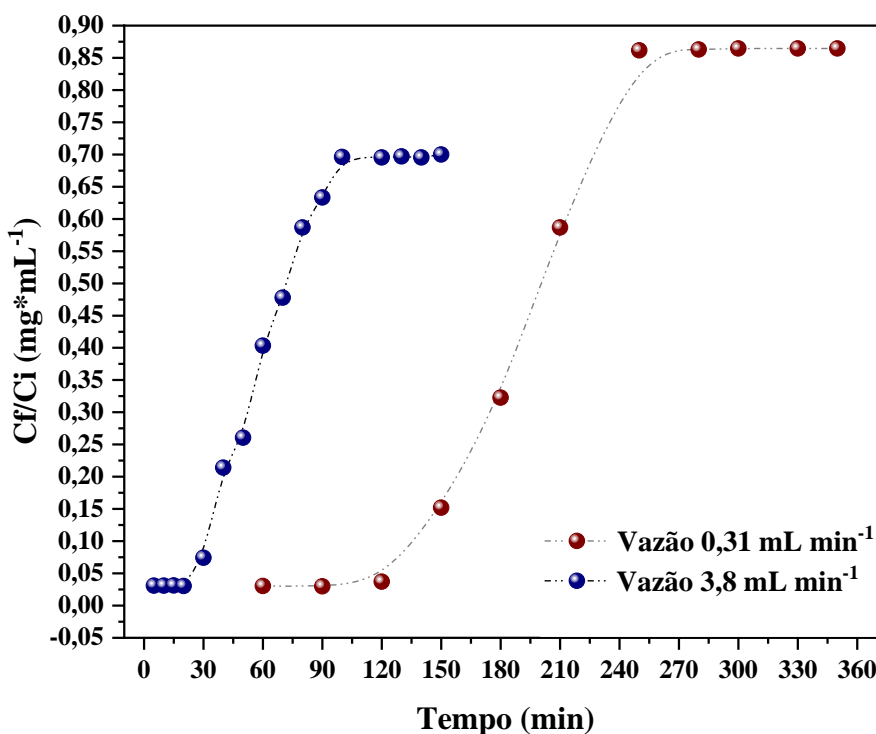
5.12.1 Curvas de ruptura da vazão na coluna de leito fixo

Os efeitos da vazão foram investigados realizando os experimentos em coluna de leito fixo para a adsorção de Cu^{+2} utilizando cortiça funcionalizada com fluido ferroso como adsorvente, com tamanho de partícula de 0.841 mm, 50 mg de massa de adsorvente e vazão de alimentação em 0.31 e 3.8 $mL\ min^{-1}$. As outras condições experimentais foram mantidas constantes como altura do leito (H)= 22 mm e $C_0 = 2\ mg\ L^{-1}$. Assim é possível perceber o efeito da taxa de vazão nas curvas de avanço da Figura 34, são apresentados os resultados para as curvas de avanço para a adsorção de cobre.

Pode-se observar que em vazão de 3.8 mL min^{-1} a curva assemelha-se a um degrau e a curva tende a suavizar à medida que a vazão de alimentação diminui. Por consequência, a eficiência de adsorção é maior em menor vazão, pelo fato de que, a uma vazão mais baixa, o tempo de contato do adsorvato dentro do leito é maior e, portanto, o adsorvente ganha mais tempo para se ligar ao metal.

Os resultados dos cálculos de performance do leito, conforme apresentado anteriormente, estão compilados na Tabela 12. É possível perceber que a mudança no gradiente de concentração afeta a taxa de saturação do adsorvente.

Figura 34 - Curvas de ruptura com diferentes vazões.



Fonte: Autoria Própria, 2023.

O tempo da saturação ocorreu aos 100 e 280 min quando as taxas de fluxo foram de 0.31 e 3.8 mL min^{-1} e o respectivo tempo de permanência foi de 70 e 6 minutos respectivamente. Com maior tempo de permanência em vazão de

0,31 mL min⁻¹, os íons Cu⁺² tiveram mais tempo para contato com o adsorvente, o que resultou em maior remoção dos íons Cu⁺² na coluna de leito fixo. Segundo (KO; PORTER; MCKAY, 2001), o movimento do adsorvato da solução para a região que circunda o adsorvente provoca o desenvolvimento de um gradiente de concentração nesta interface, que permite que o adsorvato atravesse o filme e seja adsorvido.

Um aumento na velocidade da solução reduz a adesão do adsorvato ao adsorvente e conseqüentemente reduz a eficiência do processo (KUNDU; GUPTA, 2007). Os valores de desempenho do leito (%) obtidos para vazões iguais a 0.31 e 3.8 mL min⁻¹ foram semelhantes. No entanto, os valores de (%) obtidos para a vazão mais alta foram de 90%. Este resultado pode ser explicado pela pequena quantidade de poluente adsorvida no leito (W) para atingir a saturação do leito.

Os parâmetros de avaliação da performance da coluna estão calculados na Tabela 12 e mostrarem T_{sat}, T_{rup} e TRV. Além disso quando q_v aumenta, o TRV é reduzido, o que causa um efeito positivo na eficiência da transferência de massa e, portanto, resulta uma redução no T_{sat}.

Tabela 12 - Resultados da Curva da ruptura.

Q (mL min⁻¹)	TRV (min)	q_v (mg g⁻¹)	M (g)	T_{rup} (min)	T_{sat} (min)
0,31	70	3,55	0,05	120	280
3,8	6	5,23	0,05	20	100

Fonte: Autoria Própria, 2023.

5.12.1 Modelo de Clark

Na Tabela 13 são apresentados os resultados para as curvas de avanço para a adsorção de cobre em duas vazões. Pode-se observar que em vazões maiores a curva assemelha-se a um degrau e a curva tende a suavizar à medida que a vazão de alimentação diminui.

Por conseqüência, a eficiência de adsorção é maior em menor vazão, pelo fato de que, a uma vazão mais baixa, o tempo de contato do adsorvato

dentro do leito é maior e, portanto, o adsorvente ganha mais tempo para se ligar ao metal com eficiência. Ou seja, se o tempo de residência do soluto na coluna não for suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja atingido na vazão determinada, o adsorvato sai da coluna antes que ocorra o equilíbrio.

O estudo das isotermas mostrou que o modelo de Freundlich pode ser valido para a adsorção de cobre em cortiça funcionalizada com fluido ferroso. As constantes deste modelo, estão apresentadas na Tabela 13, foi utilizada no modelo de Clark para determinar o coeficiente de transferência de massa (r) e o parâmetro A deste modelo. Estes parâmetros foram obtidos através de uma regressão não linear e seus valores estão dispostos na Tabela 20 os valores do parâmetro A diminuem com o aumento da vazão. O coeficiente de transferência de massa (r) aumenta de 0.043 a 0.068 min^{-1} com o aumento da vazão. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0.99 para as dois vazões.

Tabela 13 - Resultados de Modelo de Clark.

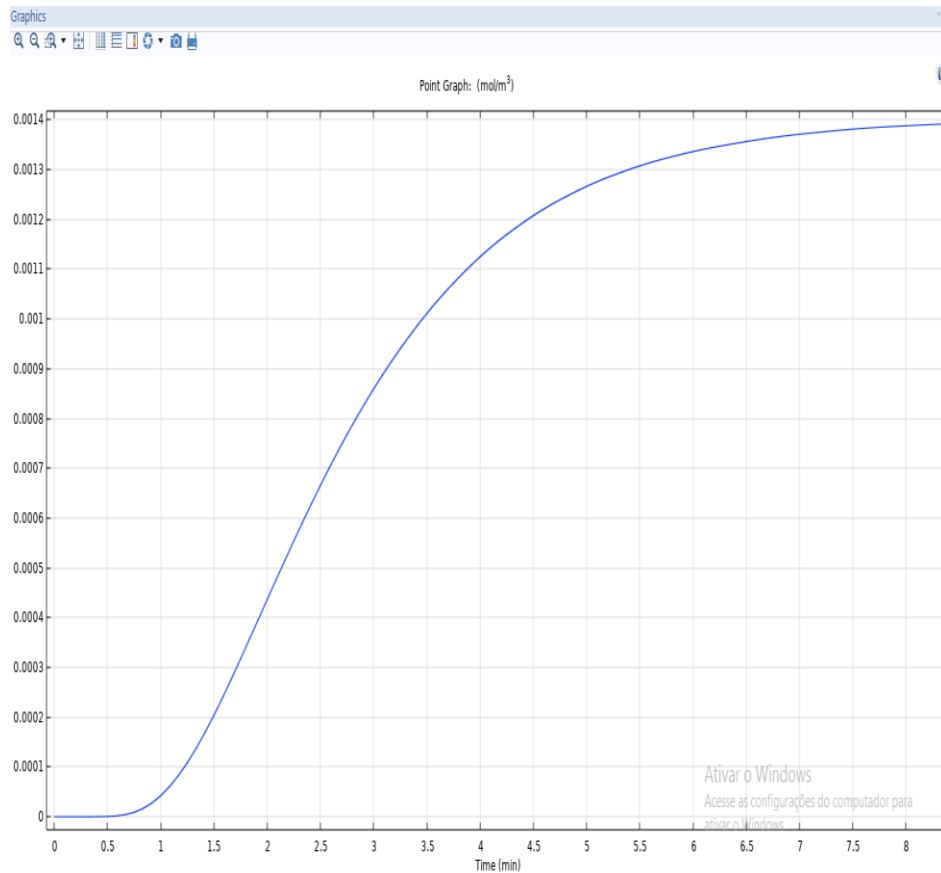
Q (ml min^{-1})	M (g)	D (mm)	Co (mg L^{-1})	Z (cm)	A	r (min^{-1})	R²
0.31	0.05	5	2	2.2	3494.4	0.043	0.99667
3.8	0.05	5	2	2.2	48.0	0.068	0.99613

Fonte: Autoria Própria, 2023.

5.13 Simulação de adsorção

A Figura 35 correspondentes ao teste, é tem que o tempo de ruptura de 1 minuto o obtido na simulação e que a partir deste ponto a primeira camada das moléculas de Cu^{+2} na superfície do adsorvente, uma vez formou esta monocamada, as outras moléculas começam a aderem sobre os já adsorvidos e na Figura 35 é representado pelas camadas que se forma, porém notou-se que o curva de saturação não deve acabar saturando em $0.0014 \text{ mol m}^{-3}$, mas sim até sua concentração inicial.

Figura 35 - Curva de saturação para remoção de Cu.

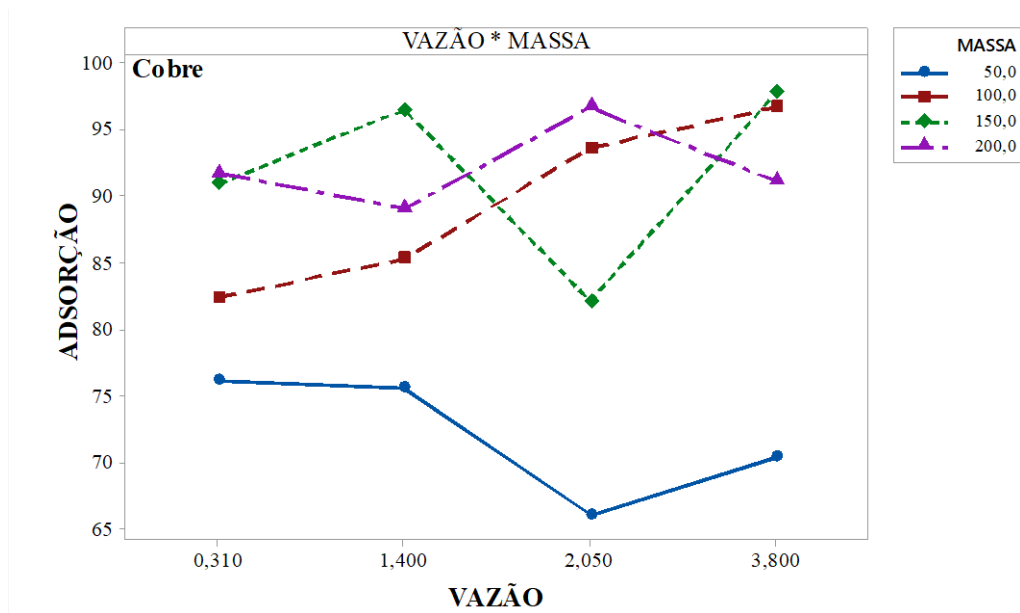


Fonte. Comsol Multiphysic 3.5

5.14 Testes experimentais

A Figura 36 mostra a adsorção em função da vazão, o comportamento da adsorção de Cu^{+2} na superfície da cortiça funcionalizada com fluido ferroso foi obtido, a uma vazão de 0.31 mg L^{-1} , as duas massas de 150 e 200 mg apresentaram a mesma porcentagem de adsorção, conclui-se que a massa não é importante na adsorção, sua influência na vazão. Por outro lado, a taxa de fluxo de 3.8 mg L^{-1} apresentou uma adsorção de mais de 95%, o que significa que apresenta um melhor resultado de adsorção com uma massa de 100 mg.

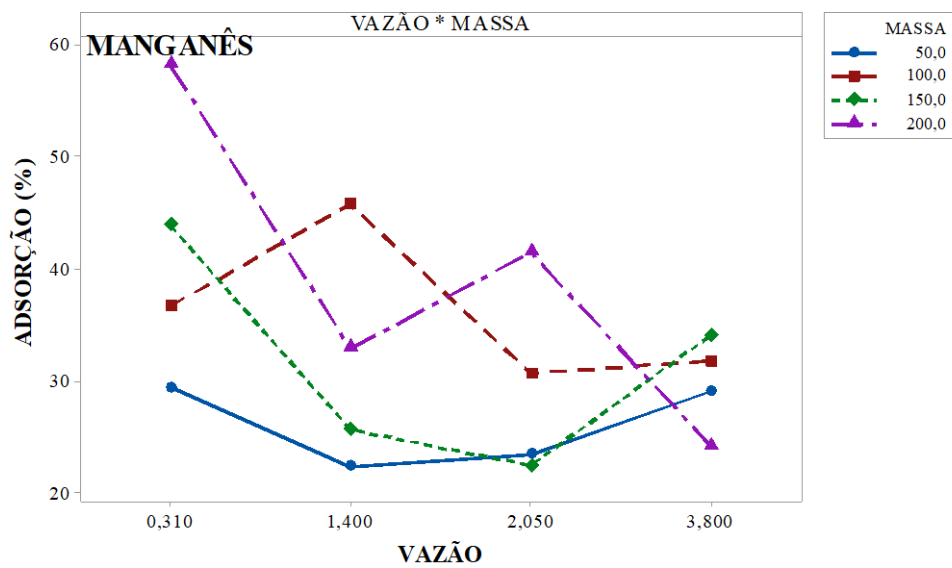
Figura 36 - Interação das variáveis para adsorção de Cu.



Fonte. Minitab18

A Figura 37 apresentou a adsorção em função da vazão, o comportamento da adsorção de Mn^{+2} na superfície da cortiça funcionalizada com fluido ferroso foi obtido, a uma taxa de fluxo de 0.31 mg L^{-1} , com massa de 200 mg apresentaram a porcentagem de adsorção de 59%, conclui-se que a massa é importante na adsorção, sua influência na vazão.

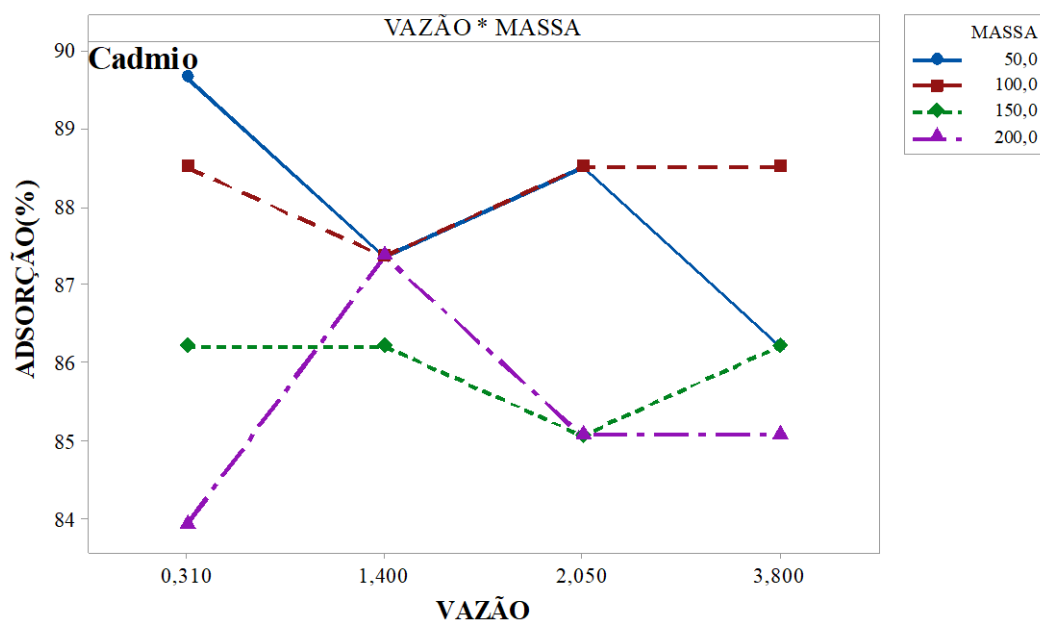
Figura 37 - Interação das variáveis para adsorção de Mn.



Fonte. Minitab18

A Figura 37 apresentou a adsorção em função da vazão, o comportamento da adsorção de Cd^{+2} na superfície da cortiça funcionalizada com fluido ferroso foi obtido, a uma taxa de fluxo de 0.31 mg L^{-1} , com uma massa de 50 mg apresentaram a porcentagem maior do que 3.8 mg L^{-1} , conclui-se que a massa não é importante na adsorção, sua influência na vazão.

Figura 38 - Interação das variáveis para adsorção de Cd.



Fonte. Minitab18

6.0 CONCLUSÃO

A utilização das peneiras para análise da granulometria e diâmetro da cortiça facilitou o processo de adsorção a respeito da eficiência dos íons metálicos. A granulometria de cortiça teve um diâmetro efetivo de 0.71 mm considera-se uma cortiça uniforme. O valor da porosidade da cortiça funcionalizada com fluido ferroso de 12.4 e o valor de pH no ponto de carga zero foi de 4.6 par cortiça funcionalizada com fluido ferroso.

A caracterização do adsorvente identificou as possíveis mudanças na estrutura da cortiça funcionalizada com ferro fluido, através da identificação de grupos funcionais presentes. A análise elementar através de EDX confirmou que a impregnação do fluido na superfície do adsorvente foi eficaz, aumentando a porcentagem de ferro. Através dos estudos de adsorção, foi possível observar que

o adsorvente apresentou resultados promissores no processo de adsorção de íons Cu^{+2} , Cd^{+2} e Mn^{+2} , como bom potencial de adsorção a pH 6.

Os modelos cinéticos de adsorção de cobre, cádmio e manganês em cortiça funcionalizada com fluido ferroso, confirmam uma melhor aplicabilidade da equação de taxa de pseudo segunda ordem, conforme demonstrado pelo coeficiente de determinação.

Os resultados relativos às isotermas de adsorção de Cu^{+2} , Cd^{+2} e Mn^{+2} mostraram que os dados de equilíbrio se ajustam muito bem ao modelo de Langmuir. Se obteve uma capacidade máxima de adsorção de 5.23 mg de cobre por grama de adsorvente e uma eficiência de 90% com um tempo de saturação de 100 minutos, bajo as seguintes condições: concentração inicial de 2 mg L^{-1} , tamanho de partícula, 0.841 mm, uma vazão de 3.8 mL min^{-1} e massa do adsorvente igual a 50 mg.

7.0 RECOMENDAÇÕES

- Melhorar o sistema de tratamento de fluxo contínuo com a implementação de outra coluna de adsorção para o íon manganês e aumentar sua eficiência de adsorção.
- Realizar testes experimentais em coluna de leito fixo em multicomponentes que permitam melhorar a dinâmica de adsorção com os três íons metálicos usando cortiça funcionalizada como adsorvente.

8.0 REFERENCIAS

ABENOJAR, J. et al. **Coating cork particles with iron oxide: effect on magnetic properties.** Wood Science and Technology, v. 54, n. 4, p. 869–889, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00226-020-01191-4>>.

AMORIM, G. D. A. M. S. **Avaliação comparativa do ciclo de vida da rolha de Cortiça natural e de uma técnica produzidas na empresa cork supply portugal.** 2019. UNIVERSIDADE DO PORTO, 2019.

APPEL, C. et al. **Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility.** Geoderma, v. 113, n. 1–2, p. 77–93, 2003.

BENGUELLA, B.; BENAÏSSA, H. **Cadmium removal from aqueous solutions by chitin : kinetic and equilibrium studies.** v. 36, p. 2463–2474, 2002.

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review.** Chemical Engineering Journal, v. 157, n. 2–3, p. 277–296, 2010.

CABARROCA CONTRERAS, Y. **Trabajo De Diploma.** Cenida.Una.Edu.Ni, p. 68, 2017.

CALERO, M. et al. **Evaluación de la biosorción de cobre con cáscara de almendra.** Afinidad, v. 68, n. 554, p. 274–284, 2011.

CÁRDENAS, S.; ORTEGA, J. **Modelamiento y simulación de una columna de adsorción de lecho fijo para la remoción de Cr (VI) de soluciones acuosas utilizando aserrín como adsorbente.** p. 213, 2015. Disponível em: <<http://repositorio.unsa.edu.pe/bitstream/handle/UNSA/4003/IQorrejc085.pdf?se>

quence=1&isAllowed=y>.

CARLOS, F. et al. **Composição Química E Morfológica Da Cortiça in Natura No Processo De Adsorção**. Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2018.

CARROTT, P. J. M.; CARROTT, M. M. L. R. **Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork**. v. 44, p. 2422–2429, 2006.

CASTELLÓ TORRE, L. **Diseño de un sistema de adsorción para la eliminación de colorantes presentes en disolución acuosa**. Universidad politecnica de valencia, p. 65, 2017.

CHUBAR, N.; CARVALHO, J. R.; CORREIA, M. J. N. **Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II)**. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 230, n. 1–3, p. 57–65, 2003.

CHUBAR, N.; CARVALHO, J. R.; NEIVA, M. J. **Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni (II)**. v. 230, p. 57–65, 2004.

DA SILVA, E. A. **Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em colunas de leito fixo pela alga marinha Sargassum sp.** p. 186, 2001.

DEL, E. et al. **Teores elevados de metais potencialmente tóxicos em amostras de fertilizantes**. Forum ambiental de alta paulista, v. 9, p. 19–35, 2012.

DONG, Y. et al. **Combined treatment for conversion of fast-growing poplar wood to magnetic wood with high dimensional stability**. Wood Science and Technology, v. 50, n. 3, p. 503–517, 2016.

F. MANZINI, F.; BATISTA DE SÁ, K. ALMEIDA PLICAS, L. **Metais Pesados: Fonte E Ação Toxicológica**. Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista, v. 6, n. 12, p. 800–815, 2010.

FERNANADES, V. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretroides em águas**. p. 224, 2005.

FRANCISCHETTI, J. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorativa**. 2004. 2004.

GIROD, M. et al. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials How temperature determines formation of maghemite nanoparticles**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, p. 1–5, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.057>>.

GUPLA, R. **Microbial biomass : An economical alternative for removal of heavy metals from waste water**. v. 41, n. September, p. 945–966, 2003.

GUPTA, V. K. et al. **Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash — a sugar industry waste**. v. 37, p. 4038–4044, 2003.

HERNÁNDEZ, N. S. P. M. N. I. V. **Propuesta de diseno de un sistemo de remocion de plomo en agus, a nivel laboratorio, utilizando estopa de coco (Cocos nucifera) como medio adsorbente**. 2019.

HUI, B.; LI, J.; WANG, L. **Electromagnetic shielding wood-based composite from electroless plating corrosion-resistant Ni-Cu-P coatings on Fraxinus mandshurica veneer**. Wood Science and Technology, v. 48, n. 5, p. 961–979, 2014.

ISERN ROSELLÓ, R.; MARTÍNEZ PLANAS, M. del M. **Estudio**

experimental de la movilidad de metales pesados en sedimentos de la Cuenca del Jequetepeque, Perú. p. 2, 2011. Disponível em: <<http://upcommons.upc.edu/handle/2099.1/12248?locale-attribute=es>>.

J. ALEXANDER BERROCAL, R. M. R. Síntesis de madera magnética a base de nano partículas de hierro en especies forestales provenientes de plantaciones de rápido crecimiento en Costa Rica. 2023. 1–77 f. 2023.

JEHLI, J.; WEISHAUPTOV, Z. Multi-component adsorption of Ag (I), Cd (II) and Cu (II) by natural carbonaceous materials. v. 38, p. 2178–2184, 2004.

JUSSARA. Desenvolvimento de um metodo de microextração em fase solida dispersa assistida por ar e ultrassom para adsorção de Cd +2 utilizando po de cafe magnetizado como adsorvente. . [S.l: s.n.]. , 2021

KACZYNSKI, P. et al. High-energy impact testing of agglomerated cork at extremely low and high temperatures. International Journal of Impact Engineering, v. 126, n. December 2018, p. 109–116, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2018.12.001>>.

KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent : adsorption of Cd (II) from aqueous solution. v. 7, p. 471–478, 2003.

KAVITHA, E. et al. Research Journal of Pharmaceutical , Biological and Chemical Sciences Size Enhanced Ultrafiltration : A Novel Hybrid Membrane Process for the Removal and Recovery of Heavy Metal Contaminants . Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences, v. 8, n. 191, p. 191–200, 2017.

KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. v. 34, n. 3, 2000.

KIBAMI, D. **Kinetics and adsorption studies of lead (II) onto activated carbon using low cost adsorbents.** v. 20, n. 2, p. 381–388, 2018.

KIELMEYERA, D. et al. **Chemical analysis of cork of trees *Kielmeyera coriacea* Mart .** v. 8, n. 1, p. 1–9, 2017.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. **Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char.** Water Research, v. 35, n. 16, p. 3876–3886, 2001.

KRIKA, F.; AZZOUZ, N.; NCIBI, M. C. **Adsorptive removal of cadmium from aqueous solution by cork biomass: Equilibrium, dynamic and thermodynamic studies.** Arabian Journal of Chemistry, v. 9, p. S1077–S1083, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.013>>.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. **As(III) removal from aqueous medium in fixed bed using iron oxide-coated cement (IOCC): Experimental and modeling studies.** Chemical Engineering Journal, v. 129, n. 1–3, p. 123–131, 2007.

LAZARINI, J. P.; ALVES, L. G.; VIANA, B. **Estudo sobre o potencial da cortiça reutilizada na adsorção do corante azul de metileno.** p. 1–14, 2016.

LEYVA RAMOS, R. **Difusión Intraparticular de Metales Pesados durante la Adsorción sobre Carbón Activado.** Difusión de Metales pesados, n. October, p. 95–112, 2017.

LOU, Z. et al. **Synthesis of magnetic wood fiber board and corresponding**

multi-layer magnetic composite board, with electromagnetic wave absorbing properties. *Nanomaterials*, v. 8, n. 6, 2018.

LOUKIDOU, M. X.; ZOUBOULIS, A. I. **Comparison of two biological treatment processes using attached- growth biomass for sanitary land ® II leachate treatment.** v. 111, p. 273–281, 2001.

MADEIRA, V. S. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de ions ferro em aguas naturais.** 2003. 1–89 f. 2003.

MALAVOLTA EURIPEDES, FERREIRA MILTON, LAVRES JOSE, M. M. **Micronutrientes e metais pesados essencialidade e toxidez.** . Brasilia, DF: [s.n.], 2006

MARSAL, A. et al. **Adsorption isotherm , thermodynamic and kinetics studies of polyphenols onto tannery shavings.** *Chemical Engineering Journal*, v. 183, p. 21–29, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.012>>.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Saúde Brasil 2017: Uma análise da situação de saúde e os desafios para o alcance dos objetivos de desenvolvimento sustentável.** [S.l: s.n.], 2018.

MOHAN, D. et al. **Sorption of arsenic , cadmium , and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production.** v. 310, p. 57–73, 2007.

MOKA, S. et al. **Modelo de gestion estrategica de costos para la empresa fertilizantes boyaca ltda.** *Construction and Building Materials*, v. 4, n. 1, p. 1–8, 2015. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17289255>%0A<http://dx.doi.org/10.10>

16/j.jclepro.2011.10.008%0Ahttp://www.uwaba.or.tz/National_Road_Safety_Policy_September_2009.pdf%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.03.010%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.20>.

MONTERO, I. et al. **Analysis of pelletizing of granulometric separation powder from cork industries.** *Materials*, v. 6, n. 9, p. 6686–6700, 2014.

MOTA, D. et al. **Lead bioremoval by cork residues as biosorbent.** *ECOWOOD 2006 - 2nd International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products*, n. 1, p. 251–264, 2006.

MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. **Batch and continuous fixed-bed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺.** *Chemical Engineering Journal*, v. 158, n. 3, p. 369–377, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.042>>.

NASCIMENTO, C. M. **Compósito de gesso reforçado com fibra de coco e cortiça triturada.** p. 93, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/26938>>.

OLIVEIRA, J. D. A. N. **Micro extração em fase sólida dispersiva utilizando hemtita como adsorvente para determinação de cromo em etanol combutível.** 2019. UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS, 2019.

OLIVEIRA, L. C. A. et al. **Magnetic Particle Technology: A Simple Preparation of Magnetic Composites for the Adsorption of Water Contaminants.** *Journal of Chemical Education*, v. 81, n. 2, p. 248–250, 2004.

OLIVEIRA, S. P. et al. **Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio (Evaluation of the capacity of adsorption of methylene**

blue die in aqueous. v. 59, p. 338–344, 2013.

PAGNANELLI, F. et al. **Heavy metal removal by olive pomace : biosorbent characterisation and equilibrium modelling.** v. 58, p. 4709–4717, 2003.

PAIVA TAVARES OLIVEIRA, V. C. **Caracterização Da Porosidade Da Superfície De Rolhas De Cortiça Natural.** p. 18, 2010. Disponível em: <<https://www.repository.utl.pt/handle/10400.5/15171>>.

PAREKH, H.; PATEL, V.; PATEL, K. P. **Removal of lead (Pb) ions from aqueous solution using dried biomass of brown algae , Sargassum.** International Journal of Multidisciplinary Research and Development, n. July, 2016.

PASCALICCHIO, Á. E. **Contaminação por Metais Pesados.** v. 8, p. 132, 2002.

PEREIRA, H. **The Rationale behind Cork Properties: A Review of Structure and Chemistry.** BioResources, v. 10, n. 2005, p. 1–23, 2015.

PERFORMANCE, S. et al. **Sorption performance of quercus cerris cork with polycyclic aromatic hydrocarbons and toxicity testing.** v. 6, n. Olivella 2006, p. 3363–3375, 2011.

PINTOR, A. M. A. et al. **Textural and Surface Characterization of Cork-Based Sorbents for the Removal of Oil from Water.** 2013.

PINTOR, A. M. A. et al. **Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review.** Water Research, v. 46, n. 10, p. 3152–3166, 2012.

POOLADI, A.; BAZARGAN-LARI, R. **Simultaneous removal of copper and zinc ions by Chitosan/Hydroxyapatite/nano- Magnetite composite.** Journal of

Materials Research and Technology, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.057>>.

PULLAR, R. C. et al. **Magnetic wood-based biomorphic Sr₃Co₂Fe₂₄O₄₁ Z-type hexaferrite ecoceramics made from cork templates.** Materials and Design, v. 82, p. 297–303, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.03.047>>.

RAJPUT, S.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. **Magnetic magnetite (Fe₃O₄) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb²⁺) and chromium (Cr⁶⁺) removal from water.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 468, p. 334–346, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.008>>.

RAO, R. A. K.; KHAN, M. A. **Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetics, thermodynamics and environmental effects.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 332, n. 2–3, p. 121–128, 2009.

RIBEIRO BATISTEL, N. **Estudo de adsorção de cr(VI) em coluna de leito fixo utilizando rejeito de carvão de beneficiamento de moatize.** 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

RÍOS, J. V.; ORTEGA, G. C. **Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada Prediction of breakthrough curves for the removal of lead (II) in aqueous solution onto.** n. Ii, p. 141–158, 2013.

SAFINEJAD, A. et al. **Synthesis and characterization of a new magnetic bio-adsorbent using walnut shell powder and its application in ultrasonic assisted removal of lead.** Biochemical Pharmacology, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.027>>.

SAWISAI, R. et al. **Simple continuous flow synthesis of linoleic and palmitic acid-coated magnetite nanoparticles.** *Surfaces and Interfaces*, p. 100344, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.100344>>.

SEOLATTO, A. A. **Dessorção de metais da alga marinha sargassum filipendula.** 2005. Universidade estadual de maringá, 2005.

SILVA, D. et al. **Biossorção De Metais Pesados: Uma Revisão Biosorption Heavy Metals: a Review.** *Revista saude e ciencia*, v. 3, n. 3, p. 137–149, 2014.

SILVA, W. R. **Desenvolvimento de procedimento analítico de pre-concentração de Cr (III) em fase solida empregando ponteiras descartaveis em matrizes aquosas.** 2019. 1–86 f. UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA, 2019.

SIRLEI JAIANA KLEINUBING. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em culuna de leito fixo.** 2006. 104–116 f. Universidade estadual de campinas- UNICAMP, 2006.

SOGUT, E. G.; CALISKAN, N. **Isotherm and kinetic studies of Pb (II) adsoption on raw and modified diamomite by using non-linear regression method.** n. February 2021, 2017.

SONG, J.; KONG, H.; JANG, J. **Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by polyrhodanine-encapsulated magnetic nanoparticles.** *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 359, n. 2, p. 505–511, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.034>>.

SUMELKA, W. **Fractional calculus for continuum mechanics - Anisotropic non-locality.** *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, v.

64, n. 2, p. 361–372, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1186/s13662-017-1121-6>><https://doi.org/10.1007/s41980-018-01012-0><https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2018.04.019><https://doi.org/10.1016/j.cam.2017.10.014><http://dx.doi.org/10.1016/j.apm.2011.07.041><http://arxiv.org/abs/1502.020>>.

UYANIK, A.; UC, A.; AYG, F. **Adsorption of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) ions by tannic acid immobilised activated carbon.** v. 47, p. 113–118, 2006.

VERAS, Ana Carla Martins. **Análise da contaminação por metais na água e em sedimentos na bacia hidrográfica do rio doce.** Ufrj, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2020. Disponível em: <http://www.ppe.ufrj.br/images/AnaCarla_Mestrado.pdf>.

VILLAESCUSA, I. **Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes.** v. 816, n. May, 2000.

VILLAESCUSA, I.; MARTÍNEZ, M.; MIRALLES, N. **Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbe bark wastes.** Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 75, n. 9, p. 812–816, 2000.

VINODHINI, V.; DAS, N. **Packed bed column studies on Cr (VI) removal from tannery wastewater by neem sawdust.** Desalination, v. 264, n. 1–2, p. 9–14, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.073>>.

VOLESKY, B. **Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century.** Hydrometallurgy, v. 59, n. 2–3, p. 203–216, 2001.

WANG, L.; ZHANG, J.; WANG, A. **Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/montmorillonite superadsorbent**

nanocomposite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 322, n. 1–3, p. 47–53, 2008.

WICAKSANA, A. **Remoção de cromo hexavalente de agua utilizando lodo ativado da industria quimica como adsorvente.** [Https://Medium.Com/](https://Medium.Com/), 2016. Disponível em: <<https://medium.com/@arifwicaksanaa/pengertian-use-case-a7e576e1b6bf>>.

YUN-NEN, C. **Comparison for adsorption modeling of heavy metals (Cd , Pb , Cu , Zn) from aqueous solution by bio-formulation.** p. 3248–3251, 2008.

ZAMBRANO RODRIGUEZ, L. Maria. **Remocion del colorante textil C.I RB5 en una muestra sintetica utilizando carbon activado proveniente de desechos del fruto de Phytelephas aequatorialis a flujo continuo y por lotes.** 2017. 149–200 f. 2017.

ZHOU, N. et al. **Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization.** Bioresource Technology, v. 232, n. Ii, p. 204–210, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.074>>.