

ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS PRESENTE EM ÁGUA POR ÓXIDO DE GRAFENO COM FIBRA DE COCO.

Wesley Santos Rodrigues (IC) Maura Vincenza Rossi (Orientadora)

Apoio: PIBIC Mackenzie

RESUMO

Diariamente resíduos agrícolas e industriais são despejados, incorretamente ou não, em rios causando a poluição dos mesmos. O tratamento desses resíduos é de extrema importância para o meio ambiente e para a humanidade e de alto custo para os empresários do setor. Muitos são os tipos e tratamentos praticados e sempre há uma procura por tratamentos mais eficientes e econômicos. Resíduos municipais como a fibra de coco tem sido motivo de estudos para remoção de metais pesados da água por serem econômicos e, nesse caso, reaproveitáveis, pois é, atualmente, uma matéria descartada. Nanomateriais também são uma promessa de bons substratos a serem utilizados no tratamento da água principalmente por obter uma grande área de superfície que é a característica principal necessária para o processo de adsorção física. Particularmente, o óxido de grafeno em solução apresenta boas condições para remoção de metais pesados presente em água. O presente trabalho propôs estudar e investigar a capacidade que a fibra de cocô tem para retirar metais pesados da água através do processo de adsorção onde ocorre o acúmulo de uma substância na interface entre sólido e líquido ou sólido e gás e na busca de otimizar ainda mais o processo buscou-se maneiras de combinar óxido de grafeno com a fibra de coco para ser usado como adsorvente.

Palavras-chave: Adsorção. Fibra de coco. Óxido de grafeno.

ABSTRACT

Daily agricultural and industrial wastes are dumped, incorrectly or not, into rivers causing pollution. The treatment of these wastes is of extreme importance for the environment and for humanity and of high cost for the entrepreneurs of the sector. Many types and treatments are practiced and there is always a demand for more efficient and economical treatments. Municipal waste such as coconut fiber has been the subject of studies to remove heavy metals from water because they are economical and, in this case, reusable because it is currently a discarded matter. Nanomaterials are also a promise of good substrates to be used in the treatment of water mainly by obtaining a large surface area that is the main feature required for the process of physical adsorption. Particularly, solution graphene oxide has good conditions for removal of heavy metals present in water. The present study proposed to study and investigate the ability of coconut fiber to remove heavy metals from the water through the

adsorption process where the accumulation of a substance occurs at the interface between solid and liquid or solid and gas and in the search to optimize even more The process sought ways of combining graphene oxide with coconut fiber to be used as adsorbent.

Keywords: Adsorption. Coconut fiber. Graphene oxide.

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional trouxe consigo a necessidade da utilização de mais recursos para o ser humano, conseqüentemente se fez necessário a elevação da produção de produtos manufaturados e não se pode negar que a “Revolução Industrial” (século XVIII) concedeu-nos o privilégio da produção em massa. Com o avanço tecnológico surgiram alguns malefícios que começaram a chamar atenção da população mundial. A poluição ambiental é o malefício que se encontra em maior debate nas últimas décadas e ao explorar melhor o assunto se depara com a poluição da água dos rios por metais pesados descartados incorretamente pelas indústrias. O lançamento de resíduos industriais nos recursos hídricos, sem tratamento adequado, polui a água com mercúrio (Hg), cobre (Cu), chumbo (Pb), níquel (Ni), cromo (Cr), zinco (Zn), entre outros metais pesados que são tóxicos e, por isso, causam grandes danos ao homem e aos animais (D.GU, J.B.FEIN, 2015).

Preocupados com a vasta dimensão desse problema, muitos métodos para o tratamento dos dejetos industriais foram criados e adotados pelas empresas do setor industrial. Relativamente, o processo de adsorção é considerado o melhor no tratamento da água por causa da praticidade, fácil operação e simplicidade (BHATNAGAR, 2010).

Nos mecanismos do processo de adsorção, o carvão ativo é considerado o adsorvente universal para remoção de poluentes da água, mas seu uso, muitas vezes, é restrito ao seu alto custo. Para substituí-lo, pesquisadores estão focando seus esforços na utilização de resíduos municipais e agrícolas, pois além de serem economicamente mais atraentes que o carvão, trata-se também da reutilização de uma matéria que antes era descartada (MEIO FILTRANTE, 2015). Os resíduos municipais e agrícolas são diversos, mas tem um em especial para o objetivo desta pesquisa. Estudos afirmam que a fibra de coco verde (*Cocos nucifera* Linn) também tem um potencial de adsorção para metais em solução e, além desses resíduos, pesquisas apontam que o óxido de grafeno (GO) sustenta uma considerável promessa na correção da metodologia baseada na adsorção devido a sua imensa área de superfície. (D.GU, J.B.FEIN, 2015).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

A adsorção é um fenômeno físico-químico onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorbato, enquanto que a fase sólida que retém o adsorbato é chamada adsorvente.

Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção. A adsorção física ocorre por uma diferença de energia

e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A quimissorção, corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido rearranjam-se e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química. (Droguett, 1983; Masel 1996).

Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. As relações de equilíbrio são apresentadas em forma de modelos que correlacionam matematicamente as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio circundante.

Modelo da Isoterma de Langmuir

Este modelo prevê uma representação simples do mecanismo do processo de adsorção e fornece uma expressão matemática relativamente simples. A Isoterma de Langmuir é expressa como:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde:

Q_e : Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/g); C_e : Concentração de equilíbrio do fluido (mg/l); Q_{\max} : Capacidade máxima de captação do adsorvente (mg/g); K_L : Constante de Langmuir.

Para facilitar o ajuste do modelo aos dados experimentais e seus parâmetros de avaliação, a equação 1 pode ser transformada na expressão da forma linear:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} C_e + \frac{1}{Q_{\max} K_L} \quad (2)$$

Bons sorventes são aqueles que possuem um alto valor de Q_{\max} e um forte declive na isoterma de sorção inicial (ou seja, baixo valor de K_L). Esse tipo de sorvente teria uma boa performance frente a concentrações bem baixas das espécies em solução (Metcalf & Eddy, 2003).

O parâmetro de equilíbrio R_L permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L Q_m} \quad (3)$$

Figura 1 – Relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção.

<i>Fator de Separação (R_L)</i>	<i>Tipo de Isoterma</i>
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Modelo da Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich a qual é uma formulação empírica, está expressa como:

$$Q_e = K_{ad} C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde:

Q_e : Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mg/g); C_e : Concentração de equilíbrio do fluido (mg/l); K_{ad} e n : Constantes experimentais.

K_{ad} indica a capacidade da adsorção do adsorvente, n indica o efeito da concentração na capacidade da adsorção e representa a intensidade da adsorção ($1 < n < 10$ indica adsorção do tipo favorável). Para facilitar o ajuste do modelo aos dados experimentais e seus parâmetros de avaliação, a equação 4 pode ser transformada em uma expressão de forma linear:

$$\ln Q_e = \ln K_{ad} + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

A biossorção é uma técnica emergente para o tratamento de água que utiliza biomateriais abundantemente disponíveis (especialmente resíduos agrícolas). Entre vários resíduos agrícolas estudados como biossorventes para tratamento de água, coco tem sido de grande importância, assim como várias partes desta árvore (por exemplo, fibra, casca, etc) têm sido extensivamente estudados como biossorventes para a remoção de diversos tipos de poluentes da água. Os resíduos de coco foram extensivamente investigados como adsorventes para a remoção de diversos íons metálicos de água e águas residuais por diferentes pesquisadores devido ao baixo custo e ao seu potencial de adsorção significativo (BHATNAGAR, 2010).

Em 2014, Shuang Yang e outros pesquisadores mostraram que adsorção de Cr(III) em GO é espontâneo e endotérmico. Os dados cinéticos de adsorção foram bem descritos com modelo de pseudo-segunda ordem e os dados de equilíbrio foram bem ajustados pelo modelo de Langmuir.

3. METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Fibra de coco;

Figura 2 - Fibra de coco triturada



Figura 3 - Fibra de coco não triturada



Sulfato de cobre penta hidratado procedência CAAL de grau para análise; Óxido de grafeno; Tubos falcon; Mesa agitadora orbital da Biothec modelo 645/T; Centrifuga da CentriBio modelo 80 – 2B; Espectrofotômetro da Agilent modelo 8453; Agitador mecânico da marca QUIMIS; Ultrassom da Cole-Parmer modelo 8891.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos adsorventes:

Fibra de coco: 100 gramas de fibra de coco foram lavadas com água deionizada até que a água da lavagem apresentou o mesmo pH da água deionizada. Após a secagem, à temperatura ambiente, 50 gramas foram trituradas por um moinho de facas para a obtenção de uma granulometria bem definida e usou-se a parcela não passante na peneira número 30 (600 μ m) e outros 50 gramas foram cortados com tesoura mantendo a estrutura fibrilar com comprimento máximo de 4 cm e, por fim, foram armazenadas. Assim obteve-se fibra de coco triturada (FCT) e fibra de coco não triturada (FCNT).

Fibra de coco com óxido de grafeno (GO): Dispersou-se, com auxílio do aparelho de ultrassom, 1 grama de óxido de grafeno (sintetizado pelo método de Hummer modificado,

no laboratório de pesquisa em Química da UPM) em 1 litro de água deionizada para obter-se uma dispersão de 1 mg/ml de GO. Colocou-se 500 ml dessa solução a um béquer contendo 30 gramas de fibra de coco não triturada e levou-se ao aparelho de ultrassom onde ficou em banho por 1 hora. Após o procedimento descrito, retirou-se o substrato de fibra de coco da solução e o levou a estufa para secagem durante 24 horas sob temperatura de 60°C.

Repetiu-se esses procedimentos sempre que necessário para obter mais material para trabalho.

3.2.2 Espectro eletrônico do Cu(II)

A partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ (Sulfato de cobre penta hidratado) preparou-se uma solução de concentração 0.100 mol/l de íons cobre e com auxílio do aparelho espectrofotômetro obteve-se o espectro eletrônico com o intuito de determinar o comprimento de onda de máxima absorvância desse íon, usando como branco a água deionizada.

3.2.3 Curva analítica do Cu(II)

A partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ preparou-se uma solução mãe de concentração 1500.0 mg/l de íons cobre. A partir da diluição dessa solução, foram preparadas 8 soluções de concentrações 19.95, 39.90, 60.00, 79.95, 99.90, 120.00, 139.95 e 150.00 mg/l de íons cobre e fez-se a leitura de absorvância de cada uma delas no espectrofotômetro.

3.2.4 Estudo cinético

Montou-se amostras, em tubos falcon de 50 ml, contendo massa de adsorvente que, durante os estudos, foram variadas para buscar as melhores condições de trabalho, e solução de íons cobre com concentração definida para cada experimento. Manteve-se as amostras sob agitação, definiu-se intervalos de tempo, em minutos, para retirada das amostras e o sobrenadante destas que foi submetido a centrifugação a 3000.0 rpm durante 5 minutos. Em seguida fez-se a leitura do sobrenadante no espectrofotômetro, correlacionou-se a leitura obtida com a curva analítica do Cu(II) para determinar a concentração do íon na solução após o processo realizado. Esses procedimentos foram realizados para cada tipo de adsorvente.

3.2.5 Isoterma de Adsorção

Preparou-se uma solução mãe de Cu(II) em balão volumétrico com concentração definida em cada experimento. A partir da diluição dessa, montou-se amostras de diferentes

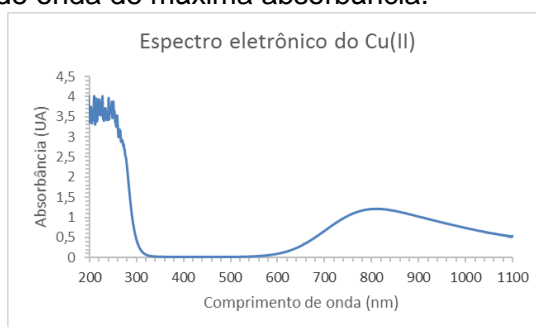
concentrações. Massa de adsorvente, de quantidade definida em cada experimento, foi adicionada as amostras e colocadas sob agitação durante intervalo de tempo definido em minutos. Retirou-se o sobrenadante das amostras, submeteu-os a centrifugação, 3000.0 rpm durante 5 minutos, fez-se a leitura no espectrofotômetro. Esses procedimentos foram realizados para os adsorventes FCT e FCNT.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 CURVA ANALÍTICA

Para obter o comprimento de onda de máxima absorbância do íon Cu(II), tirou-se o espectro eletrônico de uma solução de concentração 0.100 mol/l. O comprimento obtido foi 810 nm com absorbância de 1.2149 UA. A figura 4 apresenta o espectro eletrônico do Cu(II).

Figura 4 – Comprimento de onda de máxima absorbância.

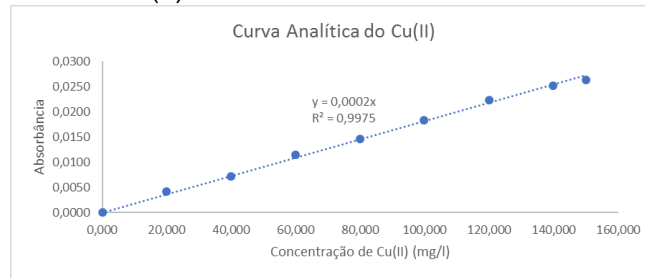


A partir de uma solução mãe de 1500.0 mg/l de Cu(II), preparou-se, por diluição, 8 soluções, cujo os valores seguem na tabela 1, para preparo da curva analítica do íon. Usou-se água deionizada como branco e leitura no comprimento de onda 810 nm. Os resultados obtidos estão representados na figura 5.

Tabela 1 – Concentrações e leituras de absorbância para curva analítica do Cu(II).

Cu(II) (mg/l)	Absorbância
0,00	0,0000
19,95	0,0042
39,90	0,0072
60,00	0,0115
79,95	0,0147
99,90	0,0183
120,00	0,0223
139,95	0,0252
150,00	0,0264

Figura 5 – Curva analítica do Cu(II)



O experimento acima foi repetido 5 vezes para obter-se certeza do coeficiente de absorvidade que fornece a característica do íon no comprimento de onda 810 nm. A partir dos dados podemos relacionar absorvância e concentração da solução conforme a equação 6.

$$A = \beta C \tag{6}$$

Onde: A: Absorbância; $\beta = \epsilon b$: Coeficiente de absorvidade; b: 1 cm de caminho ótico; C: Concentração da solução. O coeficiente de absorvidade do Cu(II) no comprimento de onda 810 nm é $\beta=0.0002$.

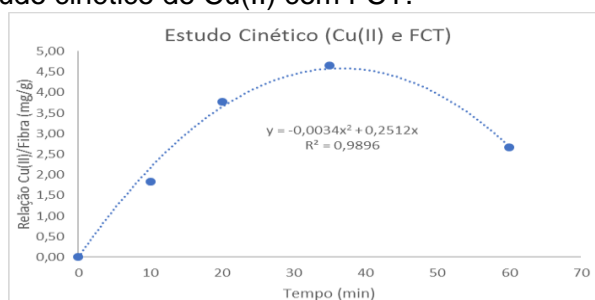
4.2 ESTUDOS COM FIBRA DE COCO TRITURADA

Iniciou-se os trabalhos transferindo em tubos falcons 10 ml de solução de Cu(II), cujo valor da concentração encontra-se na tabela 2, e 0.200 gramas de fibra de coco triturada em cada amostra, para obter o tempo de máxima adsorção. As amostras ficaram sob agitação com intensidade de 226 rpm na posição vertical. Os resultados estão apresentados na figura 6.

Tabela 2 – Primeiro estudo cinético do Cu(II) com FCT.

Amostra	Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu ²⁺ /fibra (mg/g)
		0	0,1237	618,6	0,00	
01	0,200	10	0,1164	581,9	0,37	1,84
02	0,200	20	0,1086	543,0	0,76	3,78
03	0,200	35	0,1051	525,6	0,93	4,65
04	0,200	60	0,1131	565,3	0,53	2,67

Figura 6 – Primeiro estudo cinético do Cu(II) com FCT.

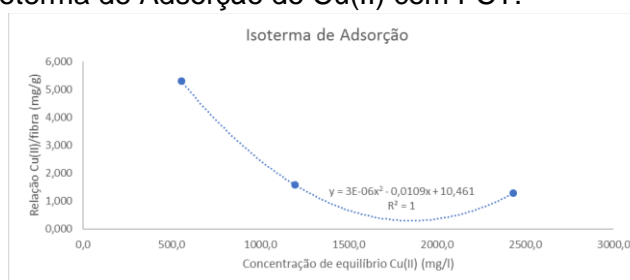


A partir desse experimento concluiu-se que 40 minutos seria o tempo de maior adsorção do metal na fibra. Diante disso, fez-se o experimento da isoterma de adsorção variando 5 valores de concentrações iniciais, mantendo o volume de 10 ml, 0.200 gramas de FCT e mesma intensidade de agitação. A tabela 3 e a figura 7 apresentam os dados e os resultados do experimento que melhor se ajustaram.

Tabela 3 – Primeira Isoterma de Adsorção do Cu(II) com FCT.

Amostra	Massa de fibra (g)	Absorbância inicial	Cu(II) inicial (mg/l)	Absorbância final	Cu(II) final - Ce (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação)/fibra - Qe (mg/g)
0,200	0,1320	660,0	0,1108	554,0	1,06	5,30	
0,200	0,2460	1229,9	0,2397	1198,4	0,32	1,58	
0,200	0,4917	2458,5	0,4866	2433,0	0,26	1,28	

Figura 7 – Primeira isoterma de Adsorção do Cu(II) com FCT.

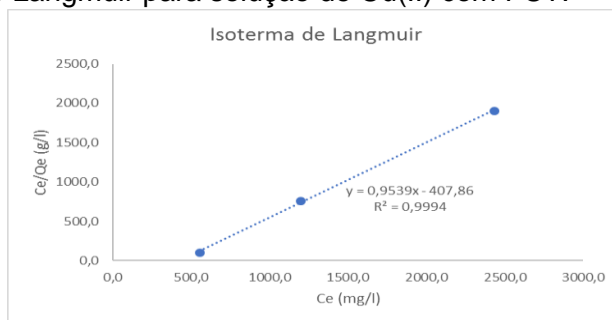


A partir dos dados acima, fez-se a linearização da isoterma de Langmuir. A tabela 4 e a figura 8 apresentam os resultados obtidos.

Tabela 4 – Dados sobre a isoterma de Langmuir para solução de Cu(II) com FCT.

Amostra	Ce (mg/l)	Ce/Qe (g/l)
01	554,0	104,5
02	1198,4	759,7
03	2433,0	1904,5

Figura 8 – Isoterma de Langmuir para solução de Cu(II) com FCT.



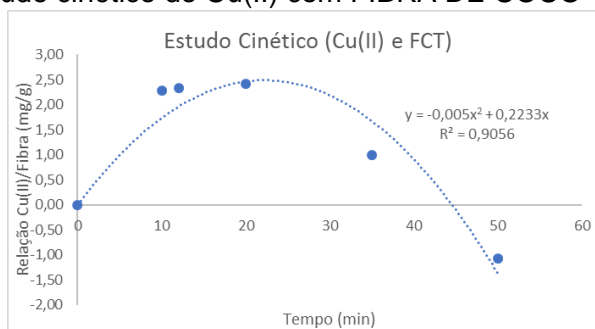
No experimento obteve-se constante de adsorção $K_L = -0.0023 = -0.23\%$, adsorção máxima $Q_{m\acute{a}x} = 1.05 \text{ mg/g}$ e $R_L = 1.0024$ indicando que a isoterma é do tipo desfavorável. Durante o experimento notou-se que muitas partículas de fibra ficaram suspensa mesmo após o processo de centrifugação, isso pode ter interferido no valor da leitura final de absorbância.

Decidiu-se, então, verificar a reprodutibilidade do tempo máximo de adsorção e, assim sendo, realizou-se novamente o estudo cinético variando os valores de adsorvente e volume de solução. Repetiu-se o experimento adotando 0.250 gramas de FCT e 25 ml de solução de Cu(II). A tabela 5 e a figura 9 fornecem os dados e os resultados do experimento.

Tabela 5 – Segundo estudo cinético do Cu(II) com FCT.

Amostra	Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu2+/fibra (mg/g)
		0	0,1148	574,2	0,00	
01	0,250	10	0,1103	551,4	0,57	2,28
02	0,250	12	0,1102	551,0	0,58	2,33
03	0,250	20	0,1100	550,1	0,60	2,42
04	0,250	35	0,1129	564,3	0,25	0,99
05	0,250	50	0,1170	584,9	-0,27	-1,07

Figura 9 - Segundo estudo cinético do Cu(II) com FIBRA DE COCO TRITURADA.



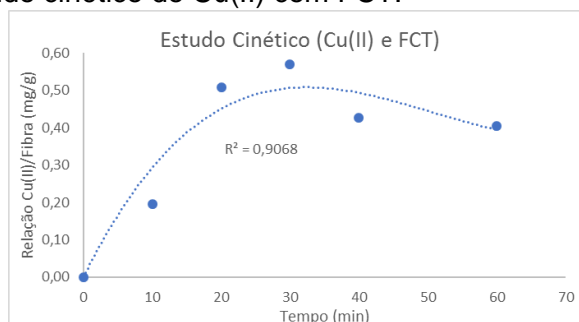
O segundo estudo cinético não reproduziu o resultado do primeiro. Decidiu-se, então, repetir o experimento mantendo o volume de solução e dobrando a massa de fibra. Para cada experimento foi preparado uma nova solução e a concentração foi determinada através da

leitura de absorbância e a correlação com a curva analítica do Cu(II). A tabela 6 e a figura 10 apresentam os dados e os resultados do experimento.

Tabela 6 - Terceiro estudo cinético do Cu(II) com FCT.

Amostra	Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu ²⁺ /fibra (mg/g)
		0	0,1180	589,9	0,00	
01	0,500	10	0,1172	586,0	0,10	0,20
02	0,500	20	0,1159	579,7	0,25	0,51
03	0,500	30	0,1157	578,5	0,29	0,57
04	0,500	40	0,1163	581,3	0,21	0,43
05	0,500	60	0,1164	581,8	0,20	0,41

Figura 10 - Terceiro estudo cinético do Cu(II) com FCT.



No terceiro estudo cinético observa-se que o tempo de agitação de máxima adsorção está entre 30 e 40 minutos. Decidiu-se, então, realizar o experimento da isoterma usando 0.500 gramas de FCT e 25 ml de solução com 40 minutos de tempo de agitação. A tabela 7 apresenta os dados e os resultados do experimento.

Tabela 7 – Segunda isoterma de Adsorção do Cu(II) com FIBRA DE COCO TRITURADA.

Amostra	Massa de fibra (g)	Absorbância inicial	(II) inicial (mg/l)	Absorbância final	Cu(II) final - Ce (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)
01	0,500	0,0224	112,0	0,0252	126,2	-0,35
0,500	0,0224	112,0	0,0277	138,5	-0,66	
0,500	0,0429	214,5	0,0464	232,0	-0,44	
0,500	0,0429	214,5	0,0485	242,7	-0,71	
0,500	0,0962	481,0	0,0951	475,4	0,14	
0,500	0,0962	481,0	0,0927	463,3	0,44	
0,500	0,1241	620,4	0,1271	635,6	-0,38	
0,500	0,1241	620,4	0,1269	634,3	-0,35	
0,500	0,1849	924,6	0,1897	948,4	-0,60	
05	0,500	0,1849	924,6	0,1893	946,3	-0,54

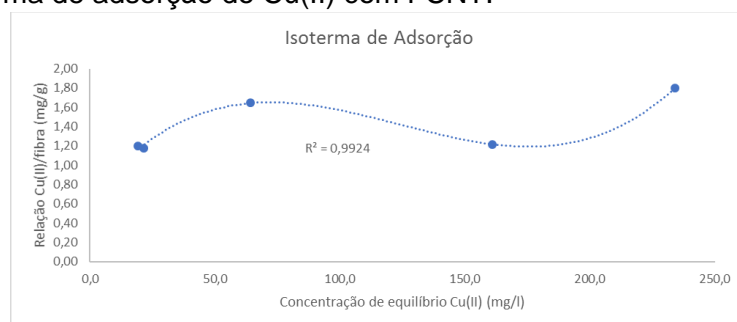
Observa-se na tabela 7 que a quantidade de cobre adsorvido apresenta valor negativo na maioria das amostras. Esses resultados são inconsistentes com a literatura e a lógica do processo. Observou-se durante o experimento que, mesmo após o processo de centrifugação, partículas de fibra de coco triturada ficavam em suspensão fazendo com que a leitura final no espectrofotômetro fosse maior que a leitura inicial. Esse problema, fibra de coco triturada em suspensão após o processo de centrifugação, foi observado em todos experimentos realizados e dificultou a obtenção de resultados. Decidiu-se, então, trabalhar com fibra de coco não triturada (FCNT), no estado fibrilar, para contornar esse erro experimental.

4.3 ESTUDOS COM FIBRA DE COCO NÃO TRITURADA (FCNT)

Para iniciar os trabalhos, decidiu-se realizar o experimento da isoterma com 40 minutos de agitação, 20 ml de solução, 0.500 gramas de FCNT, 226 rpm de intensidade agitação na posição vertical. A tabela 8 e a figura 11 apresentam os dados e os resultados obtidos. Tabela 8 Isotherma de adsorção do Cu(II) com FCNT.

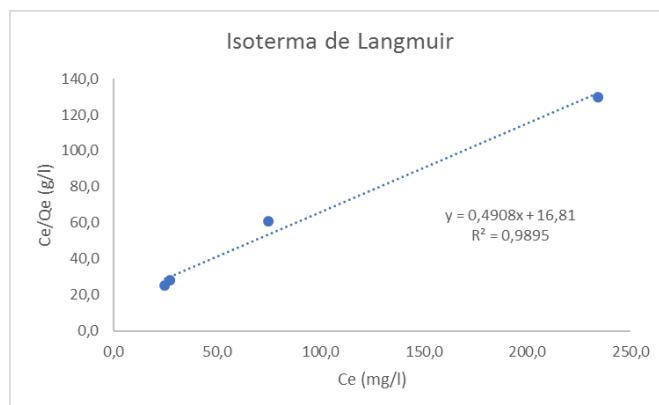
Amostra	Massa de fibra (g)	Absorbância inicial	Cu(II) inicial (mg/l)	Absorbância final	Cu(II) final - Ce (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação $Q_e/fibra - Q_e$ (mg/g)
01	0,502	0,0098	49,1	0,0038	19,1	0,60	1,20
02	0,504	0,0102	51,1	0,0043	21,5	0,59	1,17
03	0,505	0,0211	105,7	0,0128	64,1	0,83	1,65
04	0,502	0,0383	191,6	0,0322	161,1	0,61	1,22
05	0,504	0,0559	279,6	0,0468	234,2	0,91	1,80

Figura 11 – Isotherma de adsorção do Cu(II) com FCNT.



Os dados do experimento foram linearizados e ajustados na isoterma de Langmuir. A figura 12 apresenta os resultados.

Figura 12 – Isoterma de Langmuir para solução de Cu(II) e FCNT.

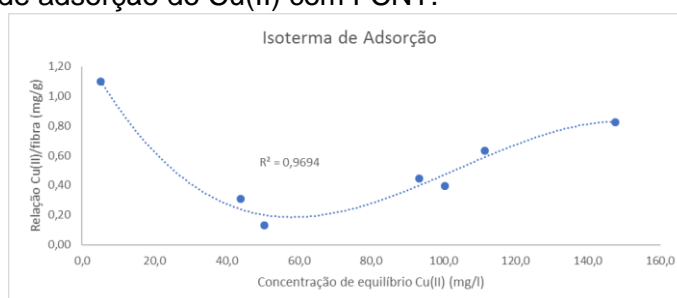


Nesse experimento, obteve-se $K_L = 0.029 = 2,9\%$, $Q_{\text{máx}} = 2.04 \text{ mg/g}$ e $R_L = 0.94$ indicando que a adsorção é do tipo favorável. Decidiu-se, então, repetir o experimento com maiores quantidades de amostras para obter-se confirmação dos parâmetros da isoterma. A tabela 9 e a figura 13 apresentam os dados e os resultados do experimento.

Tabela 9 - Isoterma de adsorção do Cu(II) com FCNT.

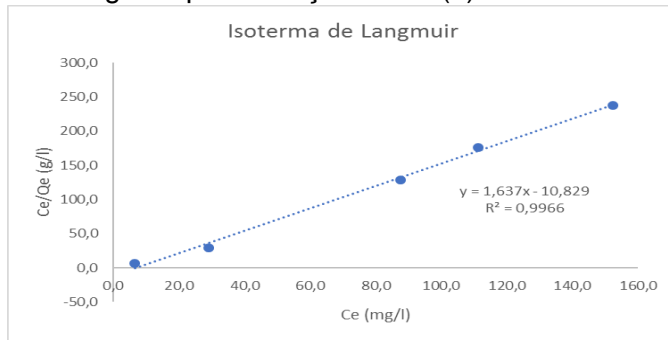
Amostra	Massa de fibra (g)	Absorbância inicial	(II) inicial (mg/l)	Absorbância final	Cu(II) final - Ce (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação $Q_e/fibra - Q_e$ (mg/g)
01	0,505	0,0066	32,9	0,0010	5,2	0,55	1,10
02	0,508	0,0107	53,7	0,0101	50,4	0,07	0,13
03	0,507	0,0103	51,6	0,0088	43,8	0,16	0,31
04	0,506	0,0209	104,6	0,0187	93,3	0,22	0,44
05	0,501	0,0221	110,3	0,0201	100,5	0,20	0,39
06	0,502	0,0254	127,2	0,0223	111,4	0,32	0,63
07	0,506	0,0337	168,3	0,0295	147,5	0,42	0,82

Figura 13 Isoterma de adsorção do Cu(II) com FCNT.



A isoterma desse experimento apresenta um comportamento totalmente diferente do anterior, mesmo assim os dados do experimento foram linearizados e ajustados na isoterma de Langmuir. A figura 14 apresenta os resultados.

Figura 14 – Isoterma de Langmuir para solução de Cu(II) e FCNT.



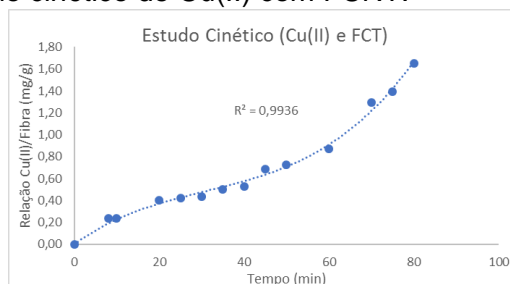
Nesse experimento, obteve-se $K_L = -0.15 = -15\%$, $Q_{m\acute{a}x} = 0.61$ mg/g e $R_L = 1.01$ indicando que a isoterma é do tipo desfavorável. Diante da dificuldade de conseguir repetir o experimento indicado pela tabela 8, decidiu-se retomar o estudo cinético em busca de melhores condições para os experimentos de isoterma.

Na busca de obter-se melhores dados para a elaboração da isoterma, voltou-se ao estudo cinético utilizando 0.500 gramas de FCNT, 20 ml de solução de íons cobre, agitação de 226 rpm na posição vertical. A tabela 10 e a figura 15 apresentam os dados e os resultados obtidos.

Tabela 10 – Primeiro estudo cinético de Cu(II) com FCNT.

Amostra	Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu ²⁺ /fibra (mg/g)
		0	0,0264	131,9	0,00	
01	0,500	8	0,0252	126,1	0,12	0,23
02	0,501	10	0,0252	126,0	0,12	0,24
03	0,504	20	0,0244	121,8	0,20	0,40
04	0,501	25	0,0243	121,3	0,21	0,42
05	0,501	30	0,0242	121,0	0,22	0,44
06	0,502	35	0,0239	119,4	0,25	0,50
07	0,503	40	0,0237	118,7	0,27	0,53
08	0,505	45	0,0229	114,7	0,35	0,68
09	0,503	50	0,0227	113,7	0,37	0,73
10	0,501	60	0,0220	110,1	0,44	0,87
11	0,506	70	0,0198	99,2	0,66	1,30
12	0,505	75	0,0194	96,8	0,70	1,39
13	0,506	80	0,0180	90,1	0,84	1,65

Figura 15 Primeiro estudo cinético de Cu(II) com FCNT.

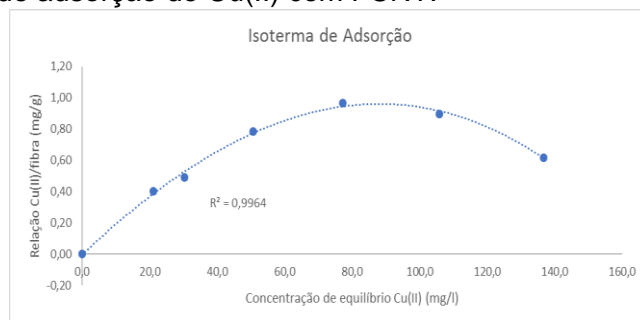


O primeiro experimento cinético com FCNT não atendeu as expectativas do estudo por não apresentar um tempo de adsorção máxima. Verificou-se que a adsorção continua a aumentar com o aumento do tempo de contato. Decidiu-se, então, repetir o experimento para elaboração da isoterma adotando 40 minutos de tempo de contato, 20 ml de solução e 0.500 gramas de FCNT. A tabela 11 e a figura 16 apresentam os dados e os resultados do experimento.

Tabela 11 – Isotherma de adsorção do Cu(II) com FCNT.

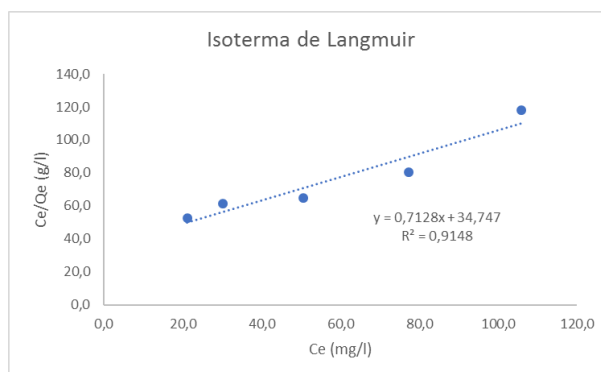
Amostra	Massa de fibra (g)	Absorbância inicial	(II) inicial (mg/l)	Absorbância final	Cu(II) final - Ce (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação adsorvido/fibra - Qe (mg/g)
00					0,0		0,00
01	0,501	0,0062	31,2	0,0042	21,1	0,20	0,40
02	0,503	0,0085	42,6	0,0060	30,2	0,25	0,49
03	0,501	0,0141	70,3	0,0101	50,6	0,39	0,78
04	0,501	0,0203	101,4	0,0155	77,3	0,48	0,96
05	0,503	0,0257	128,3	0,0212	105,8	0,45	0,90
06	0,502	0,0305	152,3	0,0274	136,8	0,31	0,62

Figura 16 - Isotherma de adsorção do Cu(II) com FCNT.



A figura 17 apresenta a linearização da isoterma de Langmuir.

Figura 17 – Isotherma de Langmuir.



Nesse experimento, obteve-se $KL = 0.02 = 2\%$, $Q_{\text{máx}} = 1.40 \text{ mg/g}$ e $R_L = 0.97$ indicando adsorção do tipo favorável. Os valores obtidos nesse experimento são próximos do experimento indicado na tabela 8, bem como o comportamento gráfico da isoterma, pois observa-se que para concentrações de equilíbrio até 80 mg/l Cu(II) há uma ascensão da isoterma e após esse valor, até aproximadamente 140 mg/l Cu(II) há um declínio no valor de Q_e .

Obtido uma reprodutibilidade nos experimentos da isoterma de adsorção com FCNT, decidiu-se iniciar os trabalhos de estudo cinético usando fibra de coco com GO como adsorvente. Em paralelo continuou-se o estudo cinético usando apenas fibra de coco como adsorvente para conseguir estabelecer uma reprodutibilidade desse estudo.

4.4 ESTUDOS COMPARATIVO DE ADSORVENTE – FIBRA DE COCO NÃO TRITURADA (FCNT) X FIBRA DE COCO NÃO TRITURADA (FCNT) COM ÓXIDO DE GRAFENO (GO).

Para iniciar o estudo cinético comparativo, manteve-se as variáveis anteriores de adsorvente e adsorbato. Utilizou-se 20 ml de solução e 0.500 gramas de adsorvente sob agitação de intensidade 226 rpm na posição vertical. As tabelas 12 e 13 e a figura 18 apresentam os dados e resultados obtidos.

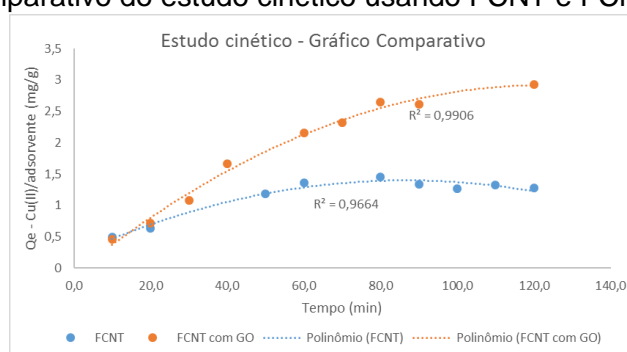
Tabela 12 – Estudo cinético de Cu(II) com FCNT.

Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu ²⁺ /fibra (mg/g)
	0	0,0339	169,3	0,00	
0,503	10	0,0314	157,0	0,25	0,49
0,501	20	0,0307	153,4	0,32	0,64
0,501	50	0,0279	139,5	0,60	1,19
0,506	60	0,0270	135,1	0,69	1,36
0,508	80	0,0265	132,4	0,74	1,45
0,501	90	0,0272	135,8	0,67	1,34
0,502	100	0,0275	137,7	0,63	1,26
0,501	110	0,0272	136,1	0,66	1,33
0,509	120	0,0274	136,8	0,65	1,28

Tabela 13 – Estudo cinético de Cu(II) e FCNT com GO.

Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu ²⁺ /fibra (mg/g)
	0	0,0277	138,7	0,00	
0,508	10	0,0254	127,1	0,23	0,46
0,502	20	0,0241	120,7	0,36	0,71
0,502	30	0,0223	111,6	0,54	1,08
0,509	40	0,0193	96,3	0,85	1,66
0,507	60	0,0168	84,1	1,09	2,15
0,501	70	0,0161	80,5	1,16	2,32
0,507	80	0,0143	71,5	1,34	2,65
0,501	90	0,0146	73,2	1,31	2,62
0,509	120	0,0128	64,2	1,49	2,93

Figura 18 – Gráfico comparativo do estudo cinético usando FCNT e FCNT com GO.



A figura 18 mostra que o substrato FCNT com GO adicionado, através da metodologia mencionada, tem potencial de adsorção maior que o substrato FCNT. Mantendo as mesmas condições desse estudo, repetiu-o para obter reprodutibilidade desse resultado. As tabelas 14 e 15 e a figura 19 apresentam os dados e resultados do experimento.

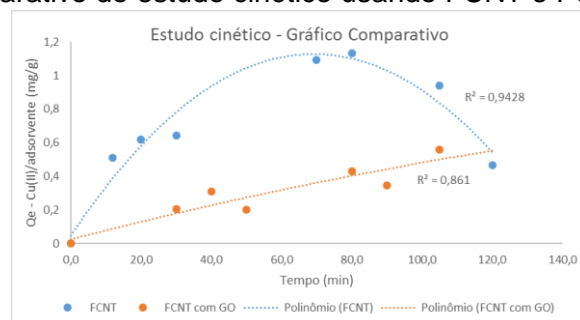
Tabela 14 – Estudo cinético de Cu(II) com FCNT.

Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu ²⁺ /fibra (mg/g)
	0	0,0287	143,5	0,00	
0,505	12	0,0261	130,6	0,26	0,51
0,505	20	0,0256	127,9	0,31	0,62
0,503	30	0,0255	127,3	0,32	0,64
0,508	70	0,0231	115,7	0,56	1,09
0,504	80	0,0230	115,0	0,57	1,13
0,504	105	0,0240	119,8	0,47	0,94
0,505	120	0,0263	131,7	0,24	0,47

Tabela 15 – Estudo cinético de Cu(II) e FCNT com GO.

Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu ²⁺ /fibra (mg/g)
	0	0,0287	143,5	0,00	
0,500	30	0,0277	138,4	0,10	0,20
0,505	40	0,0271	135,7	0,16	0,31
0,504	50	0,0277	138,4	0,10	0,20
0,504	80	0,0265	132,7	0,22	0,43
0,504	90	0,0270	134,8	0,17	0,35
0,504	105	0,0259	129,4	0,28	0,56

Figura 19 – Gráfico comparativo do estudo cinético usando FCNT e FCNT com GO.



Os dados acima mostram que o experimento não foi reprodutivo. Decidiu-se repetir o experimento de estudo cinético, e para isso aumentou-se o volume de solução de íons cobre para 40 ml, assim aumenta-se a quantidade íons cobre disponível em cada amostra para saturar o adsorvente, diminui-se a massa de adsorvente para 0.200 gramas, para saturar mais breve e conseguir uma relação entre adsorvente e adsorbato otimizada, e 226 rpm de intensidade de rotação na posição vertical. As Tabelas 16 e 17 apresentam os dados e resultados do experimento.

Tabela 16 – Estudo cinético de Cu(II) com FCNT.

Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu ²⁺ /fibra (mg/g)
	0	0,0276	138,1	0,00	
0,202	10	0,0277	138,5	-0,01	-0,05
0,201	20	0,0279	139,5	-0,03	-0,15
0,205	30	0,0260	129,9	0,16	0,80
0,201	40	0,0271	135,6	0,05	0,25
0,203	50	0,0284	142,1	-0,08	-0,39
0,208	60	0,0289	144,5	-0,13	-0,62
0,206	75	0,0279	139,6	-0,03	-0,15
0,201	90	0,0285	142,5	-0,09	-0,44
0,208	105	0,0288	144,0	-0,12	-0,57
0,207	120	0,0279	139,5	-0,03	-0,14

Tabela 17 – Estudo cinético de Cu(II) e FCNT com GO.

Massa de fibra (g)	tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu ²⁺ /fibra (mg/g)
	0	0,0276	138,1	0,00	
0,203	10	0,0288	144,1	-0,12	-0,60
0,205	20	0,0286	143,1	-0,10	-0,49
0,208	30	0,0277	138,5	-0,01	-0,04
0,204	40	0,0279	139,3	-0,02	-0,12
0,203	50	0,0283	141,5	-0,07	-0,34
0,203	60	0,0283	141,6	-0,07	-0,35
0,205	75	0,0283	141,7	-0,07	-0,35
0,208	90	0,0290	145,0	-0,14	-0,66
0,206	105	0,0302	151,1	-0,26	-1,27
0,207	120	0,0310	155,1	-0,34	-1,65

Os dados acima mostram que o experimento não foi reprodutivo, pois a maioria das amostras apresentaram valores negativos para a relação de adsorção (Q_e).

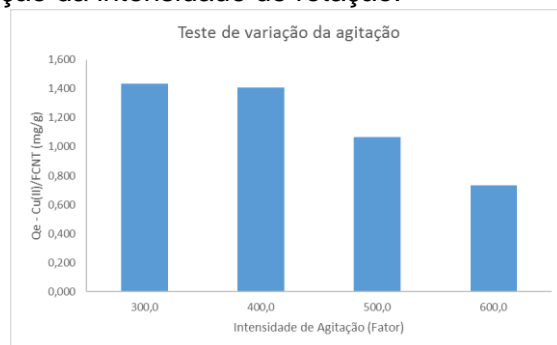
Diante da dificuldade de reproduzir o resultado obtido no experimento indicado pela figura 19, voltou-se a literatura para buscar mais informações sobre cinética de adsorção. Após revisão da literatura, decidiu-se alterar o modo de trabalho realizando o experimento com 40 ml de solução de íons cobre, 0.500 gramas de adsorvente, agitação em tubo falcon na posição horizontal e, também, repetir o experimento com agitação na posição vertical para tentar uma reprodutibilidade dos estudos anteriores éter um comparativo entre os diferentes métodos de experimento. No entanto, pensou-se inicialmente em verificar o efeito da intensidade de rotação da mesa agitadora (Fator) no processo de adsorção na posição horizontal.

Para tanto, preparou-se uma solução teórica de 150.0 mg/l e montou-se 4 amostras contendo 40 ml de solução e 0.500 gramas de FCNT. Cada amostra foi submetida a uma intensidade de rotação da mesa agitadora durante 10 minutos na posição horizontal. A tabela 18 e a figura 20 apresentam os dados e resultados do experimento.

Tabela 18 Teste de variação da intensidade de agitação.

Amostra	Massa de fibra (g)	Intensidade de Agitação	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cobre adsorvido (mg)	Relação Cu(II)/fibra (mg/g)
00		Fator rpm	0	0,0263	131,5		
01	0,505	300,0	105	0,0227	113,4	0,72	1,43
02	0,501	400,0	145	0,0228	113,8	0,70	1,41
03	0,509	500,0	185	0,0236	117,9	0,54	1,06
04	0,502	600,0	225	0,0245	122,3	0,37	0,73

Figura 20 – Teste de variação da intensidade de rotação.



A partir do estudo do efeito da intensidade de agitação no processo de adsorção pode-se concluir que agitação horizontal sob 105 rpm (Fator 300.0 da mesa) gera valores máximos de adsorção sob mesmas condições de trabalho.

Todos os dados experimentais obtidos foram utilizados para determinar as melhores condições de trabalho. Assim sendo, partiu-se de 40 ml de solução de Cu(II), 0.500 gramas de adsorvente, amostras em tubos falcon sob agitação horizontal com intensidade de 105 rpm (Fator 300.0 da mesa). Os dados do experimento e os resultados estão apresentados nas tabelas 19 e 20 e na figura 21.

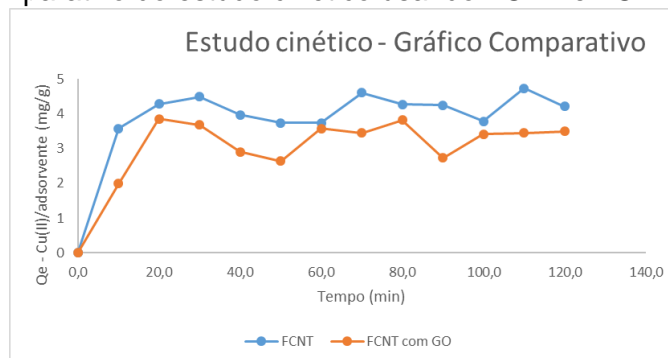
Tabela 19 - Estudo cinético de Cu(II) com FCNT.

Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu(II)/fibra (mg/g)
	0	0,0257	128,6	0,00	
0,506	10	0,0167	83,4	1,81	3,58
0,504	20	0,0149	74,7	2,16	4,28
0,500	30	0,0145	72,4	2,25	4,49
0,505	40	0,0157	78,4	2,01	3,98
0,507	50	0,0162	81,2	1,90	3,74
0,503	60	0,0163	81,6	1,88	3,74
0,505	70	0,0141	70,4	2,33	4,61
0,504	80	0,0149	74,7	2,16	4,28
0,501	90	0,0151	75,4	2,13	4,25
0,502	100	0,0162	81,1	1,90	3,79
0,506	110	0,0138	68,8	2,39	4,73
0,506	120	0,0151	75,3	2,13	4,22

Tabela 20 Estudo cinético de Cu(II) e FCNT com GO.

Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu(II)/fibra (mg/g)
	0	0,0257	128,6	0,00	
0,501	10	0,0208	103,8	0,99	1,99
0,503	20	0,0160	80,1	1,94	3,86
0,501	30	0,0165	82,6	1,84	3,68
0,502	40	0,0184	92,1	1,46	2,91
0,502	50	0,0191	95,5	1,33	2,64
0,503	60	0,0167	83,6	1,80	3,58
0,507	70	0,0170	84,9	1,75	3,45
0,508	80	0,0160	80,0	1,94	3,83
0,506	90	0,0188	94,1	1,38	2,73
0,502	100	0,0172	85,8	1,71	3,42
0,502	110	0,0171	85,3	1,73	3,45
0,505	120	0,0169	84,4	1,77	3,50

Figura 21 - Gráfico comparativo do estudo cinético usando FCNT e FCNT com GO.



O experimento apresentado na figura 21 mostra que o substrato FCNT tem maior capacidade de adsorção em relação ao substrato FCNT com GO.

Na tentativa de confirmar a reprodutibilidade do experimento indicado na figura 18, fez-se novamente o experimento na posição vertical usando 20 ml de solução e 0.500 gramas de adsorvente. Os dados e resultados do experimento estão apresentados nas tabelas 21 e 22 e na figura 22.

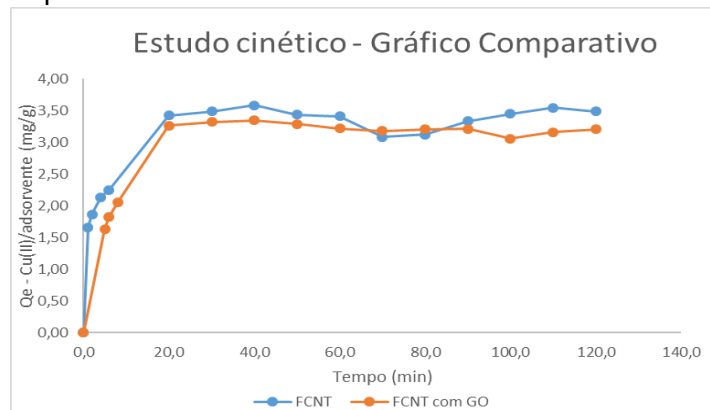
Tabela 21 - Estudo cinético de Cu(II) com FCNT.

Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu(II)/fibra (mg/g)
	0	0,0253	126,4	0,00	
0,502	1	0,0170	84,8	0,83	1,66
0,505	2	0,0159	79,3	0,94	1,87
0,503	4	0,0146	72,8	1,07	2,14
0,502	6	0,0140	69,9	1,13	2,25
0,504	20	0,0080	40,0	1,73	3,43
0,500	30	0,0078	39,2	1,74	3,49
0,504	40	0,0072	36,1	1,81	3,58
0,504	50	0,0079	39,7	1,73	3,44
0,504	60	0,0081	40,5	1,72	3,41
0,501	70	0,0098	49,1	1,55	3,08
0,505	80	0,0095	47,6	1,58	3,12
0,501	90	0,0086	43,0	1,67	3,33
0,506	100	0,0078	39,0	1,75	3,45
0,501	110	0,0075	37,6	1,78	3,55
0,504	120	0,0077	38,6	1,76	3,49

Tabela 22 Estudo cinético de Cu(II) e FCNT com GO.

Massa de fibra (g)	Tempo de agitação (min)	Absorbância	Cu(II) (mg/l)	Cu(II) adsorvido (mg)	Relação Cu(II)/fibra (mg/g)
	0	0,0253	126,4	0,00	
0,507	5	0,0170	85,0	0,83	1,63
0,504	6	0,0161	80,3	0,92	1,83
0,502	8	0,0150	74,9	1,03	2,05
0,501	20	0,0089	44,6	1,64	3,27
0,504	30	0,0085	42,7	1,68	3,32
0,504	40	0,0084	42,1	1,69	3,35
0,503	50	0,0087	43,7	1,65	3,29
0,503	60	0,0091	45,4	1,62	3,22
0,502	70	0,0093	46,5	1,60	3,18
0,506	80	0,0091	45,3	1,62	3,21
0,504	90	0,0091	45,4	1,62	3,21
0,508	100	0,0098	48,9	1,55	3,06
0,502	110	0,0094	47,1	1,59	3,16
0,502	120	0,0092	45,9	1,61	3,21

Figura 22 - Gráfico comparativo do estudo cinético usando FCNT e FCNT com GO.



As figuras 21 e 22 apresentam comportamento cinético parecido mesmo com a variação de alguns parâmetros do experimento. Esses resultados obtidos no estudo cinético são mais próximos da literatura, que indica uma ascensão no valor de Q_e seguido de um patamar de equilíbrio nos primeiros minutos. Esses gráficos também indicam que os experimentos estão começando a ser otimizados, ou seja, a metodologia está começando a ser ajustada em condições otimizadas, porém o substrato FCNT é mais eficiente que o substrato FCNT com adição de GO.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de adsorção é muito importante no tratamento de água, principalmente no que se refere a retirada de metais pesados, porém, nesse estudo, detectou-se uma dificuldade em reproduzir os resultados obtidos para possibilitar avanço nas pesquisas e trabalhos experimentais.

A literatura informa que adsorventes com maiores áreas superficiais são de extrema importância para os experimentos de adsorção, porém ao utilizar essa técnica, nesse estudo, as dificuldades no processo foram muito impactantes na obtenção de resultados confiáveis.

Decidiu-se mudar o estado do adsorvente de fibra de coco triturada para fibra de coco não triturada para contornar o erro experimental que perdurou durante muitos experimentos. Feito essa alteração na metodologia, obteve-se adsorção máxima de Cu(II) na fibra de coco não triturada $Q_{máx} = 2.04$ mg/g, constante de Langmuir $K_L = 2.9\%$ e $R_L = 0.94$ indicando que a adsorção de Cu(II) na FCNT é do tipo favorável. O principal objetivo da presente pesquisa esteve em melhorar a capacidade do processo de adsorção ao acrescentar óxido de grafeno à FCNT. O primeiro estudo cinético atendeu as expectativas estabelecidas, o substrato FCNT com GO tendo uma capacidade de adsorção superior a FCNT em relação ao tempo. Esse resultado não foi passível de reprodutibilidade mesmo após novas considerações e algumas mudanças na

metodologia de trabalho. A revisão da literatura sobre cinética de adsorção agregou conhecimento sobre o assunto e possibilitou estabelecer novas condições que permitiram reprodutibilidade do estudo cinético com FCNT e FCNT com GO mesmo após variar alguns parâmetros do experimento, porém foram obtidos outros resultados.

Chega-se à conclusão, nesse projeto de pesquisa, baseado nos últimos resultados de estudo cinético de adsorção comparativo entre FCNT e FCNT com GO que o óxido de grafeno ao ocupar um sítio ativo da fibra de coco, não se torna um sítio ativo com maior potencial de energia, por isso obteve-se, para FCNT com GO, capacidade de adsorção inferior a FCNT de maneira repetida em mais de um experimento realizado.

6. REFERÊNCIAS

BHATNAGAR. **Coconut-based biosorbents for water treatment: A review of the recent literature**. 2010

D. GU, J. B. Fein. **Adsorption of metals onto graphene oxide: surface complexation modeling and linear free energy relationships**. 2015

DROGUETT, S. **Elementos de Catalisis Heterogenea, Serie de Química**. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Monografía No. 26. 1983.

MASEL, R. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. Wiley Series in Chemical Engineering.1996.

MEIO FILTRANTE. **Uso eficiente de carvão ativado como meio filtrante em processos industriais**. Disponível em:
<http://www.meiofiltrante.com.br/materias_ver.asp?id=502&revista=n39>. Acesso em 17 de outubro de 2015.

METACALF and EDDY, **Wastewater engineering, treatment and reuse**. 4th. Ed., McGraw Hill. 2003

Contatos: wesleyrodrigues.eng2014@gmail.com, maura.rossi@mackenzie.br