UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO COMPETITIVA DE ÍONS PRATA E COBRE EM ARGILA BENTONÍTICA

WESLLEY CALIXTO DE OLIVEIRA RAMOS

Maceió
2021

WESLLEY CALIXTO DE OLIVEIRA RAMOS

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO COMPETITIVA DE ÍONS PRATA E COBRE EM ARGILA BENTONÍTICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti.

Maceió
2021

Catalogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

R175s Ramos, Weslley Calixto de Oliveira.

Simulação computacional de uma coluna de adsorção competitiva de íons prata e cobre em argila bentonítica / Weslley Calixto de Oliveira Ramos. – 2021.

51 f. il. : figs. ; tabs. color.

Orientador: João Inácio Soletti.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química). Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió,2021.

Bibliografia: f. 48-51.

1. Curva de ruptura. 2. *Aspen adsorption*. 3. Simulação (Computadores). 4. Prata (Íons). 5. Cobre (Íons). I. Título.

CDU: 66.067.8.081.3

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

WESLLEY CALIXTO DE OLIVEIRA RAMOS

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO COMPETITIVA DE ÍONS PRATA E COBRE EM ARGILA BENTONÍTICA

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. JOÃO INÁCIO SOLETTI (ORIENTADOR)

Dayana de Gusmão Coêlho

Profª. Drª. DAYANA DE GUSMÃO COÊLHO

Prof. Dr. WILLIAM GONÇALVES VIEIRA

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de estar finalizando mais um ciclo da minha vida.

A toda minha família, que mesmo longe, foram essências em minha educação, além de apoiar e incentivar sempre que necessário, reduzindo ao máximo as barreiras que estivessem a seu alcance.

Ao Professor João Inácio Soletti, pela orientação para este trabalho, bem como outros realizados durante minha estada no Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos – LASSOP.

Ao Professor Frede de Oliveira Carvalho, que sempre insistiu no desenvolvimento e autonomia de seus orientados.

A todos os que passaram pelo LASSOP, no decorrer destes anos após meu ingresso, em especial Mozart Daltro, Livia Ribeiro, Rodrigo Farias, Alef Thomson, Felipe Duarte e Sannyele Alcantara. Agradeço pelos esclarecimentos, diálogos, auxílios e companheirismo.

RESUMO

A atividade humana gera impactos ao meio ambiente e, no século tão tecnológico quanto o atual, sua degradação torna-se cada vez mais acentuada. As diversas indústrias existentes pelo globo fazem uso de recursos naturais para gerar seu produto e atingir seu público alvo, mas traz consigo impactos ao meio ambiente pelo lançamento de seus resíduos. Visando a preservação ambiental, surgiram órgãos reguladores que delimitam as concentrações máximas de componentes nos fluidos despejados no meio. No Brasil, trata-se do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Os organismos vivos tendem a acumular componentes não biodegradáveis, dos quais diversos são apontados cancerígenos. O cobre e a prata são exemplos de componentes não biodegradáveis, que em excesso podem gerar danos extensivos, logo, torna-se importante assegurar suas concentrações a níveis baixíssimos. Buscando-se minimizar os danos causados ao Meio Ambiente pelo homem, surgiram várias metodologias para tratamento de efluentes, uma delas a adsorção. A capacidade de remover cátions e ânions por adsorção e troca iônica, torna a argila um constituinte de suma importância no combate a poluentes. As argilas bentônicas, por exemplo, possuem a capacidade de aumentar seu volume quando em contato com umidade, aumentando a área de contato e adsorção. A simulação computacional viabiliza a avaliação de processos complexos por meio da análise da interação de seus constituintes, buscando reproduzir o fenômeno requerido de forma mais fidedigna possível. Utilizando-se dados literários e a metodologia desenvolvida pela AspenTech®, empregou-se o *Aspen Adsorption® V.11* à simulação de um leito de sorção de uma solução bicomponente de íons prata e cobre com o objetivo de validar, viabilizar e otimizar um sistema de remoção de componentes, atendendo as perspectivas ambientais e econômicas da atualidade. As curvas de ruptura obtidas através do ambiente expressaram a influência dos parâmetros de processo na adsorção, assim foi possível analisar quais alterações favorecem o processo.

Palavras-Chave: Curva de ruptura; *Aspen Adsorption*; Simulação computacional; Íons de prata e cobre.

ABSTRACT

Human activity generates impacts on the environment and, in the century as technological as the current one, its degradation becomes more and more accentuated. The various industries existing around the globe make use of natural resources to generate their product and reach their target audience, but it brings with it impacts on the environment through the release of their waste. In order to preserve the environment, regulatory bodies have emerged that limit the maximum concentrations of components in the fluids discharged into the medium. In Brazil, it is the Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Living organisms tend to accumulate non-biodegradable components, of which several are identified as carcinogens. Copper and silver are examples of non-biodegradable components, which in excess can generate extensive damage, so it is important to ensure their concentrations at very low levels. In an attempt to minimize the damage caused to the Environment by man, several methodologies for the treatment of effluents have emerged, one of which is adsorption. The ability to remove cations and anions by adsorption and ion exchange, makes clay a very important constituent in combating pollutants. Benthic clays, for example, have the ability to increase their volume when in contact with moisture, increasing the area of contact and adsorption. Computer simulation enables the evaluation of complex processes by analyzing the interaction of their constituents, seeking to reproduce the required phenomenon in the most reliable way possible. Using literary data and the methodology developed by AspenTech®, *Aspen Adsorption® V.11* was used to simulate a sorption bed of a two-component solution of silver and copper ions in order to validate, enable and optimize a system removal of components, taking into account the environmental and economic perspectives of today. The rupture curves obtained through the environment expressed the influence of the process parameters on the adsorption, so it was possible to analyze which changes favor the process.

Keywords: Breaking curve; Aspen Adsorption; Computer simulation; Silver and copper ions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de uma estrutura de resina com matriz de poliestireno.....20
Figura 2 - Processo de osmose reversa.....21
Figura 3 - Estrutura química típica da argila esmectítica.....27
Figura 4 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.....28
Figura 5 - Etapas da cinética de adsorção. 31
Figura 6 - Representação de um sistema de adsorção leito fixo e sua curva de ruptura até o ponto de saturação. 34
Figura 7 - Esquema geral da unidade de adsorção.....37
Figura 8 - Curva de ruptura obtida por meio de estudo fluidodinâmico de uma coluna de adsorção competitiva de íons prata e cobre.....40
Figura 9 - Curva de ruptura estimada, via *Aspen Adsorption*, utilizando parâmetros experimentais para vazão 3 mL/min.....41
Figura 10 - Curva de ruptura estimada, via *Aspen Adsorption*, variando-se vazão de alimentação da coluna. 42
Figura 11 - Curva de ruptura estimada, via *Aspen Adsorption*, variando-se as concentrações iniciais de soluto.....43
Figura 12 - Curva de ruptura estimada, via *Aspen Adsorption*, variando-se o diâmetro da coluna.....44
Figura 13 - Curva de ruptura estimada, via *Aspen Adsorption*, variando-se a altura da coluna.....45

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Comparação de características entre fisissorção e quimissorção.....23
Quadro 2 - Materiais adsorventes e aplicações 26
Quadro 3 - Resumo da influência de variáveis no desempenho de uma coluna de adsorção.....46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes 16
Tabela 2 - Propriedades do adsorvente empregadas para a simulação 37
Tabela 3 - Parâmetros de isoterma e coeficiente de transferência de massa para solução equimolar bicomponente de prata (1 mmol/L) e cobre (1 mmol/L) a 20 ºC..38
Tabela 4 - Parâmetros variados na simulação do processo adsortivo. 39

LISTA DE SÍMBOLOS

A^+: cátion de grau de periculosidade menor

B^+: cátion de grau de periculosidade maior

C: concentração de adsorbato em solução ($mmol.L^{-1}$)

C_0: concentração inicial de adsorbato em solução ($mmol.l^{-1}$)

C_e: concentração de adsorbato em solução no equilíbrio ($mmol.L^{-1}$)

C_l: concentração de adsorbato no filme circunvizinho a face sólida ($mmol.L^{-1}$)

C_S: concentração de adsorbato no adsorvente ($mmol.L^{-1}$)

k_1: constante cinética de primeira ordem (min^{-1})

k_2: constante cinética de segunda ordem ($g.mmol^{-1}.min^{-1}$)

k_i: constante de difusão intraparticular ($mmol.g^{-1}.min^{-0,5}$)

K_f: constante de Freundlich que afere a extensão do processo adsortivo ($L.mmol^{-1}$)

K_L: constante de Langmuir para afinidade do soluto pelo adsorvente no equilíbrio ($L.mmol^{-1}$)

K_{L-F}: constante de equilíbrio para o modelo de Langmuir-Freundlich

K_{TM}: coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min^{-1})

m: massa de adsorvente seco (g)

M^-: grupo funcional da resina catiônica

n: constante sugestiva de Freundlich do grau de não linearidade entre as concentrações de adsobato no adsorvente e solução

q: quantidade adsorvida no adsorvente em determinado instante de tempo t ($mmol.g^{-1}$)

q_e: concentração de adsorbato no adsorvente em equilíbrio ($mmol.g^{-1}$)

q_{max}: quantidade máxima removida de adsorbato ($mmol.g^{-1}$)

t: tempo (min)

T: temperatura (ºC)

V: volume da solução (L)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
2 OBJETIVOS 14
2.1 GERAL 14
2.2 ESPECÍFICOS 14
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15
3.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS E A CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES 15
3.2 METAIS 16
3.2.1 Cobre (Cu) 17
3.2.2 Prata (Ag) 18
3.3 TÉCNICAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR METAIS TÓXICOS 19
3.3.1 Precipitação Química 19
3.3.2 Troca Iônica 20
3.3.3 Extração por Solvente 20
3.3.4 Eletrodiálise 21
3.3.5 Osmose Reversa 21
3.3.6 Adsorção 21
3.4 ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO 22
3.4.1 Fatores que afetam o processo de adsorção 23
3.4.1.1 Temperatura 23
3.4.1.2 pH 23
3.4.1.3 Propriedades do adsorbato 24
3.4.1.4 Propriedades do solvente 24
3.4.1.5 Propriedades do adsorvente 24
3.4.1.6 Área superficial do adsorvente 25
3.4.2 Adsorventes 25
3.4.2.1 Argilas e Argilominerais 26

3.4.2.2 Argila Bentonítica.....27
3.4.3 Equilíbrio e isotermas de adsorção 27
3.4.3.1 Isoterma de Langmuir.....29
3.4.3.2 Isorterma de Langmuir-Freundlich.....30
3.4.4 Cinética de adsorção.....30
3.4.4.1 Modelo de pseudoprimeira ordem 31
3.4.4.2 Modelo de pseudosegunda ordem 32
3.4.4.3 Modelo de difusão intraparticular.....32
3.4.4.4 Modelo de Transferência de Massa em Filme Externo.....32
3.4.5 Adsorção em leito fixo 33
3.5 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS.....34
4 METODOLOGIA.....36
4.1 PROPRIEDADES DO ADSORVENTE NECESSÁRIAS À SIMULAÇÃO.....36
4.2 DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS DE ADSORÇÃO PARA SISTEMA DINÂMICO EM LEITO FIXO 37
4.3 VARIAÇÃO DE PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO 38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 40
6 CONCLUSÃO.....47
REFERÊNCIAS.....48

1 INTRODUÇÃO

Os impactos causados ao meio ambiente vêm sendo pauta de diversos encontros, o mais recente a Rio+20. Tendo como foco os impactos ambientais causados pelo homem, estas reuniões buscam estabelecer ações para minimizar os danos ao Meio Ambiente, surgindo cada vez mais regulamentações rígidas (LESSA, 2012).

O crescimento industrial e populacional vem injetando cada vez mais poluentes ao meio ambiente. Desta forma, a poluição de recursos hídricos tende a se tornar cada vez mais acentuada. Esses poluentes são prejudiciais à saúde humana, e dentre eles tem-se os metais pesados provenientes das atividades industriais, como cádmio (Cd), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e prata (Ag) (PESSÔA, 2017).

O cobre é largamente utilizado em atividades mineradoras e de fundição, na elaboração de ligas, fios metálicos com cunho elétrico, encanamentos, além de sua utilização no setor automobilístico, como na confecção de radiadores. (FREITAS *et al*., 2018)

A aplicabilidade da prata é vasta, tem-se como exemplo a galvanoplastia, utilização em componentes médicos, devido sua atuação bactericida, equipamentos elétricos, tratamento de água, agindo como agente antimicrobiano, entre outras aplicações (CARLOS *et al*., 2014).

A prata e o cobre são metais não biodegradáveis e acumulam-se gradualmente no corpo humano. Sua eliminação biológica pode levar dias, sendo o fígado e a bile componentes principais para esta remoção (SANTOS *et al*., 2014).

Expor-se continuamente a prata e cobre em concentrações relativamente altas, pode gerar efeitos negativos, no organismo, causados pela acumulação desses componentes. Nos casos mais simples, tem-se perda de peso e paladar. Logo, torna-se importante manter esses componentes a níveis baixos no corpo (AZEVEDO, 2003).

Devido o alto índice de contaminação de efluentes por atividades humanas, criou-se a necessidade de elaborar tecnologias com a intenção de remover seus contaminantes, os quais muitas vezes possuem resistência à extração por meio de tratamentos físico-químicos ou biodegradabilidade (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Diversas tecnologias podem ser empregadas para o tratamento de efluentes, uma delas a adsorção, a qual vem se mostrando eficiente na purificação dos mesmos. A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Nº 430/2011 define a concentração máxima de contaminantes nos efluentes, após tratamento, para serem descartados no meio ambiente (SILVA *et al.*, 2015; BRASIL, 2011a).

A adsorção é o acumulo de espécies presentes em um fluido, as quais são chamadas de adsorvatos ou adsorbatos, sobre a face de um sólido adsorvente, ou seja, trata da capacidade de retenção de moléculas por meio de um material sólido. Em sua maioria, os adsorventes são extremamente porosos e o processo adsortivo ocorre em sítios específicos (FIGUEIREDO, 2014).

Um adsorvente que vem revelando elevado grau para adsorção são as argilas, em especial as bentoníticas. As argilas basicamente são formadas por silicatos hidratados de ferro, magnésio e alumínio, possuem granulação fina e aparência terrosa. Além disso, são compostos naturais de fácil acesso. Uma característica das argilas bentoníticas é a capacidade de elevar sua área superficial quando em contato com a umidade, desta forma, passa a ter uma maior área de adsorção. (FREITAS, 2016)

A simulação computacional é empregada no estudo do comportamento de sistemas reais na tentativa de reproduzir o fenômeno requerido e viabiliza a avaliação de processos complexos por meio da análise da interação de seus constituintes (VICENTE, 2005).

Segundo Bruyne *et al*. (1977), o processo de simulação é compreendido como “a construção e manipulação de um modelo operatório representando todo, ou parte de um sistema ou processos que o caracterizam”. O *Aspen Adsorption* é excelente simulador para análise de gases ideias industriais e processos de adsorção líquida (ASPENTECH, 2009).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Simular o processo de adsorção de uma solução binária de íons de prata e cobre em argila bentonítica, em função de interesses econômicos e ambientais.

2.2 ESPECÍFICOS

- Simulação computacional da adsorção em leito fixo de uma solução bicomponente de íons prata e cobre em argila bentonítica.
- Comparação e validação dos dados experimentais, da literatura, com os computacionais, obtidos neste trabalho.
- Análise de condições operacionais de uma coluna de adsorção em leito fixo.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção tem por objetivo realizar uma revisão bibliográfica sobre o tema abordado neste trabalho, perpassando por assuntos referentes a efluentes industriais, contaminantes de recursos hídricos e seus métodos de tratamento, como a adsorção, a qual é a base para este trabalho de simulação.

3.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS E A CONTAMINAÇÃO DE EFLUENTES

Um dos indícios de qualidade urbana é a água utilizada para ingestão e consumo humano, levando como parâmetros adjacentes sua demanda para centros urbanos e sua densidade demográfica (BASTOS, 2016).

Conforme a Portaria Nº. 2.914 de 2012 de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde, a água potável é aquela dirigida para a ingestão, elaboração de alimentos e higienização individual, dentro dos padrões químicos, microbiológicos e organolépticos, não oferecendo riscos a saúde humana (BRASIL, 2011b).

A água que possui organismos e substâncias nocivas à saúde humana é dita contaminada. Esta é imprópria para ingestão humana. A poluição da água pode ocorrer de forma específica, onde os contaminantes se concentram em certo local do recurso hídrico, ou disseminada, onde atinge todo o recurso. A poluição por ocorrer por diversas vias, a principal delas são os resíduos industriais (VITO, 2007).

Segundo o dicionário Aurélio (FERREIRA, 2010a), resíduo é “1 – Remanescente. 2 – Aquilo que resta de qualquer substância; resto. 3 – O Resíduo (2) do que sofreu alteração de qualquer agente exterior, por processos mecânicos, químicos, físicos, etc.”

O resíduo mais heterogêneo dentre todos é o industrial, seja em questões qualitativas quanto quantitativas. As operações industriais são as que possuem maior potencial na geração de resíduos tóxicos, a exemplo têm-se produtos químicos como mercúrio, prata, cobre, entre outros. Os processos de recolhimento, aplicação de métodos de tratamento e deposição final estão sob responsabilidade de seu gerador, tendo as prefeituras municipais de inspecioná-los afim de evitar o lançamento de rejeitos no Meio Ambiente e garantir sua manutenção (LOPES, 2006).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, é o órgão informativo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA), com a finalidade de

auxiliar, examinar e consagrar ao Governo direcionamentos para a utilização e manutenção do meio ambiente e seus recursos. A Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, trata sobre os padrões e condições para o despejo de efluentes em recursos hídricos. Para atender a estes padrões devem ser realizados tratamentos específicos para cada tipo de poluente. A Tabela 1 expõe os valores máximos exigidos pela Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011, para o lançamento de efluentes em recursos hídricos. Quando o efluente não está dentro desses padrões é necessário realizar o tratamento do mesmo antes de seu despejo (LISSNER; GRUBER, 2009; BRASIL, 2005).

Tabela 1 - Padrões de lançamento de efluentes

Parâmetros inorgânicos	**Valores máximos**
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr^{+6}
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr^{+3}
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,3 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
Parâmetros Orgânicos	**Valores máximos**
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C_6H_5OH
Tetracloreto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroeteno	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L

Fonte: BRASIL, 2011a.

3.2 METAIS

Os metais são caracterizados por serem elementos químicos com elevada taxa de condução térmica e elétrica, apresentando também brilho próprio. Os metais

tóxicos, também chamados por metais pesados, são um grupo específico de elementos que em geral possuem número atômico acima de 20 ou densidade atômica superior a 5 g/cm³, porém há várias controversas relacionadas a essa e outras designações (ZAFALON, 2020).

Os metais, em geral, são absorvidos no intestino, por possuir elevada superfície de absorção devido a suas microvilosidades. Outro ponto importante para a absorção neste órgão trata-se desses elementos serem encontrados não ionizados. O corpo humano possui capacidade para eliminação desses materiais, porém há limitações em quantidades, e quando sua absorção supera a quantidade que pode ser eliminada, ocorre o acumulo no organismo, processo nomeado por bioacumulação (ZAFALON, 2020).

Os metais, em geral, não são biodegradáveis, por este fato tendem a se acumular no decorrer de sua absorção. Certos elementos possuem perigos mais elevados que outros, a exemplo do Mercúrio (Hg) e Chumbo (Pb), que podem desencadear doenças crônicas, carcerigênas e danos teratogênicos, entre outros efeitos gerados aos organismos vivos. (CUNHA FILHO, 2013)

As consequências tóxicas dos metais são apresentadas de acordo com o tipo de evento, onde podem desencadear efeitos de forma aguda, evidente, a curtos, médios e longos prazos. Entretanto, a geração de efeitos tóxicos é proporcionada pela quantidade assimilada do metal no organismo, podendo afetar diversos pontos do mesmo (CUNHA FILHO, 2013).

A incorporação desses elementos pode ser influenciada por diversos fatores, para seres humanos, um deles é a dieta, visto que a interação com outros metais pode dificultar ou facilitar sua bioassimilação. Por exemplo, a incorporação de fosfatos, cálcio e ferro minimiza a assimilação de chumbo. De forma similar, ocorre para outros compostos. Nos últimos anos, a assimilação de diversos elementos vem crescendo consideravelmente, implicando no aumento dos efeitos tóxicos na população (CUNHA FILHO, 2013).

3.2.1 Cobre (Cu)

O cobre *in natura* é principalmente identificado em minerais. Especula-se que o cobre tenha sido o primeiro composto metálico conhecido e trabalhado desde a origem das civilizações. Este foi de suma importância para a progressão de civilizações antigas, chegando à chamada idade do bronze. É um material dúctil e

maleável, facilitando seu trabalho para atingir a forma desejada, além de possuir cor avermelhada (RODRIGUES *et al.*, 2012).

Nos dias atuais, são utilizados processos pirometalúgicos e hidrometalúrgicos para a extração do cobre de sua forma nativa, e a partir de procedimentos eletrolíticos adquiri-lo em formas mais puras. O Cobre possui 3 estados oxidativos Cu^{1+}, Cu^{2+} e Cu^{3+}, sendo o Cu^{2+} o mais estável em sua forma hidratada. Em sua forma metálica, possui extraordinária condutividade térmica e elétrica, além de elevada resistência à corrosão, ser flexível e barato, quando comparado a outros metais, como ouro e prata (RODRIGUES *et al.*, 2012).

O cobre possui papel funcional no corpo humano, estando distribuído nas mais variadas concentrações. Entre suas principais atuações, tem-se a movimentação de ferro no processo de síntese de hemoglobina e adrenalina, além da formação do tecido conjuntivo. Por possuir atração com grupos S-H de enumeras enzimas e proteínas, grandes concentrações de seu composto solúvel podem ser tóxicas ao organismo, podendo causar epilepsia, perda do paladar, melanoma, entre outras doenças (FREITAS, 2016; AZEVEDO, 2003).

Conforme Resolução de Diretoria Colegiada – RDC Nº 269, de 22 de Setembro de 2005, é recomendada a ingestão diária de 900 µg, deste composto, para adultos. Já o CONAMA, conforme Resolução Nº 430, definiu que o limite de lançamento de cobre dissolvido em efluentes é 1,0 mg/L.

3.2.2 Prata (Ag)

Um dos primeiros metais a ser utilizado e trabalhado na história da humanidade, há objetos feitos a prata datados de 5.000 a.C. É um material que apresenta alta condutividade elétrica, maleável, dúctil e de aspecto reluzente, além de possuir alta resistência a corrosão. Sua identificação e extração geralmente ocorrem a partir de minerais, assim como ocorre com o cobre (SOUZA *et al.*, 2013).

Em sua maioria, a prata apresenta-se com estado oxidativo Ag^{1+}, porém quando apresentada na forma de AgF_2, apresenta-se com carga +2. Por não possuir susceptibilidade a oxidação por íons H^+, é considerado um metal nobre, justificando sua aplicação para adornos. Entretanto, quando ocorre sua exposição ao ar, lentamente a prata perde seu brilho, por conta da formação de sulfeto de prata (Ag_2S) (SOUZA *et al.*, 2013).

Os íons de Ag^{+} possuem atividade antifúngica e antibactericida, justificando a utilização de seus compostos na medicina e processos de tratamento de água. A decorrer do tempo de exposição e doses ingeridas de prata, podem-se ocasionar perda de peso, além de efeitos negativos neurológicos, imunológicos e dermatológicos. Entretanto, não há histórico de letalidade em humanos (SOUZA *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2014).

O CONAMA, conforme Resolução Nº 430, definiu como sendo 0,1 mg/L o máximo de prata total no despejo de efluentes.

3.3 TÉCNICAS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTAMINADOS POR METAIS TÓXICOS

O tratamento de efluentes tem por objetivo condicionar o rejeito dentro dos padrões estabelecidos pela legislação, cada vez mais rigorosas, e, em alguns casos, adequar a água para reutilização. Os tratamentos são agrupados de acordo com as operações unitárias empregadas e/ou com as características dos poluentes, podendo eles serem de origem química, física ou biológica. Várias são as técnicas e metodologias utilizadas para a recuperação e/ou remoção de compostos nocivos ao homem ou Meio Ambiente (MARCHETTI, 2014; FREITAS 2016).

3.3.1 Precipitação Química

Empregada no tratamento de efluentes líquidos, a técnica da precipitação química é de baixa complexidade e baixo custo, a depender dos reagentes utilizados. Os reagentes interagem com os íons dos metais pesados e geram elementos insolúveis no meio aquoso, os quais posteriormente são submetidos à sedimentação ou filtração para sua separação (FERREIRA, 2010b; CARVALHO, 2014).

Sendo o mais usual na supressão de metais pesados, a metodologia mais comum emprega o uso de hidróxidos, por possuírem bom gerenciamento de pH, baixo custo e simplicidade. Entretanto, para o caso de variados metais em mesma solução, é necessária a verificação de compatibilidade para os compostos de interesse, pois o pH ideal pode não ser o mesmo entre eles (CARVALHO, 2014).

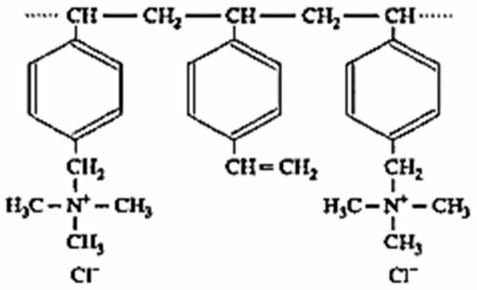
3.3.2 Troca Iônica

A troca iônica é baseada na substituição de íons de interesse por espécies iônicas em quantidades equivalentes, porém com baixo potencial nocivo. Podendo ser delineada como uma troca de íons, entre fase líquida e sólida, reversível. Pode ser representada de acordo com a Equação 1: (RIANI, 2008)

$$M^-A^+ + B^+ \leftrightarrow M^-B^+ + A^+ \quad (1)$$

A Equação 1 trata de uma reação de troca catiônica, onde A^+ e B^+ são os cátions, e M^- é representado pelo grupo funcional oriundo da resina. De forma similar ocorre a reação de troca aniônica. As resinas destinadas a troca-iônica variam conforme grupos de troca, aspectos físico-quimicos e estabelecimento da matriz. A mais usual são resinas geradas por meio da polimerização de estireno (RIANI, 2008).

Figura 1 - Exemplo de uma estrutura de resina com matriz de poliestireno



Fonte: BUCHARD, 1979.

Quando utilizada na remoção de metais preciosos, esta metodologia torna-se viável, visto que é relativamente onerosa (FREITAS, 2016).

3.3.3 Extração por Solvente

A extração por solventes é uma metodologia empregada por processos hidrometalúrgicos para fracionamento e enriquecimento de solutos. Consiste da interação de duas fases praticamente imiscíveis, por meio de agitação, ocorrendo à transferência do elemento de interesse para o extrator, por meio da formação de complexos metálicos. Vale salientar que a fase empobrecida é o rafinado (ALIPRANDINI, 2017; FREITAS, 2016).

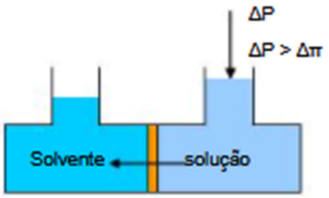
3.3.4 Eletrodiálise

A força motora para o processo de eletrodiálise é a eletricidade. Utilizada primordialmente na dessalinização de águas salobras, a geração de água apta ao consumo humano, potável, é a principal aplicabilidade industrial para esta técnica. Baseado no deslocamento seletivo de íons da solução através de membranas de troca iônica por meio de forças eletrostáticas separando cátions e ânios, possuí como principal característica seletora a permeabilidade da membrana (SANTOS, 2016).

3.3.5 Osmose Reversa

Uma técnica de custo elevado, é regida pela utilização de uma barreira de alta seletividade, membrana, que, atuando pela atividade de uma força motora, propicia a separação de elementos específicos da solução dispersante, obtendo-se duas correntes, uma diluída e outra concentrada, rica no composto de maior permeabilidade (RICCI, 2015; BANDEIRA, 2007).

Figura 2 - Processo de osmose reversa



Fonte: BANDEIRA, 2007.

3.3.6 Adsorção

Nas últimas décadas, a adsorção vem ganhando espaço em diversas áreas, uma delas é a recuperação e extração de metais tóxicos a partir de fluidos. Compostos detectados em quantidades baixíssimas, traços, normalmente possuem resistência à remoção por tratamentos físico-químicos e degradação biológica, entretanto a adsorção é uma técnica efetiva para extração de baixas quantidades, tornando-se importante como sistema purificação e separação (FREITAS, 2016).

Basicamente, trata-se de um processo de transferência de massa no qual os elementos de interesse de uma solução (adsorvato ou adsorbato) são aderidos à superfície de um adsorvente por meio de interações físicas ou químicas (LESSA, 2012).

A bioadsorção é uma adsorção fazendo-se uso de materiais biológicos como adsorvente. Há estudos que comprovam a eficiência da massa microbiana como adsorvente na extração de componentes indesejados de soluções aquosas. Entretanto, ainda há mecanismos no processo bioadsortivo que são desconhecidos, visto o envolvimento de processos metabólicos dos microrganismos (RIBEIRO, 2020).

3.4 ESTUDO DO PROCESSO ADSORTIVO

A adsorção estuda a capacidade dos sólidos em concentrar substâncias específicas em sua superfície. A transferência de massa é o processo base para que ocorra a adsorção, visto que é necessária a migração das substâncias de um fluido para o sólido (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A espécie sólida que serve como aderente é chamada de adsorvente, já a aderida é o adsorvato ou adsorbato. Normalmente, os adsorvente são sólidos porosos, e quanto maior sua área superficial, mais favorável tende a ser o processo adsortivo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Mecanismos cinéticos, estéricos e de equilíbrio são a base das operações de segregação por adsorção. Para o primeiro, a difusividade das espécies nos poros é o principal fator decisivo para o processo. Já para o segundo, trata-se das dimensões características dos poros do adsorvente. Entretanto, para o mecanismo de equilíbrio, refere-se a seletividade e compatibilidade com o adsorbato (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A classificação da adsorção pode ser dada de acordo com a índole das forças envolvidas, físicas ou químicas. A Fisissorção, ou adsorção física, possui como característica principal a utilização de forças de Van der Walls para o processo de concentração do adsorvato à superfície do sólido adsorvente. Vale salientar que as interações por força de Van der Walls possuem grande alcance, mas são relativamente fracas (NASCIMENTO *et al.*, 2014; LESSA, 2012).

Quanto à quimissorção ou adsorção química, abrange o compartilhamento ou troca de elétrons entre as espécies envolvidas, adsorvato e adsorvente. Logo, no caso da adsorção química tem-se efetivamente uma reação química, formando um complexo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014; LESSA, 2012). No Quadro 1, são expostas algumas diferenças entre a quimissorção e fisissorção.

Quadro 1 - Comparação de características entre fisissorção e quimissorção

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção	Normalmente de 5 a 40 kJ/mol	Normalmente de 40 a 800 kJ/mol
Especificidade	Não específica	Altamente específica
Natureza da fase adsorvida	Pode ocorrer tanto em monocamada como também em multicamadas, não havendo dissociação das espécies adsorvidas	Ocorre somente em monocamadas (pode envolver dissociação)
Faixa de Temperatura	Só é significante a baixas temperaturas	É possível sob grandes faixas de temperatura
Forças de adsorção	Não há transferência de elétrons, embora o adsorbato possa ser polarizado	Há transferência de elétrons conduzindo a formação de ligação entre adsorbato e adsorvente
Reversibilidade	Rápida, não ativada (ou pouco ativada) e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

Fonte: (RUTHVEN, 1984)

A quimissorção é extremamente específica, não são todos os sólidos que detém sítios ativos aptos a adsorver por meio de reação química o adsorvato. A fisissorção, em contra partida, é inespecífica (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.4.1 Fatores que afetam o processo de adsorção

Existem vários fatores que interferem na adsorção, a exemplo das propriedades do adsorvato e adsorvente, pH do substrato, temperatura, solubilidade, área superficial, entre outros (VASQUES, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.4.1.1 Temperatura

Afetando toda a extensão do processo adsortivo, visto que, normalmente, trata-se de um processo exotérmico, o aumento da temperatura pode gerar um acréscimo na energia cinética e deslocamento das espécies da solução, podendo ocasionar a dessorção de elementos não desejáveis da superfície. Além disso, pode provocar variação na taxa de difusão intraparticular do adsorbato (VASQUES, 2008; CURBELO, 2002; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Segundo Nascimento *et al.*, 2014, o acréscimo na temperatura gera uma elevação na taxa de difusão do adsorbato na camada limite interna e externa aos poros por meio da redução da viscosidade da solução.

3.4.1.2 pH

Devido estar diretamente relacionado ao equilíbrio químico das reações, o pH interage na adsorção devido a determinação da distribuição das espécies químicas,

favorecendo a formação de certos compostos em relação a outros. A intensidade pode ser superior ou inferior de acordo com o adsorvente, visto que as cargas em sua superfície estão diretamente relacionadas a composição e características do adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Segundo Vasques, 2008, é necessário determinar o ponto ótimo de pH para cada caso, entretanto, normalmente, bases orgânicas possuem a adsorção favorecida quando o pH é alto, já ácidos orgânicos, quando o pH é baixo.

3.4.1.3 Propriedades do adsorbato

O diâmetro das partículas de adsorbato possui peso considerável no processo adsortivo quando a taxa mostra dependência efetiva do transporte intraparticular. Além disso, as características polares e apolares da espécie possuem grande influência no processo, visto que trata da solubilidade e afinidade do adsorvato no solvente. Quanto maior for à solubilidade do soluto na corrente do efluente, menor será a atração do mesmo com a superfície do material adsorvente. Para soluções aquosas, por exemplo, grupos polares tendem a dificultar a adsorção, visto que há uma elevada afinidade com moléculas de água (NASCIMENTO *et al.*, 2014; VASQUES, 2008).

Materiais lignocelulósicos normalmente possuem grupos polares, como aminas, hidroxilas, entre outros, os quais possuem alta afinidade por metais, gerando boas interações entre a superfície do adsorvente e o íon do metal (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

3.4.1.4 Propriedades do solvente

Não podendo competir com o adsorvente na atração do adsorbato, o solvente participa na formação da interface entre a superfície do sólido e soluto. A taxa de transferência é indicada proporcionalmente a tensão interfacial da fase sólida e líquida (CURBELO, 2002)

3.4.1.5 Propriedades do adsorvente

As características físico-químicas do adsorvente são determinantes para a operação de adsorção. A taxa e capacidade de sorção são proporcionais ao volume útil e distribuição de tamanho dos poros, grupos funcionais e área superficial do material utilizado, além da natureza do seu precursor (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O diâmetro do poro pode portar-se como agente controlador da adsorção, impedindo que moléculas de diâmetro elevado adentrem no poro, selecionando aquelas de diâmetros menores (CURBELO, 2002).

3.4.1.6 Área superficial do adsorvente

Considerando que a adsorção trata de um fenômeno de superfície, em geral, quanto maior for a área superficial do material adsorvente, maior será sua capacidade adsortiva. Porém, para partículas grandes de adsorbato, maiores que a circunferência dos poros, a área superficial interna acaba por não ser utilizada, visto o elemento não consegue adentrar no poro (CURBELO, 2002).

3.4.2 Adsorventes

Materiais sintéticos ou naturais, os adsorventes geralmente possuem estrutura monocristalina. A escolha do adsorvente para o processo adsortivo é suma importância para o desenvolvimento de um trabalho. Para atingir um elevado grau de remoção, o adsorvente necessita de alta área superficial, na maioria das vezes atingida por meio de estruturas extremamente porosas e com alto número de microporos (ALVES, 2013; CURBELO, 2002).

Os microporos tendem a ser ligeiramente maiores que as partículas de adsorvato, desta forma, as moléculas que adentram os capilares normalmente não se desprendem da superfície sólida devido à interação do campo de forças entre o sólido e soluto. (CURBELO, 2002)

Possuindo como papel principal levar as moléculas de soluto aos microporos, os mesoporos funcionam como canais de direcionamento, porém também auxiliam na capacidade adsortiva (CURBELO, 2002).

Entretanto, os macroporos possuem uma contribuição menor quanto ao quesito capacidade adsortiva. Semelhante aos mesoporos possui como principal tarefa o transporte facilitado das partículas, devido a uma resistência difusional reduzida (CURBELO, 2002).

Alta capacidade na adsorção de espécies líquidas ou gasosas não implica em seletividade, desta forma, há a necessidade de escolher criteriosamente o adsorvente quando se pretende remover um elemento em específico, a exemplo dos metais. Características como baixo custo de produção, disponibilidade, capacidade regenerativa, resistência mecânica e densidade, são buscadas em conjunto com a

seletividade a fim de selecionar um bom adsorvente (CURBELO, 2002; ALVES, 2013).

Em geral, o adsorvente mais empregado para o tratamento de fluidos é o carvão ativado. Obtido por meio da carbonização de inúmeros materiais provenientes da natureza, possui como característica principal a elevada área superficial e porosidade, as quais possuem influência direta na capacidade adsortiva (SILVA, 2010).

Excepcionais adsorventes, no tratamento de água, os carvões ativados atuam na remoção de compostos indesejáveis e características organolépticas. Entretanto, há uma busca constante por outros materiais com o intuito de substituí-lo (SILVA, 2010). O Quadro 2 expõe alguns materiais adsoventes, bem como suas principais aplicações.

Quadro 2 - Materiais adsorventes e aplicações

Material	**Aplicação**
Sílica gel	Secagem de gases, refrigerantes, solventes orgânicos, dessecantes de embalagens.
Alumina ativada	Secagem de gases, remoção de boro-fluoreto e fluoreto em processos de alquilação.
Zeólitas	Separação de oxigênio do ar, secagem de gases, purificação de hidrogênio, separação de olefinas e aromáticos.
Carvão ativado	Recuperação de vapores de solventes orgânicos, remoção de odor de gases, remoção de CO_2, SO_x e NO_x, purificação de água com destaque para remoção de fenol, orgânicos em baixas concentrações, compostos halogenados, metais pesados e cloro livre

Fonte: SILVA, 2010.

Recentemente, as argilas mostraram-se como materiais eficientes, separadamente, na extração de cobre e prata de efluentes (FREITAS, 2016).

3.4.2.1 Argilas e Argilominerais

Mineralogicamente, as argilas são descritas como um aglomerado de minerais com granulometria fina e aspecto terroso, onde existe a predominância de minerais argilosos, também conhecidos como silicatos hidratados. A composição básica dos silicatos é o oxigênio e o silício, estes que se ligam a outros compostos, a exemplo de Fe^{3+} e Mg^{2+}, entre outros (ALVES, 2013).

As características físicas dos argilominerais podem se expressar diferentemente nas variadas espécies. Sorção, troca iônica e endurecimento acentuado, quando submetido ao calor, são alguns dos exemplos. A disposição mineral das argilas é arquitetada por folhas octaédricas de alumina alternadas com

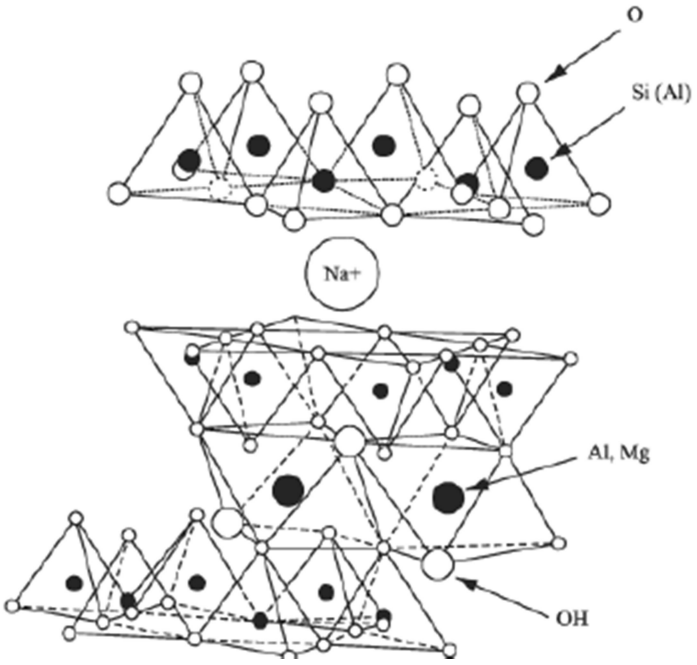
folhas tetraédricas de sílica. Há classificações de grupos e subgrupos para as argilas, sendo o das esmectitas um dos mais comuns, inclusive empregado em estudos adsortivos (ALVES, 2013; FREITAS, 2016).

3.4.2.2 Argila Bentonítica

A esmectita é um dos principais componentes das argilas bentoníticas, também chamadas por bentonitas, as quais possuem a característica de aumentar o próprio volume inúmeras vezes, ao entrar em contato com água. Na geologia, essa argila é formada por montmorilonita. (ALVES, 2013; FREITAS, 2016).

Apresentando partículas extremamente discretas, a elevada área específica, capacidade de troca catiônica, resistência a solventes e altas temperaturas são suas características fundamentais. A Figura 3 demonstra a estrutura usual das esmectitas. (ALVES, 2013; FREITAS, 2016).

Figura 3 - Estrutura química típica da argila esmectítica



Fonte: SILVA *et al.*, 2015.

3.4.3 Equilíbrio e isotermas de adsorção

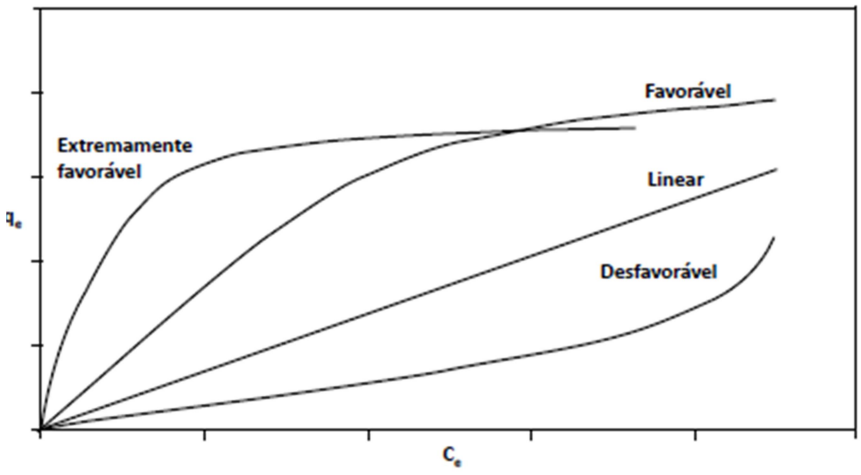
Os íons ou partículas de adsorbato tendem a deslocar-se do meio fluido para a superfície do material adsorvente até atingir o equilíbrio químico, quando a concentração do adsorvato torna-se constante na fase fluida. Tratando-se por adsorção física, tem-se simultaneamente os processos de adsorção e dessorção, sendo o primeiro mais relevante no início do processo. Quando as taxas de

adsorção e dessorção tornam-se iguais, o equilíbrio é atingido e pode-se determinar capacidade de adsorção de um material para as condições ao qual foi submetido. (NASCIMENTO *et al.*, 2014; FREITAS, 2016).

Concentração de adsorbato no líquido (C) e sólido (C_s), e temperatura (T) são as propriedades essenciais na determinação da capacidade de um adsorvente, tratando-se de um sistema em fase líquida. Mantendo-se uma delas, é possível correlacionar as outras duas. Frequentemente, faz-se uso da temperatura do processo constante, gerando-se dados de C versus C_s. Ao expressar essas informações no estado de equilíbrio (C_e e q_e) de forma gráfica, origina-se uma isoterma de adsorção (SILVA, 2010).

Na construção de uma isoterma de adsorção, fixa-se uma quantidade de adsorvente em diferentes porções, onde são adicionadas soluções contendo o soluto em distintas concentrações iniciais. Agita-se todo o sistema até atingir a capacidade máxima de adsorção, quando a quantidade adsorvida torna-se constante. Assim, é possível obter um valor de q_e e C_e para cada concentração inicial utilizada (ANTUNES, 2011).

Figura 4 - Formas possíveis de isotermas de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014.

As isotermas podem se apresentar de diversas formas, como mostra a Figura 4. Uma isoterma linear expõe que a quantidade removida de um adsorbato por massa de adsorvente é proporcional à quantidade do adsorbato no equilíbrio na fase dispersa. Por sua vez, a favorável expressa que a massa extraída do soluto por unidade de massa de adsorvente é elevada para uma baixa quantidade do soluto, em equilíbrio, na fase dispersante. Por fim, a isoterma desfavorável revela que a

quantidade adsorvida do adsorbato por unidade de massa de adsorvente é pequena, mesmo quando há uma alta quantidade de equilíbrio do adsorbato na fase dispersa. (NASCIMENTO *et al.*, 2014)

As isotermas expressam uma aproximação da quantidade de soluto que o material adsorvente conseguirá adsorver, informações necessárias para análise econômica do adsorvente e se o processo adsortivo em questão é ou não viável. (VASQUES, 2008)

3.4.3.1 Isoterma de Langmuir

Assinalado como a base para inúmeros processos adsortivos teóricos, este modelo foi elaborado para adsorção gasosa em alto grau de idealidade, porém também é aplicável para adsorção líquida (SILVA, 2010).

Assume considerações como adsorção em monocamada e em sítio ativo desocupado, onde cada sítio possui a mesma energia e pode adsorver somente uma molécula e inexistência de interações entre partículas adsorvidas (SILVA, 2010; CANTUARIA, 2014).

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 2:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2}$$

Onde, q_e é a concentração de adsorbato no adsorvente em equilíbrio ($mmol.g^{-1}$); q_{max} é a quantidade máxima removida de adsorbato ($mmol.g^{-1}$); K_L é a constante de Langmuir para afinidade do soluto pelo adsorvente no equilíbrio ($L.mmol^{-1}$); e C_e é a concentração de adsorbato em solução no equilíbrio ($mmol.L^{-1}$).

A Equação 2 trata de um sistema de adsorção monocomponente, para processos adsortivos bicomponentes deve-se fazer uso da Equação 3 e 4 (FREITAS, 2016):

$$q_{e,1} = \frac{q_{max} K_{L,1} C_{e,1}}{1 + K_{L,1} C_{e,1} + K_{L,2} C_{e,2}} \tag{3}$$

$$q_{e,2} = \frac{q_{max} K_{L,2} C_{e,2}}{1 + K_{L,1} C_{e,1} + K_{L,2} C_{e,2}} \tag{4}$$

Onde os índices 1 e 2 referem-se aos diferentes adsorvatos presentes no sistema.

3.4.3.2 Isorterma de Langmuir-Freundlich

O modelo de Freundlich a limitação de não predizer a saturação do adsorvente, visto que um de seus pressupostos é a existência de sítios ativos infinitos. Também empregado em sistemas monocomponentes, tem sua representação pela Equação 5 (CANTUARIA, 2014):

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Onde Kf é a constante de Freundlich que afere a extensão do processo adsortivo ($L.mmol^{-1}$); e n é uma constante sugestiva do grau de não linearidade entre as concentrações de adsorvato no adsorvente e solução.

Devido às limitações de ambos os modelos, foi proposta por vários autores modificações nestas equações. Assim, para o sistema bicomponente são obtidas as Equações 6 e 7 (FREITAS, 2016):

$$q_{e,1} = \frac{q_{max} K_{L\text{-}F,1} {C_{e,1}}^{1/n_1}}{1 + K_{L\text{-}F,1} {C_{e,1}}^{1/n_1} + K_{L\text{-}F,2} {C_{e,2}}^{1/n_2}} \quad (6)$$

$$q_{e,1} = \frac{q_{max} K_{L\text{-}F,2} {C_{e,2}}^{1/n_2}}{1 + K_{L\text{-}F,1} {C_{e,1}}^{1/n_1} + K_{L\text{-}F,2} {C_{e,2}}^{1/n_2}} \quad (7)$$

Onde $K_{L\text{-}F}$ é a constante de equilíbrio para o modelo de Langmuir-Freundlich.

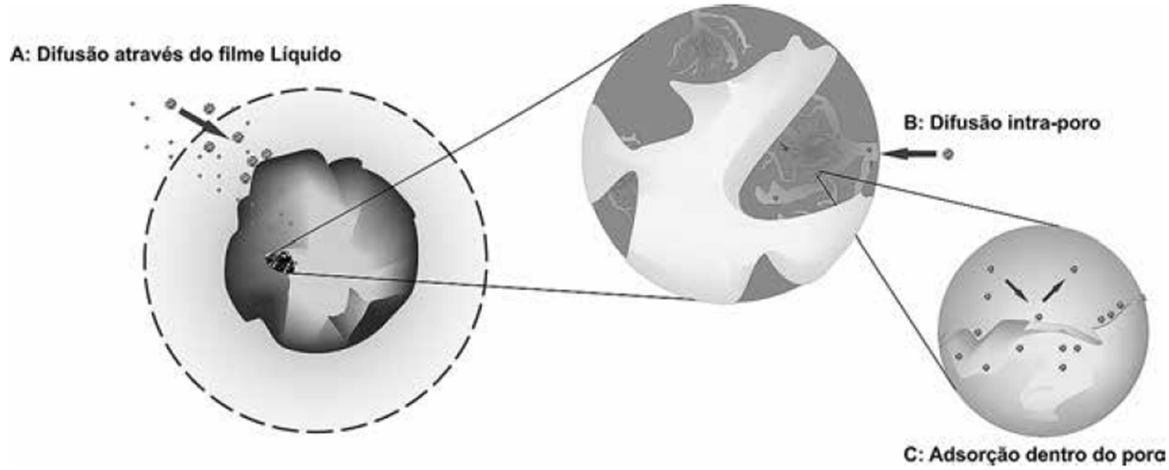
3.4.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção expõe o comportamento da taxa de captura do adsorbato do efluente em função do tempo, considerando a transferência de massa de ao menos um dos componentes da fase fluida para o interior do adsorvente. O processo cinético também pode ter influência dos aspectos físicos e químicos do soluto, adsorvente e condições de processo. (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SILVA, 2019).

A transferência de massa externa, difusão no poro, adsorção na superfície podem ser os princípios condutores da cinética. A transferência de massa externa pode ser influenciada tanto pela agitação como pela concentração do adsorbato. Logo, um acréscimo da quantidade livre de soluto na solução pode acelerar o processo difusional em direção à superfície sólida (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A difusão no poro normalmente é dita como a etapa determinante quando trata-se de adsorvente microporoso. A seletividade de moléculas, geralmente, é dada pela resistência difusional nos microporos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Figura 5 - Etapas da cinética de adsorção.



Fonte: NASCIMENTO *et al.*, 2014.

Os modelos de pseudo primeira e segunda ordem, e difusão intraparticular são os mais utilizados nos estudos empíricos de adsorção. São comumente empregados para analisar os mecanismos e etapas reguladoras do processo, incluindo-se reações químicas e transferência de massa (SILVA, 2019).

3.4.4.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Empregado quando a resistência à transferência de massa ocorre predominantemente no sólido, a Equação 8 representa a cinética de pseudoprimeira ordem (CANTUARIA, 2014):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_e - q) \quad (8)$$

Onde t é o tempo (min); q é a quantidade adsorvida no adsorvente em determinado instante de tempo t (mmol.g-1); k_1 é a constante cinética de primeira ordem (min^{-1}).

Considerando que não há concentrações de íons sólidos no tempo inicial e resolvendo a equação pelo método de separação de variáveis, obtém-se então a Equação 9 (CANTUARIA, 2014):

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (9)$$

Em geral, utilizada na maioria dos estudos cinéticos, não oferece ajuste adequado a dados empíricos em virtude de sua constante não representar uma quantidade de sítios disponíveis a adsorção (CANTUARIA, 2014).

3.4.4.2 Modelo de pseudosegunda ordem

Empregado quando o complexo estudado tem por matriz forças impulsoras não lineares, a razão de remoção pode ser obtida pela Equação 10 (CANTUARIA, 2014):

$$\frac{\partial q}{\partial t}=k_2(q_e-q)^2 \tag{10}$$

Onde k_2 é a constante cinética de segunda ordem ($g.mmol^{-1}.min^{-1}$). Integrando-se a Equação 10 obtemos a Equação 11 (CANTUARIA, 2014):

$$\frac{q}{q_e}=\frac{k_2 q_e t}{1+k_2 q_e t} \tag{11}$$

3.4.4.3 Modelo de difusão intraparticular

Quando o processo difusional no interior da partícula do adsorvente é extremamente lento, considera-se que a difusão superficial ocorre instantaneamente e a quantidade do soluto pode ser aferida pela Equação 12 (CANTUARIA, 2014):

$$q=k_i t^{1/2} \tag{12}$$

Onde k_i é a constante de difusão intraparticular ($mmol.g^{-1}.min^{-0,5}$).

3.4.4.4 Modelo de Transferência de Massa em Filme Externo

Assumindo-se que a transferência de massa na crosta do sólido, entre o filme e o solvente, é decisiva para o processo, o adsorvato é aderido à superfície até que seja alcançado o equilíbrio no filme estruturado na face do sólido. Para este modelo obteve-se as Equações 13 e 14 (CANTUARIA, 2014):

$$q(t)=\left[C_0-C(t)\right]\frac{V}{m} \tag{13}$$

$$\frac{dC}{dt}=-K_{TM}\left[C(t)-C_l(t)\right] \tag{14}$$

Onde C é a quantidade do adsorvato na solução ($mmol.L^{-1}$); C_l é a concentração de adsorbato no filme circunvizinho a face sólida ($mmol.L^{-1}$); K_{TM} é o

coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min^{-1}), V é o volume da solução (L); e m é massa de adsorvente seco (g).

Ao derivar-se a Equação 13 e substituir seu resultado na Equação 14, obtém-se um modelo descritivo para a quantidade adsorvida de soluto em função do coeficiente de transferência de massa, sendo expresso pela Equação 15 (CANTUARIA, 2014):

$$\frac{dq}{dt} = \frac{V}{m} K_{TM}\left[C(t) - C_l(t)\right] \quad (15)$$

3.4.5 Adsorção em leito fixo

Empregada em inúmeras aplicações, a exemplo da captura de componentes preciosos e purificação de efluentes, a adsorção de leito fixo possui diversos parâmetros que devem ser avaliados em sua construção. Quando comparada a sistemas adsorventes não estacionários, são economicamente mais viáveis. Características como vazão de alimentação, diâmetro de partícula adsorvente e dimensionamento do leito são importantes na avaliação de eficiência e custo (CURBELO, 2002; CANTUARIA, 2014).

A coluna de leito fixo é composta pelo adsorvente empacotado ao decorrer de sua altura, com o passar constante de um fluido que contenha a substância de interesse. Desde que a vazão seja baixa o suficiente para evitar que as partículas internas do leito se movimentem, temos o que é chamado de leito fixo (FREITAS, 2016)

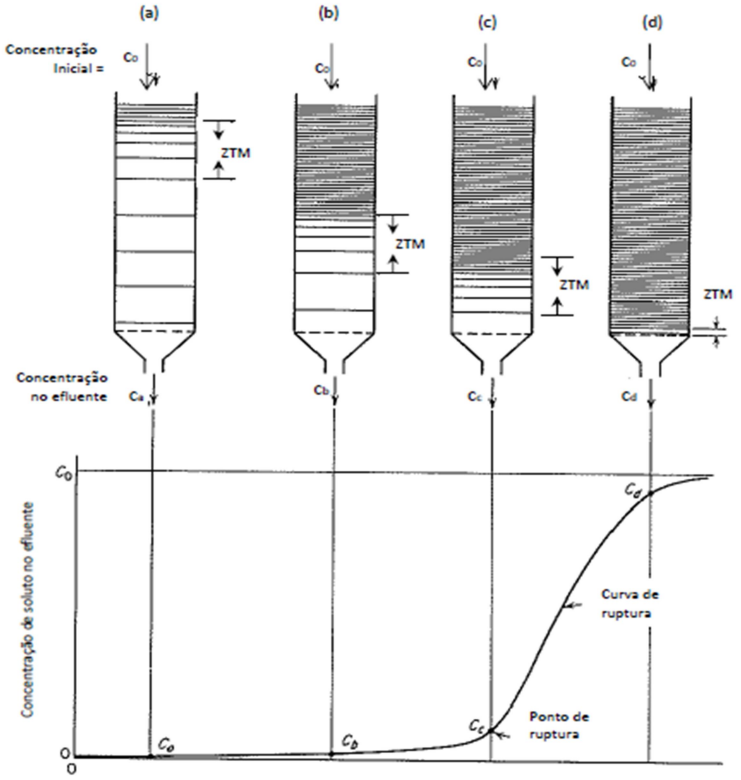
A seleção do adsorvente é um dos passos primordiais na elaboração de projeto de uma coluna, pois necessita-se da compreensão a respeito do equilíbrio e transferência de massa entre adsorvato e adsorvente. Deve-se promover a substituição ou regeneração do adsorvente periodicamente, visto que as partículas tendem a saturar (CANTUARIA, 2014; CURBELO, 2002).

A curva de ruptura, também chamada como *breakthrought*, é um aparato para expressar o desempenho do processo adsortivo no leito fixo. Desta forma, informações obtidas por meio desta curva, a exemplo da forma e tempo necessário para saturar, indicam aspectos relevantes na execução de respostas dinâmicas à operação (CANTUARIA, 2014).

A curva de ruptura é representada pela razão entre a concentração de residual do leito e a concentração de alimentação (C/C_0) em função do tempo.

Propriedades do adsorvente, concentração de alimentação e condições operacionais são parâmetros que, normalmente, influenciam nesta curva (CANTUARIA, 2014).

Figura 6 - Representação de um sistema de adsorção leito fixo e sua curva de ruptura até o ponto de saturação.



Fonte: Freitas, 2016.

Através da Figura 6 pode-se averiguar a variação da concentração da espécie do adsorvato com o passar da coluna. Em (a) não há qualquer quantidade de adsorvato no efluente de saída. No decorrer do tempo, a camada mais elevada tende a saturar, e concentrações do efluente tendem a chegar nas regiões mais profundas. O caso exposto em (b) trata de aproximadamente metade da coluna saturada, embora haja concentração de soluto na corrente de saída, a mesma ainda encontra-se próxima de zero. Em (c) tem-se o chamado ponto de ruptura, quando a concentração na saída da espécie adsorvida chega a aproximadamente 5% da concentração de alimentação. A partir de (c), a concentração na corrente de saída cresce rapidamente, até que seja atingido o valor de concentração inicial C_0. (FREITAS, 2016)

3.5 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS INDUSTRIAIS

A simulação pode ser empregada como aparato de pesquisa, aprendizagem, planejamento, auxílio a tomada de decisão e seleção. Cada vez mais, softwares voltados à simulação são lançados, podendo ter baixo ou alto nível de complexidade a depender da finalidade e público alvo (VICENTE, 2005).

A vantagem na utilização de simuladores está em gerar um ambiente controlado e fechado, sem interferências de objetos indesejáveis. Além disso, pode-se considerar um grande número de variáveis. Entretanto, realizar a interação de vários parâmetros simultaneamente pode tornar-se complexo, visto a influência que cada um pode ter no processo analisado (VICENTE, 2005).

O *Aspen Adsorption* é um simulador extensivo para projetar, simular, otimizar e analisar, idealmente, gases industriais e processos de adsorção líquida. Seu funcionamento ocorre através de processos iterativos para estimar parâmetros por meio de variáveis iniciais pré-estabelecidas (ASPENTECH, 2009).

4 METODOLOGIA

Um processo de simulação computacional exige a determinação de dados iniciais para que possa ser analisado e estimado parâmetros finais. Visto que não existe uma variedade trabalhos utilizando-se softwares de simulação para o processo adsortivo, principalmente voltados para sistemas líquidos, empregou-se o *Aspen Adsorption® V.11* e *Aspen Properties® V.11*, pois este ambiente foi contruído para a análise de processos industriais, um deles a adsorção.

Sendo aplicada a metodologia proposta pelo *Aspentech ES288* como base para a execução no ambiente, os dados determinados após experimentação adsortiva e análise de curvas de ruptura e equilíbrio podem ser inseridos ao simulador para obtenção dos parâmetros e comportamentos de adsorção. Vale salientar que o software irá trabalhar para a elaboração de novas curvas de ruptura a partir dos dados experimentais.

Neste trabalho, com o principal intuito de gerar curvas de ruptura para prever o comportamento das colunas de leito fixo, o *Aspen Adsorption* serve como um sistema de validação de dados experimentais e avaliação de projeto, onde através da variação de parâmetros operacionais pode-se prever e estipular alterações necessárias ao processo.

A base experimental utilizada para o seguimento do trabalho estava disponível na literatura. Para análise, verificação de parâmetros, simulação e validação de dados, tomou-se com essência o trabalho elaborado por Freitas (2016), o qual tratou da adsorção de íons de cobre e prata em argila bentonita, disponível pela Universidade Estadual de Campinas.

4.1 PROPRIEDADES DO ADSORVENTE NECESSÁRIAS À SIMULAÇÃO

A Tabela 2 expõe características importantes da argila empregada à simulação via *Aspen Adsorption*, todos os dados foram obtidos por Freitas (2016).

Tabela 2 - Propriedades do adsorvente empregadas para a simulação

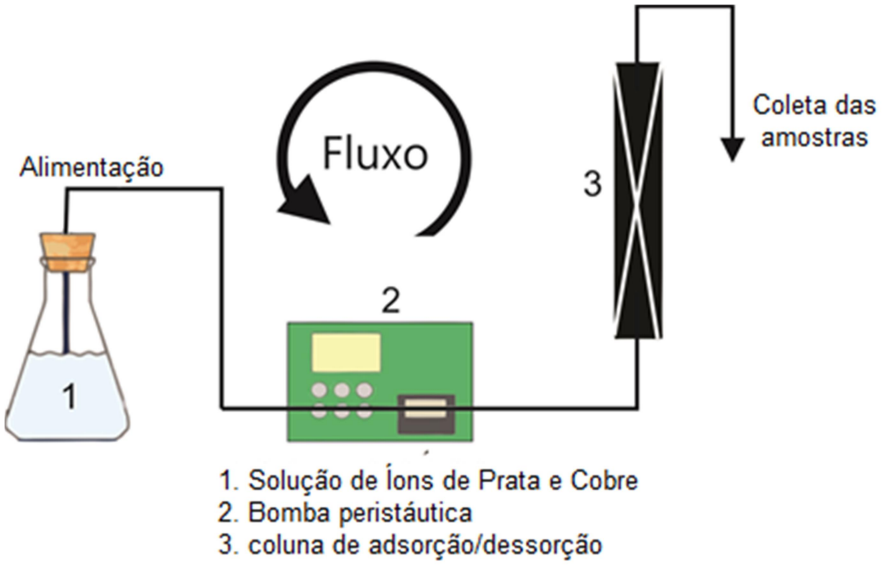
Propriedade	Valor
Diâmetro médio da partícula (mm)	0,855
Área superficial específica total – BET N_2 (m^2/g)	84,14
Tamanho do poro (nm)	5 – 350.000
Volume de microporos (cm^3/g)	20,8
Volume de mesoporos (cm^3/g)	29,4
Densidade aparente (g/cm^3)	1,56
Densidade real (g/cm^3)	2,50
Porosidade (%)	37,70

Fonte: Adaptado de FREITAS, 2016

4.2 DEFINIÇÃO DAS VARIÁVEIS DE ADSORÇÃO PARA SISTEMA DINÂMICO EM LEITO FIXO

Freitas (2016) realizou os ensaios adsortivos de uma coluna de leito fixo com diâmetro 1,4 cm e altura 14,0 cm. A argila foi utilizada como recheio para a coluna e a alimentação inserida na base, fazendo-se uso de uma bomba peristáltica. A Figura 7 demonstra, de forma geral, o sistema empregado no processo.

Figura 7 - Esquema geral da unidade de adsorção



Fonte: Autor, 2021.

A temperatura ambiente (20ºC) foi utilizada para o sistema simulado na comparação com a literatura, visto que, segundo Freitas (2016), esta foi à temperatura em que obteve-se melhores resultados no referido trabalho. Foi adotada a pressão atmosférica (1 atm) para o sistema, bem como vazão 3 mL/min.

A Tabela 3 apresenta os valores obtidos por Freitas (2016), das constantes de Langmuir e Langmuir-Freundlich, bem como coeficiente de transferência de massa

para uma solução equimolar com concentração total de 2 mmol/L de íons de prata e cobre.

Tabela 3 - Parâmetros de isoterma e coeficiente de transferência de massa para solução equimolar bicomponente de prata (1 mmol/L) e cobre (1 mmol/L) a 20 ºC.

Modelo	Parâmetro	Valor a 20ºC
Langmuir Competitivo	q_{max} (mmol.g^{-1})	0,163
	$K_{L,Ag}$ (L.mmol^{-1})	1,054
	$K_{L,Cu}$ (L.mmol^{-1})	1,312
Coeficiente de Transferência de Massa	$K_{TM,Ag}$ (min^{-1})	0,441
	$K_{TM,Cu}$ (min^{-1})	0,666

Fonte: Adaptado de Freitas, 2016.

4.3 VARIAÇÃO DE PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO

Vários são os parâmetros que interferem no processo de adsorção de uma coluna de leito fixo. Variações nestes parâmetros podem gerar acréscimo ou redução das quantidades removidas pelo sistema, interferindo diretamente no rendimento da coluna e características do efluente final. Dessa forma, realizar o estudo das variáveis de processo torna-se importante para entender a influência de cada uma no processo adsortivo, bem como para o estudo e projeto de novas colunas, estas podendo ser em escala de bancada, piloto ou industrial.

No estudo de influência das variáveis, deve-se alterar uma delas e manter todas as demais constantes. Assim, tem-se o impacto do parâmetro alterado sobre o processo de adsorção.

Neste trabalho, a simulação foi empregada de forma a avaliar os seguintes parâmetros: vazão de alimentação, concentração inicial dos solutos, diâmetro e altura do leito, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros variados na simulação do processo adsortivo.

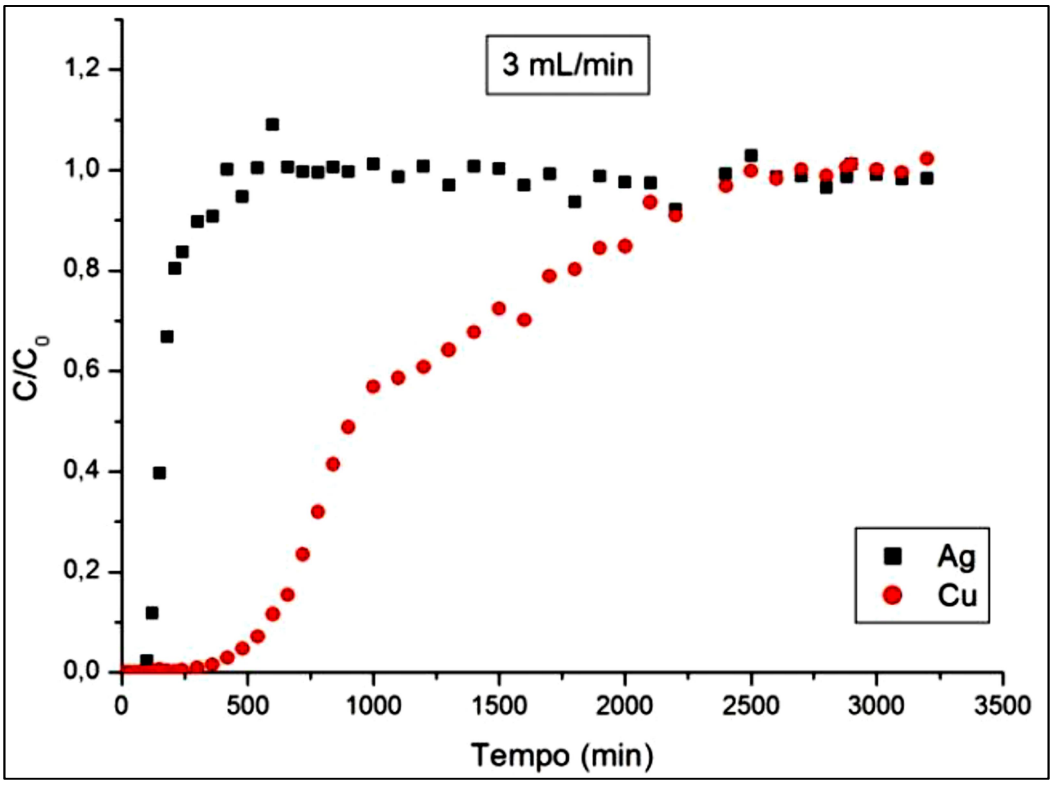
Parâmetro analisado	Situação	Vazão de Alimentação (mL/min)	Concentração inicial de Soluto (mmol/L)		Diâmetro do leito (cm)	Altura do leito (cm)
			Ag^{+}	Cu^{2+}		
Vazão de Alimentação	A1	1,50	1,00	1,00	1,40	14,00
	B1	3,00	1,00	1,00	1,40	14,00
	C1	6,00	1,00	1,00	1,40	14,00
Concentração inicial de Soluto	A2	3,00	0,25	0,25	1,40	14,00
	B2	3,00	1,00	1,00	1,40	14,00
	C2	3,00	4,00	4,00	1,40	14,00
Diâmetro do leito	A3	3,00	1,00	1,00	0,70	14,00
	B3	3,00	1,00	1,00	1,40	14,00
	C3	3,00	1,00	1,00	2,80	14,00
Altura do leito	A4	3,00	1,00	1,00	1,40	7,00
	B4	3,00	1,00	1,00	1,40	14,00
	C4	3,00	1,00	1,00	1,40	28,00

Fonte: Autor, 2021.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

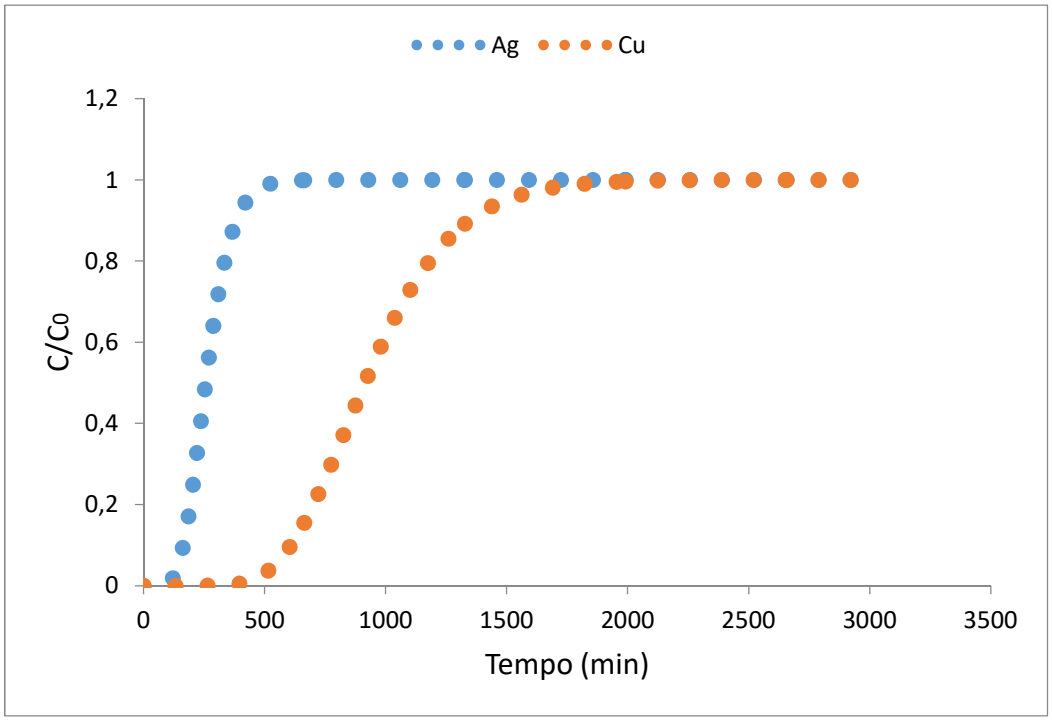
A adsorção competitiva de íons prata e cobre em leito fixo, realizada por Freitas (2016), gerou como curva de ruptura expressa na Figura 8. Visando validar a simulação do processo adsortivo, foram inseridos no simulador os parâmetros obtidos por meio dos dados experimentais. A simulação executada pelo *Aspen Adsorption* gerou a curva de ruptura expressa na Figura 9.

Figura 8 - Curva de ruptura obtida por meio de estudo fluidodinâmico de uma coluna de adsorção competitiva de íons prata e cobre



Fonte: Freitas, 2021.

Figura 9 - Curva de ruptura estimada, via *Aspen Adsorption*, utilizando parâmetros experimentais para vazão 3 mL/min.



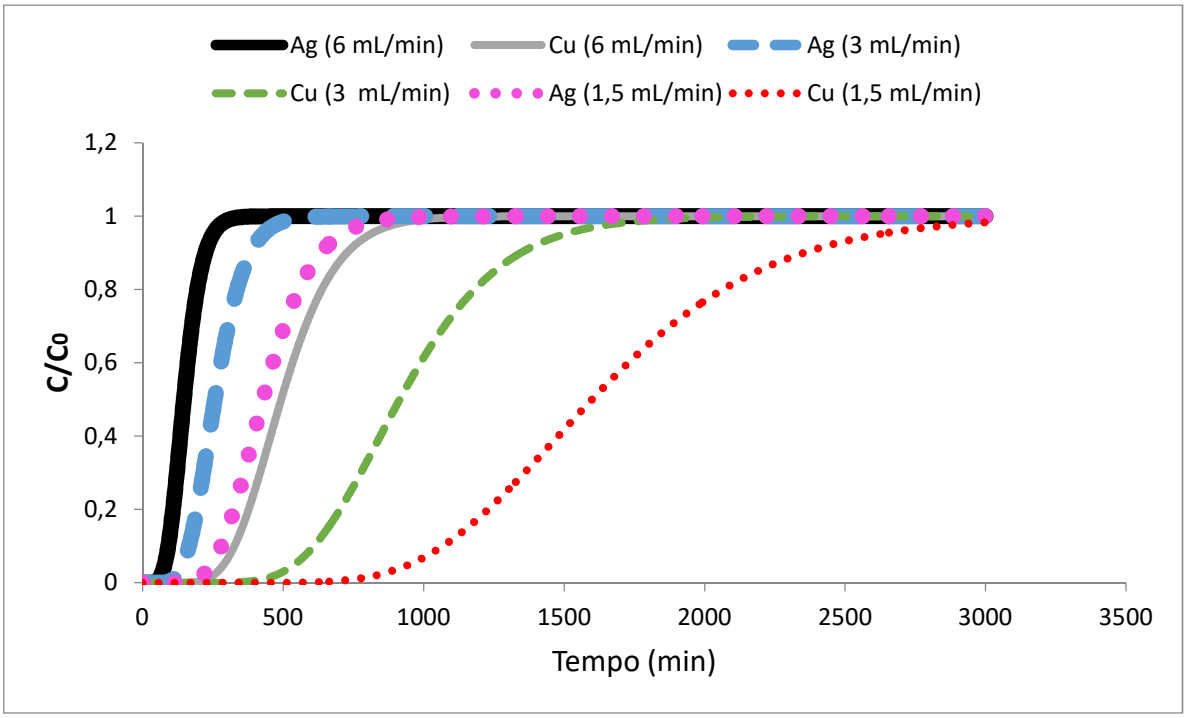
Fonte: Autor, 2021

Avaliando as Figura 8 e Figura 9, foi observada similaridade entre os dados experimentais e estimados por simulação. Dessa forma, corroborando para validação do processo de adsorção empregado no *Aspen Adsorption*.

Validados os dados simulados, foram iniciados os estudos de influência de parâmetros iniciais no comportamento da coluna.

A primeira variável a ser estudada foi à vazão de alimentação. Foram simulados dois processos com vazões distintas (Q_{A1} = 1,5 mL/min e Q_{C1} = 6,0 mL/min) do estudo validado (Q_{B2} = 3,0 mL/min), de forma a verificar a influência desta variável. Como resultado, foi obtida a Figura 10.

Figura 10 - Curva de ruptura estimada, via *Aspen Adsorption*, variando-se vazão de alimentação da coluna.

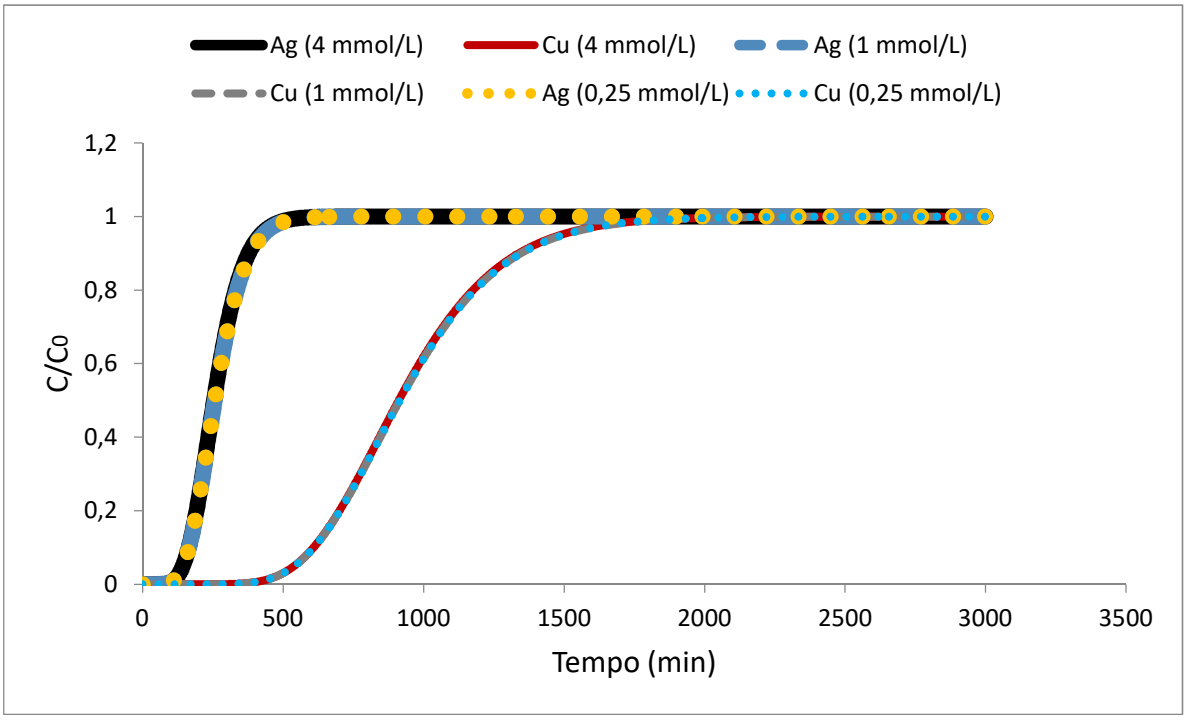


Fonte: Autor, 2021

Ao analisar a Figura 10, nota-se que a redução do fluxo de alimentação implica em maiores períodos de operação. Isto decorre, devido à elevação do tempo de residência da solução no interior da coluna, promovendo um maior contato com o adsorvente, maximizando a remoção do soluto. Analogamente, uma vazão mais elevada implica numa minimização de remoção, visto que o tempo de residência reduzido não permite as condições mais favoráveis para a interação das forças adsortivas. Portanto, a primeira situação é a mais favorável para o processo estudado.

Variando-se a concentração inicial da solução, foi obtida a Figura 11. Nela, é possível observar que esta variável, por si só, não possui efeito no desempenho global do processo, conforme verificado na literatura (NASCIMENTO, 2018).

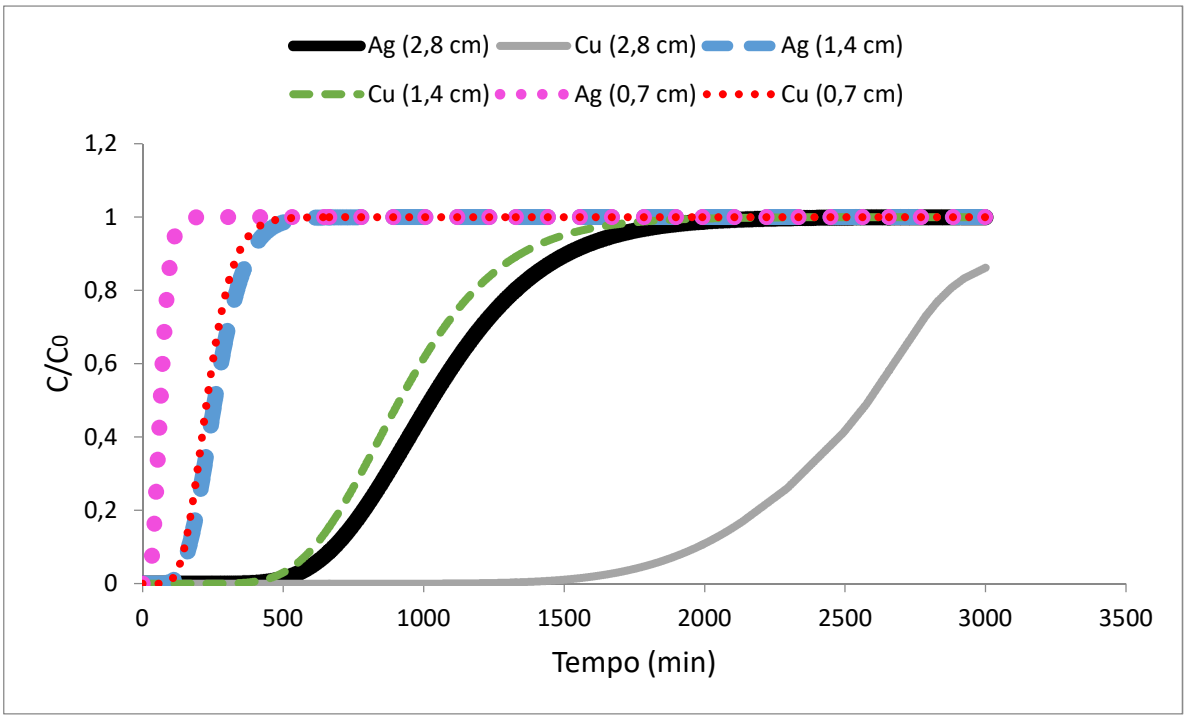
Figura 11 - Curva de ruptura estimada, via *Aspen Adsorption*, variando-se as concentrações iniciais de soluto.



Fonte: Autor, 2021

Analisando-se o diâmetro do leito adsortivo, obteve-se como resultado a Figura 12. Através desta figura, é nítida a influência do diâmetro no processo, pois, quanto maior o diâmetro, maior foi o período obtido até a ruptura da coluna. Isto deve-se a quantidade de adsorvente que pode ser alocada dentro do leito, onde pequenas variações no diâmetro aferem quantidades significativas de adsorvente inserido ou removido do plano.

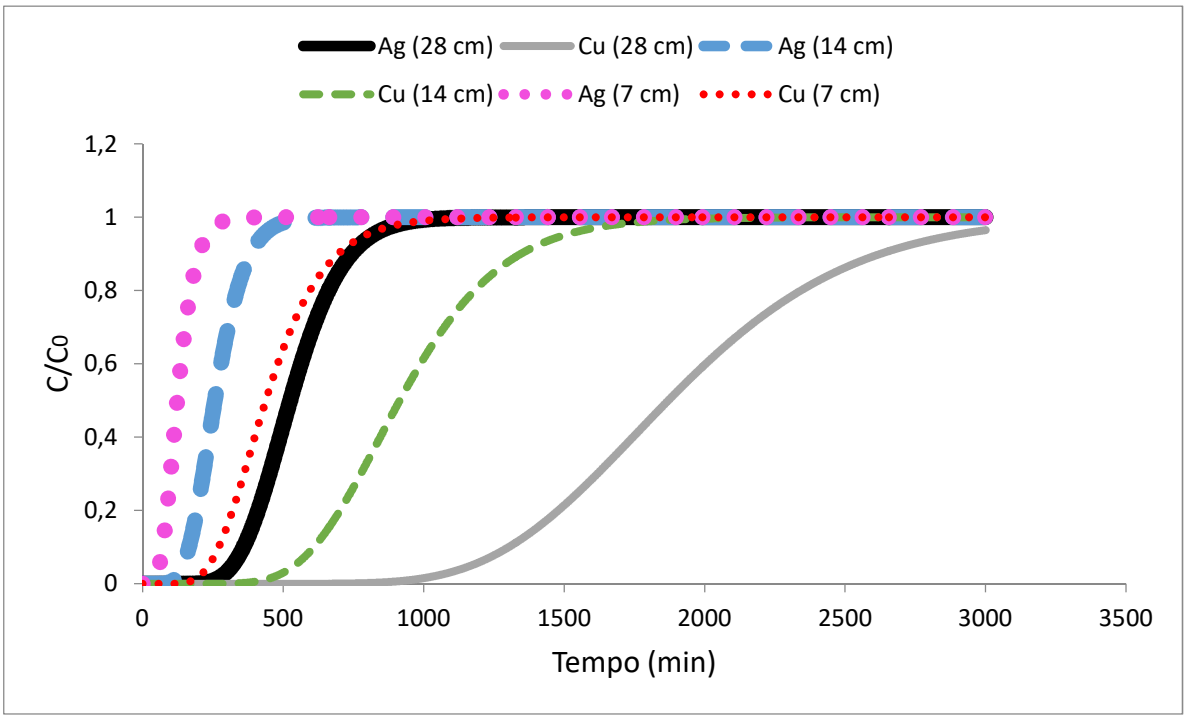
Figura 12 - Curva de ruptura estimada, via *Aspen Adsorption*, variando-se o diâmetro da coluna.



Fonte: Autor, 2021

A última análise foi feita em volta da altura do leito. A Figura 13 expressa os resultados obtidos através da variação deste parâmetro. Assim como o diâmetro, percebe-se que a altura possui relação diretamente proporcional a ruptura do sistema, pois a modificação na altura implica em alterações na quantidade de adsorvente utilizada.

Figura 13 - Curva de ruptura estimada, via *Aspen Adsorption*, variando-se a altura da coluna.



Fonte: Autor, 2021

Como já descrito, tanto o diâmetro com a altura afetam diretamente o processo adsortivo, porém não na mesma proporção que o primeiro. Avaliando as Figura 12 e Figura 13, percebe-se que alterações no diâmetro da coluna são muito mais impactantes que variações na altura. Isso decorre devido a relação que ambas as variáveis possui com o volume, para a altura, tem-se uma relação linear, já para o diâmetro, uma relação exponencial.

Desta forma, no caso de ser necessário a escolha de um dos parâmetros para o projeto de uma coluna de adsorção, é preferível um diâmetro maior em vez de uma altura mais elevada para obter uma remoção de maiores quantidades de soluto.

O Quadro 3 expõe um resumo dos parâmetros observados.

Quadro 3 - Resumo da influência de variáveis no desempenho de uma coluna de adsorção.

Parâmetro	Redução	Acréscimo
Vazão de alimentação	Maior o tempo até a ruptura	Menor o tempo até a ruptura
Concentração inicial de soluto	Indiferente	Indiferente
Diâmetro da coluna	Menor o tempo até a ruptura	Maior o tempo até a ruptura
Altura da coluna	Menor o tempo até a ruptura	Maior o tempo até a ruptura

Fonte: Autor, 2021.

Observando-se o que fora exposto no Quadro 3, para o processo adsortivo trabalhado, uma coluna ideal para a remoção dos íons de prata e cobre deve conter uma baixa vazão de alimentação, maximizando um maior tempo de residência, com um diâmetro e altura maior para acomodar mais adsorvente e, consecutivamente, atuando numa remoção maior de contaminantes.

6 CONCLUSÃO

Por meio da revisão bibliográfica, foi possível averiguar que existem inúmeras tecnologias e métodos para o tratamento de efluentes industriais, inclusive para a remoção de metais tóxicos. A escolha da adsorção com tema se deu por ser uma alternativa economicamente viável para o tratamento de efluentes, bem como o crescente número de pesquisas que a envolvem nas mais variadas aplicações.

As isortermas buscam expressar se o processo de adsorção empregado é favorável ou não, possibilitando uma pré-análise do sistema que será proposto. Já a cinética, permite uma análise de quantidades que serão adsorvidas pelo sistema. Em suma, a isoterma e a cinética de adsorção permitem realizar análises qualitativas e quantitativas. O sistema empregado de íons prata e cobre possui comportamento favorável, demonstrando a viabilidade do processo adsortivo.

A simulação do processo competitivo de adsorção de íons prata e cobre em leito fixo com argila bentonítica foi bem sucedida, corroborando para a validação do processo experimental disponível na literatura. Assim, as curvas de ruptura estimadas pelo ambiente computacional passam confiabilidade de análise, possibilitando a análise de variáveis de processo sem a necessidade de replicá-las experimentalmente.

Por fim, através dos parâmetros e condições estudadas, conclui-se que um menor fluxo de vazão é a principal condição para uma remoção mais eficiente sem gerar alterações de projeto da coluna. Porém, no caso de disponibilidade de recurso financeiro e estrutura, além da baixa vazão, um diâmetro e altura maior possibilitam acomodar uma maior quantidade de adsorvente, implicando em uma retenção de mais elevada de material contaminante e um maior tempo até a ruptura do sistema.

REFERÊNCIAS

ALIPRANDINI, P. **O uso da Extração por Solventes para Tratamento de Licor de Lixiviação de Minério Limonítico de Níquel**. Dissertação (Mestre em Ciências) da Universidade de São Paulo – USP. São Paulo. São Paulo. p. 119. 2017.

ALVES, F. C. **Estudo dos Processos de Adsorção Utilizando Argilas como Adsorventes para Remoção de corante Verde Malaquita**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) da Universidade de Lavras. Lavras. Minas Gerais. p. 104. 2013.

ANTUNES, M. **Utilização do Bagaço da Uva Isabel para Remoção de Diclofenaco de Sódio em Meio Aquoso**. Dissertação (Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais) da Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul. Rio Grande do Sul. p. 79. 2011.

ASPENTECH. **Introduction to Aspen Adsorption**. AspenTech Customer Education Training Manual. 2009.

AZEVEDO, S. M. et al. **Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais**. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 27, n. 3, p. 618-624, 2003.

BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de Metal Pesado de Efluentes Aquosos através da Combinação dos Processos de Osmose Inversa e Adsorção**. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. p. 148. 2007.

BASTOS, L. S. **Indicadores de Qualidade da Água para Consumo Humano em Municípios da Baixada Maranhense**. Dissertação (Mestrado em Saúde e Ambiente) da Universidade Federal do Maranhão – UFMA. São Luís. Maranhão. p. 86. 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA Nº 357**, de 17 de março de 2005. Brasília, 2005. Disponível em <http://www2.mma.gov.br/> Acesso em: 17 de janeiro de 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente**. Resolução CONAMA Nº 430**, de 13 de maio de 2011. Brasília, 2011a. Disponível em <http://www2.mma.gov.br/> Acesso em: 17 de janeiro de 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria Nº 2.914**, de 12 de Dezembro de 2011. Brasília, 2011b. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011> Acesso em: 15 de janeiro de 2021.

BRUYNE, P.; HERMAN, J.; SCHOUTHEETE, M. Dinâmica da pesquisa em ciências sociais. 84p. **Editora Francisco Alves**, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1977.

BUCHARD, T. J. Princípios de Tratamento de Água Industrial. **Drew Produtos Quimicos, Sao Paulo**, 1979.

CANTUARIA, L. M. **Remoção de Prata Iônica Monovalente por Adsorção em Argila Bentonítica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade de Campinas – UNICAMP. Campinas. São Paulo. p. 109. 2014.

CARVALHO, G. K. G. **Remoção de Metais Utilizando o Hecadecanoato de Sódio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal. Rio Grande do Norte. p. 91. 2014

CUNHA FILHO, F. F. **Metais Pesados em Solo, Água e Hortaliças em Áreas Produtoras de Olerícolas na zona da Mata de Pernambuco**. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente) da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Recife. Pernambuco. p. 79. 2013

CURBELO, F. D. S. **Estudo da Remoção de Óleo em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo, por Adsorção em Coluna utilizando a Vermiculita Expandidada e Hidrofobizada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal. Rio Grande do Norte. p. 88. 2002.

FERREIRA, A. B. H. Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa. 5ª ed. **Rio de Janeiro: Objetiva**. 2010a.

FERREIRA, B. C. S. **Precipitação Química de Sulfato Contido em Efluentes Líquidos Gerados no Setor Mínero/Metalúrgico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental – Área de Concentração Saneamento Ambiental) da Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP. Ouro Preto. Minas Gerais. p. 131. 2010b.

FIGUEIREDO, R. S. **"Estudo da Adsorção de Manganês em Batelada e Coluna de Leito Fixo utilizando Zeólita Sintética"**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) da Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP. Ouro Preto. Minas Gerais. p. 83. 2014.

FREITAS, E. D. **Adsorção Competitiva de Íons Prata e Cobre em Argila Bentonítica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas. São Paulo. p. 133. 2016.

LISSNER, J. B., GRUBER, N. L. S. Contaminação Dos Recursos Hídricos E Gestão Integrada No Litoral Norte Do Rio Grande Do Sul. **Para Onde!?** 3.2 (2009).

LOPES, L. **Gestão e Gerenciamento Integrados dos Resíduos Sólidos Urbanos**. Dissertação (Mestrado em Geografia Humanas) da Universidade de São Paulo – USP. São Paulo. São Paulo. p.113. 2006.

LESSA, M. O. **Avaliação da Capacidade de Adsorção do CO2 em Zeólita 13X com Gases Sintéticose Originados da Pirólise do Lodo de Esgoto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal. Rio Grande do Norte. p. 93. 2012

MARCHETTI, T. Tratamento de efluente líquido da indústria de cosméticos com sulfato de alumínio e biopolímero. **Revista da Graduação**, v. 7, n. 1, 2014.

NASCIMENTO, J. J. P. **Remoção de Traços de DCE em Corrente Aquosa por Adsorção: Projeto e Operação de uma Unidade de Adsorção e Dessorção**. Trabalho de Conclusão de Curso (em Engenharia) da Universidade Federal de Alagoas – UFAL. Maceió. Alagoas. 2018.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção – aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1 ed. Fortaleza: *Imprensa Universitária*, 2014.

NOVAES, G. H. C. F.; AURELIANO, B. C.; FRAGOSO-MOURA, E. N.; CAVALCANTE, W.; FRACÁCIO, R. Toxicidade dos metais níquel e cobre e sua possível atuação como interferentes endócrinos em ambientes aquáticos. **Brazilian Journal of Environmental Sciences**, n. 48, p. 124-141. 2018.

PESSÔA, N. T. **Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir da casca de amendoim para adsorção de cádmio e níquel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE. Recife. Pernambuco. p. 91. 2017.

RIBEIRO, M. B. M. **Bioadsorção dos Inibidores gerados no Pré-Tratamento da Biomassa Lignocelulósica em Biorrefinarias**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. São Carlos. São Paulo. p. 79. 2020.

RICCI, B. C. **Avaliação do uso de Processos de Separação por Membranas na Remoção de Metais, Recuperação de Ácido Sulfúrico e na Geração de Água de Reuso a partir de Efluentes de Indústria de Mineração de Ouro**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Belo Horizonte. Minas Gerais. p. 107. 2015.

RIANI, J. C. **Utilização de Resinas de Troca-Iônica em Efluentes de Galvanoplastia**. Tese (Doutorado em Engenharia) da Universidade de São Paulo. São Paulo. São Paulo. p. 115. 2008.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 3, p. 161-162, 2012.

RUTHVEN, D. M. **Adsorption, in: Encyclopedia of Chemical Technology**. 4ª Ed. New York: *John Wiley & Sons Inc*. p. 493-528, 1984.

SANTOS, C. E. M.; COLASSO, C.; MONERÓ, T. O. Aspectos toxicológicos da exposição à prata. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, Fevereiro, 2014. v.7. n.1

SANTOS, C. S. L. **Aplicação do Processo de Eletrodiálise na Remoção de Cromo em Efluente Sintético advindo de Biorretator Anaeróbio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. Minas Gerais. p. 109. 2016.

SILVA, A. J. F. **Adsorção dos Íons de Cobre usando Pó da Palha da Carnaúba e Bentonita: Estudo Cinético, Termodinâmico e de Equilíbrio**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Natal. Rio Grande do Norte. p. 160. 2019.

SILVA, J. C. **Desenvolvimento de Processo Integrado Utilizando Processos de Separação por Membrana de Adsorção em Carvão Ativado para o Tratamento de Água Associada à Produção de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. p. 142. 2010.

SILVA, R. T. S.; DERVANOSKI, A.; HAUPENTHAL, L. D.; SOUZA, S. M. A. G. U.; SOUZA, A. A. U.; LUZ, C. Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 4, p. 653-663, 2015.

SOUZA, G. D.; RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Prata: breve histórico, propriedades e aplicações. **Educación Química**, v. 24, n. 1, p. 14-16, 2013.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. Santa Catarina. p. 153. 2008.

VICENTE, P. O uso de simulação como metodologia de pesquisa em ciências sociais. **Cadernos Ebape**. BR, v. 3, n. 1, p. 01-09, 2005.

VITO, M. **Avaliação do Risco de Contaminação de Mananciais Hídricos para o Abastecimento: Caso da Bacia da Barragem do Descoberto**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) da Universidade de Brasília – UnB. Brasília. Distrito Federal. p. 201. 2007.

ZAFALON, R. V. A. **Determinação de Metais Pesados em Ingredientes e Alimentos Comerciais para Cães e Gatos**. Dissertação (Mestrado em Nutrição e Produção Animal) da Universidade de São Paulo – USP. Pirassununga. São Paulo. p. 139. 2020.