

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

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

Julia Catiane Arenhart Braun¹, Vera Analise Schommer², Fernanda Oliveira Lima³, Adriana Dervanoski⁴

¹Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo.
E-mail: jcabraun@gmail.com

²Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis, Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo.
E-mail: veraanalise@hotmail.com

³Doutora em Ciências, Professora Adjunta na Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Laranjeiras do Sul.
E-mail: fernanda.lima@uffs.edu.br

⁴Doutora em Engenharia Química, Professora Adjunta na Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Erechim.
E-mail: adrianadervanoski@uffs.edu.br

RESUMO

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

Palavras-Chave: Adsorção; Fe(II); casca de amendoim; solução aquosa.

ABSTRACT

In this study were carried out the kinetics, isotherms and thermodynamics of the adsorption of the ions Fe(II) from aqueous solutions using natural peanut shell as adsorbent. It was evaluated the influence of three temperatures different, 25°C, 35°C e 45°C, on the adsorption of Fe(II). The increase in the temperature until 45°C increased the adsorption capacity of the peanut shell, indicating endothermic adsorption. The adsorption kinetics was analyzed using the Pseudo-First Order model, Pseudo-Second Order model and Intraparticle Diffusion. The Pseudo-Second Order model exhibited the best correlation coefficient ($R^2 = 0,99$) and proved the most efficient in describing the adsorption rate. In the Intraparticle Diffusion, the best correlation coefficient occurred in the last adsorption stage ($R^2 = 0,99$), indicating the ruling stage as the final equilibrium phase. Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich and Radke-Prausnitz isotherms were used to describe the adsorption equilibrium of Fe(II) at different temperatures. Freundlich, Langmuir-Freundlich and Radke-Prausnitz isotherms demonstrated the best correlation coefficient ($R^2 = 0,99$). The thermodynamics parameters of Gibb's free energy (ΔG°), enthalpy (ΔH°) and entropy (ΔS°) were also analyzed. The negatives values of ΔG° confirms the viability and spontaneity of the adsorption process by peanut shell.

Keywords: Adsorption; Fe(II); peanut shell; aqueous solution.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico observado nos últimos anos, tem proporcionado um aumento na capacidade produtora da humanidade, melhorando seu padrão de vida e dando uma maior acessibilidade aos bens de consumo disponíveis. Porém, juntamente com o desenvolvimento e o consumismo, aumentou-se a poluição ambiental que acaba por afetar também a qualidade de vida das pessoas (Zambon, 2003).

A poluição das águas e do solo devido ao descarte inadequado de efluentes industriais é um fator de grande preocupação mundial, e o tratamento destes é de extrema importância antes de sua disposição final em corpos receptores (Salam et al, 2011; Wan Ngah e Hanafiah, 2008).

O descarte inadequado destes efluentes pode causar a disponibilização de metais pesados no meio, tais como o Cd, Pb, Cu, Zn, Fe e Cr. Esses compostos podem ser provenientes dos mais variados ramos da indústria, como galvanoplastia, metalúrgicas, curtumes e a partir da fabricação de produtos químicos (Meena et al., 2005; Mahmoud et al., 2010), e podem representar graves riscos à saúde humana e de outros organismos vivos. Ao contrário das substâncias orgânicas, metais pesados não são biodegradáveis e podem ser acumulados no corpo humano através do contato direto ou da alimentação, causando diversas doenças e distúrbios àqueles expostos a essas substâncias (Wan Ngah e Hanafiah, 2008; Wang et al., 2003).

Alguns dos problemas constatados com o despejo de altas cargas de metais pesados, como o íon ferro, em corpos hídricos é que este pode causar problemas ao chegar às estações de distribuição para o abastecimento humano. A presença desse contaminante na água de abastecimento pode causar um sabor amargo e adstringente na água, além de conferir a esta uma coloração amarelada e turva (Luz et al., 2011).

A Resolução CONAMA 430 (Brasil, 2011) estabelece parâmetros para a emissão de efluentes em corpos receptores, e para atender a esses critérios, as indústrias devem encontrar formas de tratamento de seus efluentes. Os métodos mais utilizados para esta remoção são a eletrocoagulação e precipitação química (Meunier et al., 2006; Kobya et al., 2011), osmose reversa (Cui et al., 2014) e separação por membranas (Katsou et al., 2011). Outro processo que se mostra eficaz para a remoção de íons metálicos desses efluentes é o processo de adsorção (Mohan e Gandhimathi, 2009).

Os adsorventes usados para remoção de contaminantes da água residuária podem ser de diferentes naturezas, como baseados em carvões ativados; derivados de resíduos industriais, como cinzas voláteis e lodo; biossorventes, como a quitosana; diversos, como nano-alumina e pasta de cimento; adsorventes naturais, como argila e zeólitas e; adsorventes derivados de resíduos da agricultura, como bagaço de cana e casca de amendoim (Bhatnagar e Sillanpaa, 2011).

Resíduos provenientes da agricultura se mostram eficientes na remoção de metais pesados na água, além de serem adquiridos com facilidade e baixo custo, estes são boa forma de reutilização desses materiais. A utilização de resíduos de plantas para tratamento de efluentes necessita de técnicas simples para a sua aplicação e apresentam boa capacidade de adsorção (Wan Ngah e Hanafiah, 2008).

Segundo Metcalf e Eddy (2003), a adsorção é um processo de acumulação de substâncias que estão em uma solução em uma interface apropriada. É a transferência de massa de uma solução em fase líquida para uma fase sólida. O adsorbato é a substância que é transferida da solução para a interface. Essa interface é o adsorvente e este pode estar na fase sólida como também na líquida ou gasosa, e é onde o adsorbato será acumulado. No presente trabalho será estudada a interface líquido-sólido, ou seja, o adsorbato será transferido de uma solução aquosa para um adsorvente sólido.

A adsorção pode ocorrer na superfície externa e nos poros do adsorvente, que podem ser divididos pelo tamanho como microporos, mesoporos e macroporos (Metcalf e Eddy, 2003). Segundo Borba (2006), a adsorção pode ser de natureza física ou química, e embora seja difícil diferenciar estas duas, elas possuem características diferentes entre si.

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

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

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

A cinética de adsorção descreve a relação entre o tempo de contato e a adsorção do contaminante na solução aquosa e pode ser descrita por diversos modelos, como Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula (Anandkumar e Mandal, 2009; Al-Othman et al., 2012).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. *Material Experimental*

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

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

As soluções contendo Fe(II) foram preparadas com sulfato ferroso (FeSO_4) com 99% de pureza.

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

2.2. *Métodos Analíticos*

2.2.1. *Curva de calibração*

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

2.2.2. *Caracterização do adsorvente*

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

2.3. *Procedimento Experimental*

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

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

2.3.1. *Isoterma do pH*

Para determinar o pH ótimo da adsorção, foram realizados testes de adsorção em uma faixa de pH de 2,00 a 10,00 \pm 0,10. O ajuste do pH foi realizado com soluções de H₂SO₄ e NaOH e a sua medição foi realizada em pHmetro (Hanna Instruments). Para a calibração do instrumento foram utilizadas 3 soluções tampão de pH's 4,00; 7,00 e; 10,00 \pm 0,10. Preparou-se soluções de 5 mg L⁻¹ de Fe(II) e adicionou-se 0,5 g de adsorvente. As soluções foram agitadas sob temperatura constante de 25°C \pm 1°C.

2.3.2. *Cinética de Adsorção*

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

2.3.3. *Isotermas de adsorção*

Para o estudo do equilíbrio termodinâmico foram testadas 8 diferentes amostras de 25 mL de solução de Ferro (II) nas concentrações de 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 mg L⁻¹. Após preparadas as soluções, estas foram adicionadas a 0,05 g de adsorvente e agitadas durante o tempo de equilíbrio alcançado na cinética de adsorção. Foram estudadas as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C \pm 1°C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. *Caracterização do adsorvente*

Após a secagem, foi realizada a caracterização do adsorvente, com os resultados mostrados na Tabela 1. A casca de amendoim apresentou alta quantidade de cinzas e baixa quantidade de carbono fixo, devido ao fato de ser um adsorvente natural com alto teor de matéria orgânica.

Tabela 1 – Caracterização Física da casca de amendoim

Parâmetros	(% B.S.)
Umidade	10,24
Cinzas	75,78
Matéria Volátil	11,34
Carbono Fixo	2,64

*B.S.: Base seca.

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

Tabela 2 – Características texturais do adsorvente desenvolvido BET e BJH

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

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

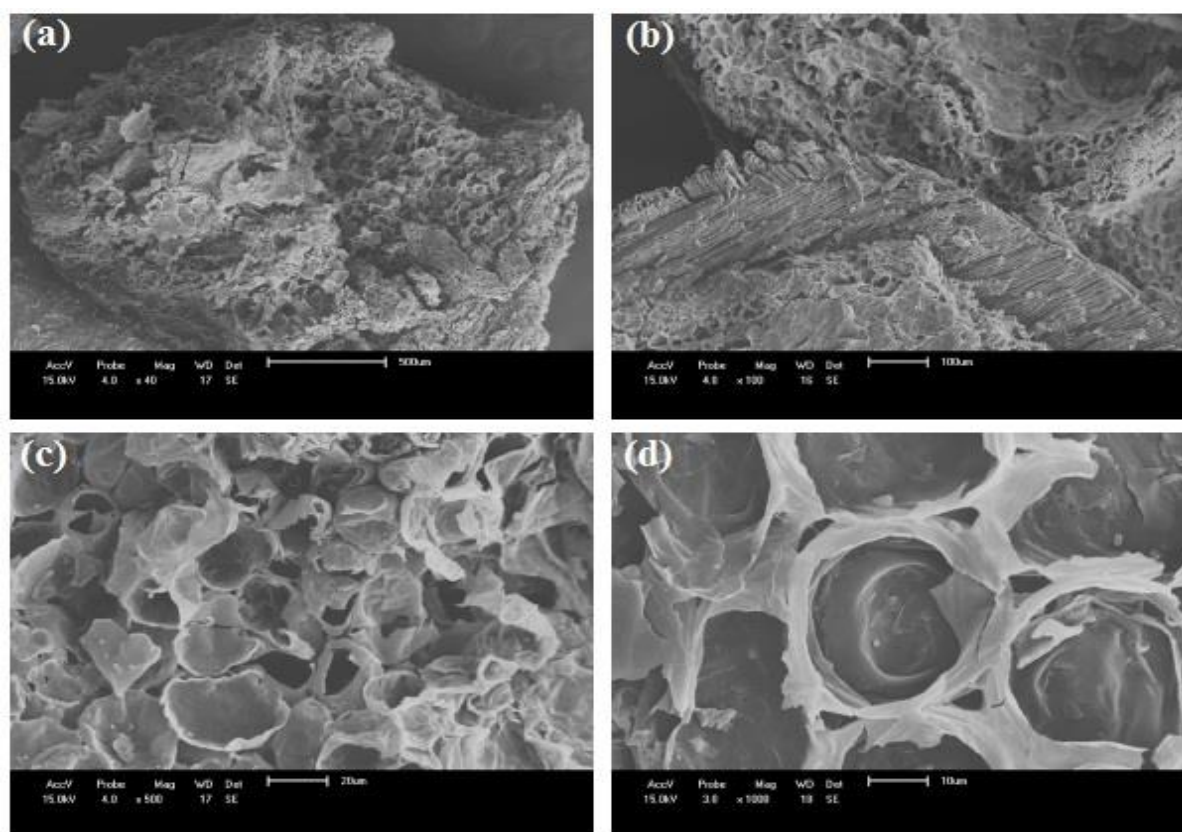


Figura 1 - Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação (a) 40 vezes, (b) 100 vezes, (c) 500 vezes e (d) 1000 vezes.

3.2. Isoterma do pH

A isoterma do pH foi realizada durante 1 hora a 25°C ±1°C e 120 RPM. Os valores intermediários de pH para este adsorvente mostraram-se mais eficientes (Figura 2), sendo escolhido o pH natural para a realização dos demais experimentos, em torno de 6,00 ± 0,10.

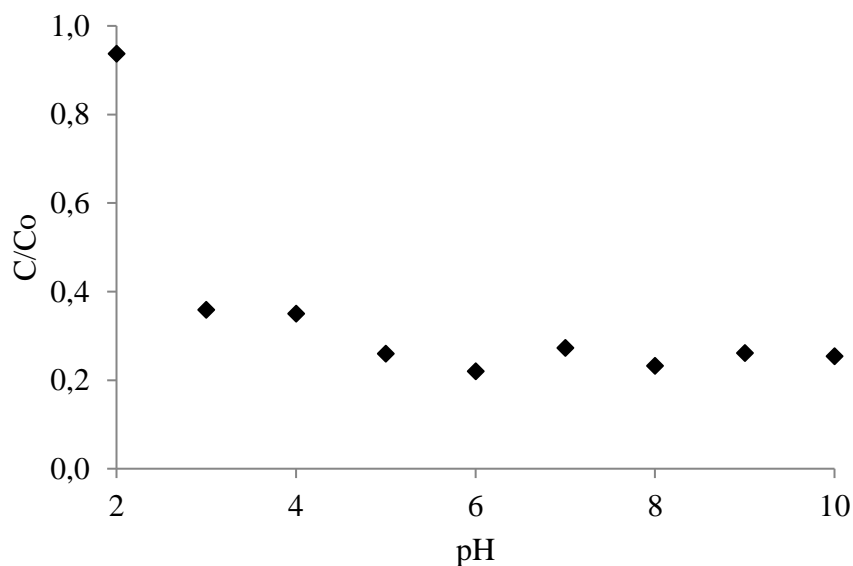


Figura 2 – Curva do pH para a casca de amendoim

3.3. Cinética de Adsorção

3.3.1. Cinética de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem

A equação linearizada de Pseudo-Primeira Ordem é expressa pela Equação (2) (Duranoglu et al., 2012):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{1}{2,303} k_1 t \quad (2)$$

Onde: k_1 = constante de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem (h^{-1}); q_e = capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t = capacidade de adsorção alcançada no tempo t (mg g^{-1}). Os valores da constante k_1 e q_e podem ser obtidos através da plotagem do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ por t (Figura 3).

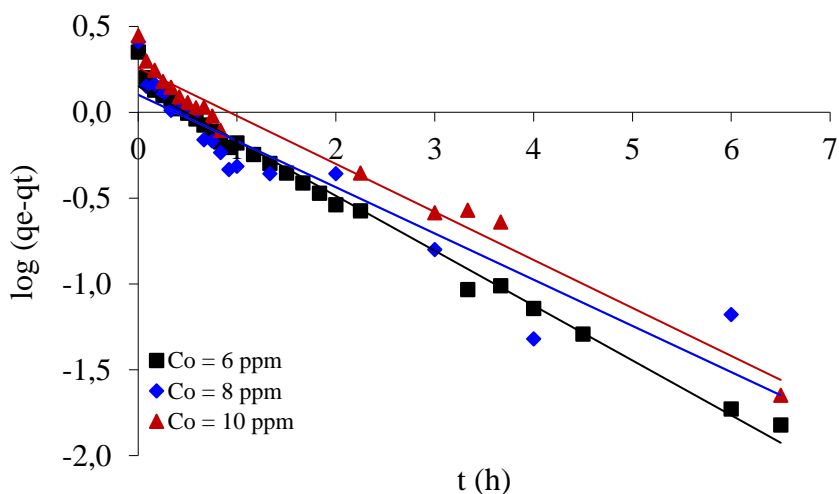


Figura 3 - Modelo Cinético de Pseudo-Primeira Ordem

O modelo de Equação de Pseudo-Segunda Ordem pode ser expresso pela Equação (3) (Duranoglu et al., 2012; Al-Othman et al., 2012):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3)$$

Onde: k_2 = constante de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}$). Os valores de q_e e k_2 são obtidos através do gráfico de $t q_e^{-1}$ versus t (Figura 4).

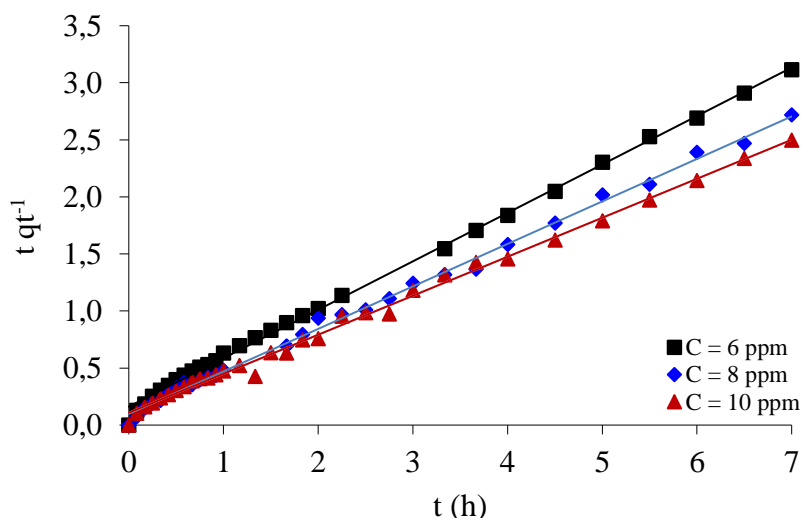


Figura 4 – Modelo Cinético de Pseudo-Segunda Ordem

Na Tabela 3, estão apresentados os valores de k_1 , k_2 e seus respectivos coeficientes de correlação. Observa-se que para o modelo de Pseudo-Primeira Ordem, o ajuste não foi o esperado, apresentando coeficientes de correlação menores que o modelo de Pseudo-Segunda Ordem, o qual teve um bom ajuste apresentando em todas as concentrações valores de R^2 de 0,99.

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

C_0 (ppm)	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	k_1 (h^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ h}$)	R^2
6	0,678	0,97	0,905	0,99
8	0,330	0,69	0,717	0,99
10	0,616	0,82	1,100	0,99

Os valores do coeficiente de correlação encontrados para o modelo de Pseudo-Segunda Ordem foram melhores que o modelo de Pseudo-Primeira Ordem, sugere-se que a adsorção do Fe(II) pela casca de amendoim ocorreu pela interação química entre os grupos superficiais do adsorvente e os íon metálicos da solução (Xu et al., 2013).

3.3.2. Modelo de Difusão Intrapartícula

O Modelo de Difusão Intrapartícula pode ser expresso pela Equação (4) (Al-Othman et al., 2012):

$$q_t = k_{in} t^{1/2} + C \quad (4)$$

Onde, k_{in} = constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$); q_t = capacidade de adsorção alcançada no tempo t (mg g^{-1}); C = intercepto com o eixo das ordenadas (mg g^{-1}).

O gráfico de q_t por $t^{1/2}$ mostra uma linha reta de valores de k_{in} calculados pelo declive da reta. Os valores de C dão uma ideia sobre a espessura da camada limite, quanto maior for o intercepto, maior será a adsorção na superfície do adsorvente.

O modelo de difusão intrapartícula assume que a adsorção é controlada em três estágios: (I) adsorção rápida e externa na superfície do adsorvente; (II) adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a etapa limitante e; (III) estágio de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a diminuir por causa da baixa concentração de adsorbato no líquido e pela pouca disponibilidade de sítios ativos (Chen et al., 2003).

Na Figura 5 estão ilustrados os 3 estágios de adsorção para a concentração estudada de 10 mg L^{-1} .

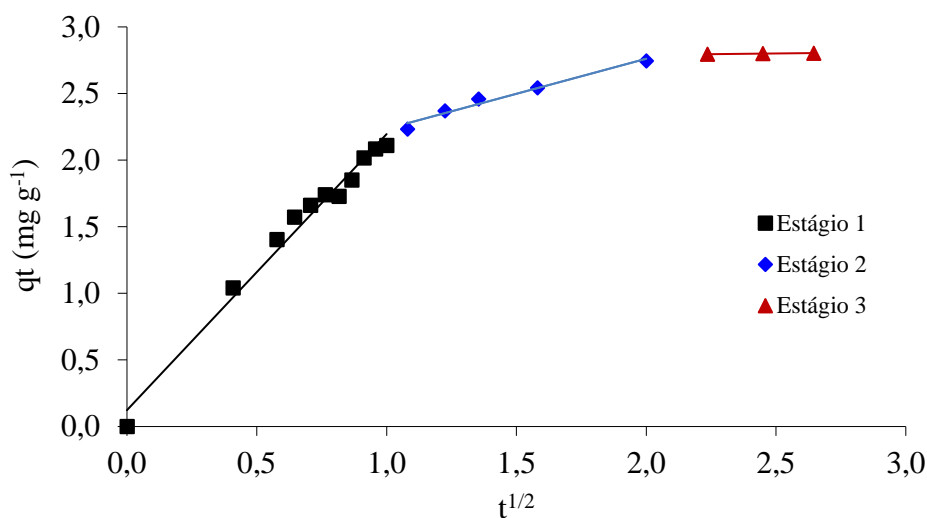


Figura 5 – Ajuste da cinética do modelo de difusão intrapartícula para concentração de 10 mg L^{-1} de Fe (II), a $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$

Observa-se na Tabela 4, que os melhores coeficientes de correlação para a adsorção do Fe(II) pela casca de amendoim foi apresentado no Estágio III, mostrando que a etapa que governa esse processo de adsorção é a fase de equilíbrio final, quando a difusão intrapartícula começa a diminuir, devido às concentrações extremamente baixas de adsorbato na solução e a baixa disponibilidade de sítios ativos. O maior valor do C (intercepto), foi encontrado para a concentração de 10 mg L^{-1} , concentração mais elevada, mostrando que em maiores concentrações a força motriz é maior, ocorrendo maior adsorção na superfície do adsorvente (Al-Othman et al., 2012).

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

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

3.4. Isotermas de Equilíbrio

As isotermas de equilíbrio da adsorção de Fe(II) a partir da utilização da casca de amendoim como adsorvente, foram realizadas em pH natural da solução para as temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C ±1°C. Os experimentos foram agitados durante 7 horas para garantir que o equilíbrio de adsorção fosse atingido, a 120 rpm e com a utilização de 0,05 g de adsorvente.

Todos os resultados experimentais foram ajustados pelo Software STATISTICA 10.0, seguindo os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz (Tabela 5).

Tabela 5 – Modelos Matemáticos de Isotermas de Adsorção

Modelo de Isoterma	Equação	Referência
Langmuir	$q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{(1 + b_L C_e)}$ (5)	Anankumar e Mandal, 2009; Duranoglu et al., 2012
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$ (6)	Salam et al., 2011
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_{maxLF} b_{LF} C_e^{m_{LF}}}{(1 + b_{LF} C_e^{m_{LF}})}$ (7)	Subramanyam e Aushtosh, 2012
Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \frac{K_{RP}}{F_{RP}} C_e^{(1-N_{RP})}}$ (8)	Subramanyam e Aushtosh, 2012

Onde q_e = capacidade de adsorção alcançada no equilíbrio (mg g⁻¹); q_{max} = capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g⁻¹); b_L = constante de Langmuir que mede a energia da adsorção (L mg⁻¹); C_e = concentração de equilíbrio da solução (mg L⁻¹) (Equação 5).

A Equação de Langmuir pressupõe que a adsorção ocorre na monocamada da superfície do adsorvente, ou seja, cada sítio ativo adsorve uma molécula de adsorbato e não há interação entre os íons adsorvidos e a energia de adsorção é constante (Anandkumar e Mandal, 2009; Duranoglu et al., 2012; Salam et al., 2011).

A Equação 5 também pode ser expressa adimensionalmente, em forma do fator de separação R_L . O fator de separação R_L vai determinar se a adsorção é favorável ou não (Equação 9).

$$R_L = \frac{1}{1 + b_L C_0} \quad (9)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg L⁻¹). Se $R_L = 1$ a adsorção é linear; se $R_L > 1$, a adsorção não é desfavorável; se $0 < R_L < 1$, a adsorção é favorável; se $R_L = 0$, a adsorção é irreversível (Duranoglu et al., 2012; Al-Othman et al., 2012).

Na Equação 6 (Modelo de Freundlich), K_F = indica a capacidade da adsorção; n_F = intensidade de adsorção. Valores de $1/n_F$ menores do que 1, mostram que a adsorção é favorável (Anandkumar e Mandal, 2009).

A Equação de Freundlich é uma das primeiras equações empíricas baseada na superfície heterogênea e no calor de adsorção (Duranoglu et al., 2012). A expressão abrange a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial de sítios ativos e sua energia (Salam et al., 2011).

No modelo de Langmuir-Freundlich (Equação 7), b_{LF} = constante de equilíbrio do modelo para um sólido heterogêneo; m_{LF} = parâmetro de heterogeneidade (entre 0 e 1).

A Equação de Freundlich é uma das primeiras equações empíricas baseada na superfície heterogênea e no calor de adsorção (Duranoglu et al., 2012). A expressão abrange a heterogeneidade da superfície e a distribuição exponencial de sítios ativos e sua energia (Salam et al., 2011). Em baixas concentrações de adsorbato, o modelo de Langmuir-Freundlich é reduzido para o modelo de Freundlich. Em altas concentrações de adsorbato, prediz-se que a capacidade de adsorção segue as características do modelo de Langmuir (Subramanyam e Ashutosh, 2012).

No modelo de Radke-Prausnitz (Equação 8), K_{RP} , F_{RP} e N_{RP} são as constantes do modelo e $N_{RP} < 1$.

Na Figura 6a estão expressas as isotermas experimentais de adsorção em diferentes temperaturas, e nas Figuras 6b, 6c e 6d estão apresentadas as isotermas de adsorção de Fe (II) e seus ajustes seguindo os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz, para diferentes temperaturas 25, 35 e 35 °C.

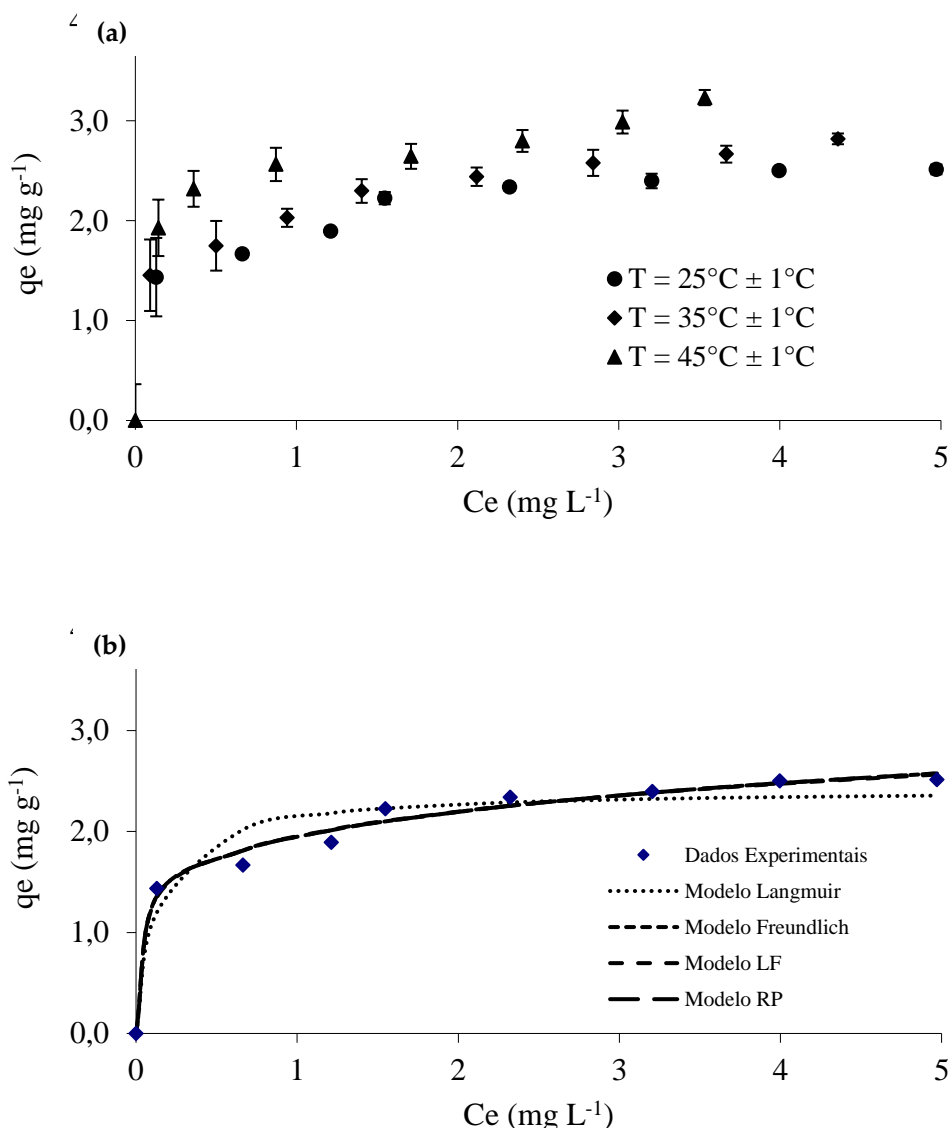


Figura 6 – Dados experimentais da adsorção de Fe (II) (a) e Isotermas de adsorção e seus ajustes para temperaturas de 25°C (b), 35°C (b) e 45°C (c)

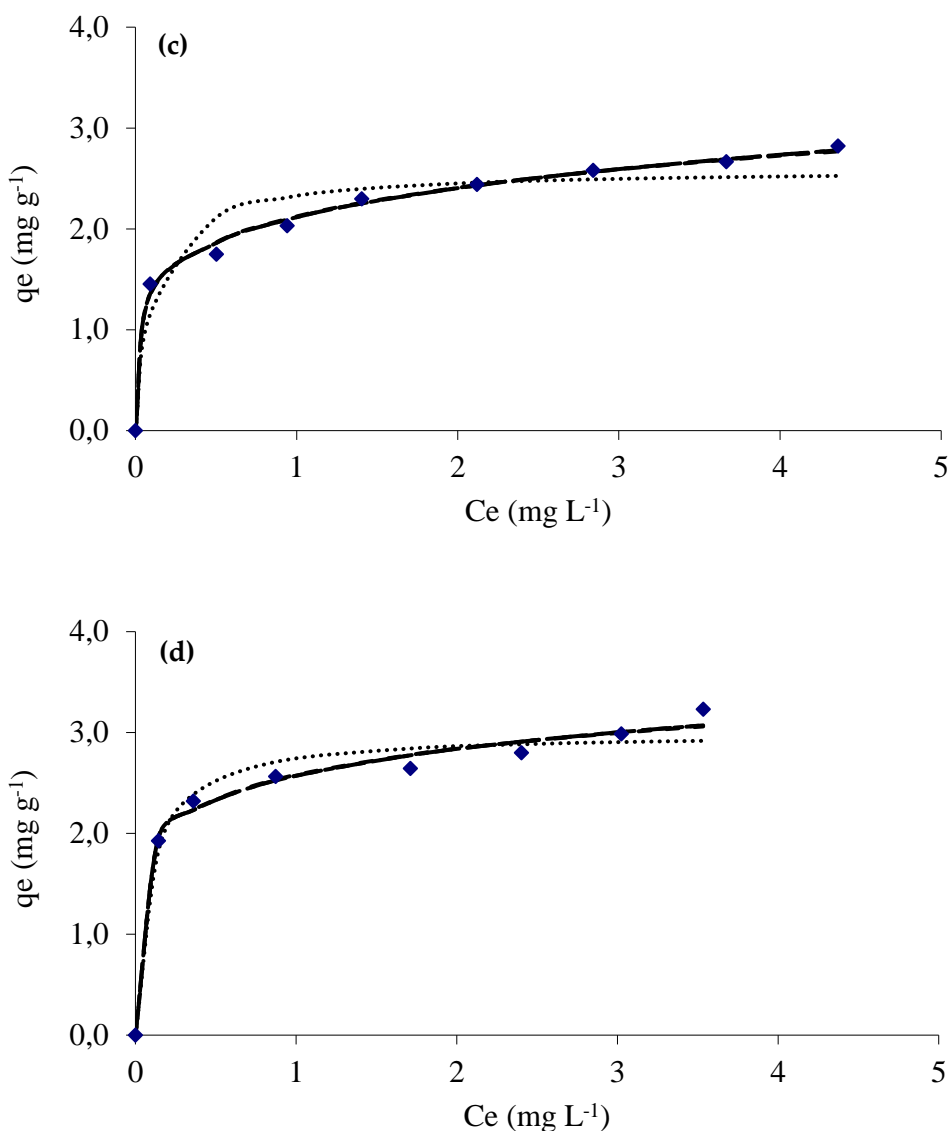


Figura 6 (continuação) – Dados experimentais da adsorção de Fe (II) (a) e Isotermas de adsorção e seus ajustes para temperaturas de 25°C (b), 35°C (b) e 45°C (c)

Os parâmetros dos modelos estudados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz

T (°C)	Constantes Langmuir				Constantes Freundlich			
	q_{max} (mg g ⁻¹)	R_L	b_L (L mg ⁻¹)	R^2	$1/n_F$	n_F	K_F	R^2
25	2,417	0,042	7,593	0,85	0,175	5,719	1,945	0,97
35	2,591	0,037	8,766	0,85	0,186	5,390	2,115	0,99
45	2,994	0,030	10,893	0,97	0,140	7,143	2,573	0,97
T (°C)	Constantes de Langmuir-Freundlich				Constantes de Radke-Prausnitz			
	q_{max} (mg g ⁻¹)	b_{LF} (L mg ⁻¹)	m_{LF}	R^2	K_{RP} (m ³ kg ⁻¹)	F_{RP}	N_{RP}	R^2
25	12,909	0,178	0,206	0,97	660563	1,945	0,175	0,97
35	16,182	0,151	0,213	0,99	1854182	2,115	0,186	0,99
45	11,196	0,300	0,180	0,97	1330035	2,573	0,140	0,97

* R_L para concentração de Fe(II) de 3 mg L⁻¹ (menor concentração inicial das isotermas)

Como pode ser visto na Tabela 6, os valores de R_L (entre 0 e 1) e n_F (maiores que 1), indicam que a adsorção é favorável para o Fe(II) (Al-Othman et al., 2012). Os coeficientes de correlação foram os mesmos nos modelos de Freundlich, Langmuir-Freundlich e Radke-Prausnitz, e apresentaram os melhores valores ($R^2 = 0,99$). O pior coeficiente de correlação foi de 0,85 no modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção aumenta conforme se aumenta a temperatura, nessas condições pode-se dizer que a adsorção ocorre de forma endotérmica.

A modelo de Freundlich frequentemente dá uma descrição adequada dos dados de adsorção de uma gama restrita de concentrações. A equação de Freundlich é adequada para superfícies altamente heterogêneas, como observou-se no MEV, conforme Figura 1 (Anandkumar e Mandal, 2009).

O aumento da adsorção com a temperatura pode ser atribuído ao aumento de sítios ativos no adsorvente ou a dessolvatação das espécies adsorventes e a diminuição da espessura da camada limite em torno do adsorvente, então a resistência à transferência de massa de adsorbato irá diminuir na camada limite (Meena et al., 2005).

3.5. Tratamento Termodinâmico

Os parâmetros como a variação da entalpia (ΔH°) e variação da entropia (ΔS°) foram calculados a partir do gráfico de $\ln b$ por $1/T$ (Figura 7), pela Equação 10 (Al-Othman et al., 2012; Duranoglu et al., 2012):

$$\ln b = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (10)$$

O valor de b usado foi proveniente do modelo de Langmuir, com valor do coeficiente de correlação de 0,98.

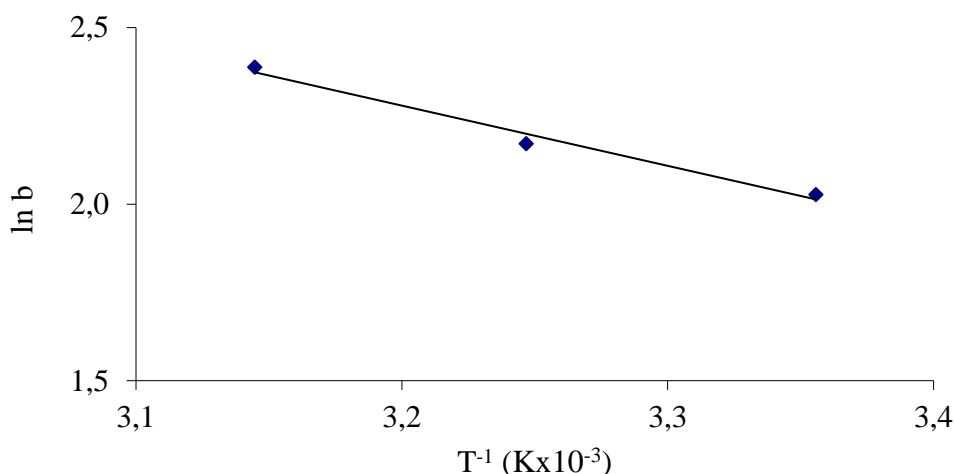


Figura 7 - Plote de $\ln b$ versus T^{-1} da adsorção de Fe(II) pela casca de amendoim

A variação de energia livre de Gibbs (ΔG°) é calculada pela Equação (11):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Onde: R = constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T = temperatura (K); b = constante de equilíbrio termodinâmico definido por $q_e/C_e (\text{L mg}^{-1})$.

Na Tabela 7 estão apresentados os parâmetros termodinâmicos.

Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de Fe(II) pela casca de amendoim

T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹)
298	-19,154		
308	-19,797	0,014	0,064
318	-20,440		

O aumento de ΔG° com a temperatura e os valores positivos de ΔH° indicam que o processo é endotérmico. Os valores negativos da energia livre de Gibbs indicam que a adsorção é viável e que é um processo espontâneo. Valores positivos de ΔS° indicam que há um movimento molecular aleatório causado pela diferença de potencial na adsorção do Fe(II) (Meena et al., 2005; Xu et al., 2013; Al-Othman et al., 2012).

4. CONCLUSÃO

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

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-OTHMAN, Z. A.; ALI, R., NAUSHAD, M. Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 184, p. 238-247, 2012.
- ANANDKUMAR, J.; MANDAL, B. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using Bael fruit shell as na adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 633-640, 2009.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, p. 493-504, 2011.
- BORBA, C. E. *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção em leito fixo*. 2006. 163 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Resolução nº 430 de 13 de Maio de 2011.

CHEN, J. P.; WU, S., CHONG, K. H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, v. 41, p. 1979-1986, 2003.

CUI, Y.; GE, Q.; LIU, X. Y.; CHUNG, T. S. Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions. *Journal of Membrane Science*, v. 467, p. 188-194, 2014.

DURANOGLU, D.; TROCHIMCZUK, A. W.; BEKER, U. Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer. *Chemical Engineering Journal*, v. 187, p. 193-202, 2012.

GIBLER, R. *Química Analítica: práticas de laboratório*. Porto Alegre: Bookman, 2013.

KOBYA, M.; GEBOLOGLU, U.; ULU, F.; ONCEL, S.; DEMIRBAS, E. Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using Fe and Al electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 5060-5070, 2011.

KATSOU, E.; MALAMIS, S.; LOIZIDOU, M. Performance of a membrane bioreactor used for the treatment of wastewater contaminated with heavy metals. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 4325-4332, 2011.

LUZ, A. D. *Aplicação de processos adsorptivos na Remoção de compostos BTX presentes em Efluentes petroquímicos*. 2009. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

LUZ, C.; LUZ, A. D.; FELL, E.; BONADIMAN, R. Simulação do processo da adsorção do ferro presente em águas de abastecimento da indústria de alimentos. *Vetor*, v. 21, n. 2, p. 60-71, 2011.

MAHMOUD, M. E.; HAFEZ, O. F.; ALREFAAY, A.; OSMAN, M. M. Performance evaluation of hybrid inorganic/organic adsorbents in removal and preconcentration of heavy metals from drinking and industrial waste water. *Desalination*, v. 253, p. 9-15, 2010.

MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAI, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 122, p. 161-170, 2005.

METCALF e EDDY, Inc. Revised by TCHOBANOGLOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL, H. D. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4^a ed. New York: Mc Graw Hill, 2003.

MEUNIER, N.; DROGUI, P.; MONTANE, C.; HAUSLER, R.; MERCIER, G.; BLAIS, J. F. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 581-590, 2006.

MOHAN, S.; GANDHIMATHI, R. Removal of heavy metal ions from municipal solid waste leachate using coal fly ash as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 169, p. 351-359, 2009.

SALAM, O. E. A.; REIAD, N. A.; ELSHAFEI, M. M. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*, v. 2, p. 297-303, 2011.

SUBRAMANYAM, B.; ASHUTOSH, D. Adsorption Isotherm Modeling of Phenol Onto Natural soils – Applicability of Various Isotherm Models. *Int. Journal Environmental*, v. 6, p. 265-276, 2012.

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

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

WANG, Y. H.; LIN, S. H.; JUANG, R. S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 102, p. 291-302, 2003.

XU, M.; YIN, P.; LIU, X.; DONG, X.; XU, Q.; QU, R. Preparation, Characterization, Adsorption Equilibrium, and Kinetics for Gold-Ion Adsorption of Spent Buckwheat Hulls Modified by Organodiphosphonic Acid. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, p. 8114-8124, 2013.

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