

## ADSORÇÃO DE ÍONS CÁLCIO (Ca<sup>+2</sup>) PROVENIENTES DA ÁGUA DURA EM MATERIAIS CELULÓSICOS

Brunela P. Silva<sup>1</sup>, Lorena A. Botelho<sup>1</sup>, Deusanilde D. J. Silva<sup>1</sup>, Rita de Cássia S. de Sousa<sup>1</sup>, Carlos R. Belatto<sup>1</sup>, Abelardo B. de Mendonça Neto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Viçosa, Brasil

### RESUMO

A água a ser utilizada em processos industriais demanda um tratamento e uma qualidade diferenciados. A utilização de água dura, por exemplo, em caldeiras e trocadores de calor, pode gerar enormes danos aos equipamentos e comprometer a segurança de processos industriais. Nesse contexto, o objetivo desse estudo foi investigar o uso dos materiais celulósicos, celulosos microcristalinos de 101µm e 500µm, e polpa Kraft de *Eucalyptus* branqueada, para abrandamento da água por adsorção. Primeiramente, foi realizado o estudo cinético para determinação de parâmetros como o tempo e a concentração do equilíbrio. Posteriormente, foram determinadas as isotermas de adsorção, com a concentração de cálcio Ca<sup>+2</sup> variando entre 50 mg.L<sup>-1</sup> a 400 mg.L<sup>-1</sup>, em três diferentes níveis de pH 5,0, 7,0 e 9,0. A partir dos resultados, pode-se observar que o modelo de pseudo-segunda ordem obteve o melhor coeficiente de correlação, tornando-se o ideal para a determinação do tempo de equilíbrio. O modelo de isoterma que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Freundlich, sendo a maior adsorção em pH 7,0 para os três materiais analisados, em que as amostras de celulose microcristalina adsorveram de forma mais significativa que a polpa Kraft de *Eucalyptus*. Conclui-se então que os objetivos propostos foram alcançados, de forma a se garantir a contribuição do presente trabalho aos estudos de adsorção. Dessa forma, os resultados apontam os materiais celulósicos estudados como potenciais para serem aplicados no abrandamento da água dura.

**Palavras-chaves:** Água dura, adsorção, celulose microcristalina, polpa Kraft de *Eucalyptus* branqueada, íons cálcio (Ca<sup>+2</sup>).

### 1. INTRODUÇÃO

As indústrias químicas reconhecem a necessidade do tratamento da água a ser utilizada em seus processos. A água de alimentação de caldeiras, por exemplo, requer pureza diferenciada da alcançada durante o tratamento da água potável.

A presença dos íons cálcio e magnésio na água constituem o que se chama de água dura. A dureza é comumente expressa em relação aos íons cálcio e magnésio dissolvidos, calculados em equivalente de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) [1], dessa forma, a água com concentração entre 150mg.L<sup>-1</sup> e 300mg.L<sup>-1</sup> é considerada água dura. Em temperaturas elevadas, como é o caso de caldeiras e trocadores de calor, alguns sais como os de cálcio (Ca<sup>+2</sup>) e de magnésio (Mg<sup>+2</sup>) tendem a formar incrustações com deposição em sua parte inferior de produtos corrosivos, por exemplo, o hidróxido de sódio, provocando deterioração de equipamentos. Além disso, o uso de água não tratada em caldeiras pode ocasionar o acúmulo de sólidos que não são liberados com o vapor, podendo gerar incrustações na parte metálica da caldeira e linhas de vapor, o que culmina em sérios danos [2,3]. As incrustações também alteram a eficiência das caldeiras e podem reduzir as taxas de transferências de calor nos trocadores de calor [1].

Segundo Magrini (1992 *apud* SOUZA, 2008) [4], o Brasil não dispõe de dados estatísticos da frequência de acidentes com caldeiras devido à inexistência de programas com esse objetivo nas instituições governamentais. No entanto, a gravidade dos casos é de conhecimento geral.

O “National Board of Boiler and Pressure Vessel Inspectors”, instituição americana que monitora os acidentes envolvendo caldeiras e vasos de pressão, liberou um boletim compilando os dados dos acidentes entre 2002 e 2008 nos Estados Unidos e reportou que uma das principais causas da destruição de caldeiras é a utilização de água de alimentação não tratada corretamente [5]. Desse modo, vê-se a importância do tratamento correto da água para esse tipo de equipamento em processos industriais, a fim de evitar perdas e preservar a segurança dos trabalhadores.

O tratamento da água pode ser realizado por diferentes métodos, como troca iônica, precipitação química, nanofiltração, adsorção, dependendo da finalidade de uso. De acordo com Brink Jr. e Shreve (2008, p. 23) [1] abrandamento é o termo que se aplica aos processos que removem ou reduzem a dureza da água. A troca iônica é o processo mais amplamente utilizado no abrandamento da água [1] e consiste de uma reação química em que os íons hidratados móveis de um sólido são

trocados, equivalente por equivalente, pelos íons de mesma carga numa solução. O sólido tem uma estrutura aberta, ao modo de uma rede, e os íons móveis neutralizam eletricamente os grupos carregados, ou potencialmente carregados, fixos à matriz sólida, o trocador de íons [1]. Atualmente, métodos alternativos para a remoção de íons da água têm sido constantemente estudados e a adsorção, através de materiais biodegradáveis, tem se destacado como um potencial método de tratamento [6].

Define-se adsorção como sendo o processo em que componentes de um fluido, este podendo ser líquido ou gasoso, entram em contato com uma superfície sólida porosa (adsorvente) que adsorve o composto desejado da alimentação (adsorvato). Usualmente, o sólido é preparado em leito fixo e o fluxo da alimentação passa de forma contínua através do material sólido poroso. Esse sistema continua até que o adsorvente esteja saturado por partículas adsorvidas [7]. O processo de adsorção ocorre até que se atinja o equilíbrio. Desta forma, a relação entre os valores da concentração de material adsorvido presente no adsorvente ( $q$ ,  $mg.g^{-1}$ ) e os valores da concentração residual de adsorvato na fase fluida, ( $c$ ,  $mg.L^{-1}$ ), são explicados com base nas isotermas de adsorção. Segundo Geankoplis (2010) [8], alguns dos tipos mais comuns de isotermas são a de Freundlich e a de Langmuir. O modelo de isoterma de Freundlich foi dado de forma empírica e é reconhecido como sendo bom para descrever dados de análises experimentais relativos à adsorção física, principalmente quando o fluido em questão é líquido. Já o modelo de Langmuir foi pautado na condição de que forma-se uma monocamada de adsorção sobre sítios ativos fixos no adsorvente até que se atinja o equilíbrio químico, sendo esta reação reversível.

Para entender o processo de adsorção, faz-se necessário conhecer dois pontos fundamentais: cinética e equilíbrio. A cinética lida com a variação das propriedades químicas com o tempo e com a taxa de mudanças [9], fornecendo a velocidade de remoção do soluto, além de nos indicar as condições do equilíbrio. Dessa forma, é importante determinar a taxa de remoção do adsorvato da solução para que se estruture adequadamente o processo a ser realizado [10].

Nos experimentos de adsorção em que se trabalha com uma solução aquosa com partículas dissolvidas, o adsorvato é transportado a partir da fase fluida, em excesso, para os sítios de adsorção no interior da partícula adsorvente. A cinética de adsorção inclui a difusão externa de transferência de massa (película líquida), intrapartícula (poro) e difusão de superfície. Tanto a transferência de massa e a difusão externa dos poros podem controlar o processo de adsorção [11]. Dessa forma, modelos cinéticos diferentes devem ser testados para avaliar a cinética do processo. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi o de avaliar a capacidade de materiais celulósicos como polpa Kraft de *Eucalyptus* branqueada e celulose microcristalina como adsorventes de íons cálcio ( $Ca^{+2}$ ) provenientes da água dura.

## 2. METÓDOS

Utilizou-se Polpa Kraft branqueada de *Eucalyptus*, fornecida pela Cia Suzano de Papel e Celulose, e duas amostras de celulose microcristalina com granulometria 101 $\mu$ m e 500 $\mu$ m, fornecidas pela Blanver Farmoquímica Brasil, como matérias-primas, as quais, deste ponto em diante, serão denominadas de polpa e CMC101 e CMC500.

### 2.1 Soluções Tampão

Foram feitas três soluções tampão relativas aos valores de pH 5,0 (tampão 0,01 mol.L<sup>-1</sup> ácido cítrico e 0,02 mol.L<sup>-1</sup> fosfato de sódio dibásico); 7,0 (tampão 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de fosfato de sódio monobásico e 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de fosfato de sódio dibásico) e 9,0 (tampão 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de glicina e 0,01 mol.L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio).

### 2.2 Preparo da suspensão de fibras da polpa Kraft branqueada de *Eucalyptus*

Foi realizada a individualização das fibras da polpa. Pesou-se 9 gramas da polpa e adicionou-se 300mL de solução tampão (pH 5,0; 7,0 ou 9,0), mantendo a consistência de 3%. A suspensão foi deixada em repouso durante 24 horas para hidratação e, posteriormente, foi homogeneizada utilizando o agitador mecânico durante 4 horas. Este procedimento foi feito para cada nível de pH. Com o auxílio de uma bomba à vácuo, cada suspensão foi filtrada e deixada em dessecador durante 24 horas para a retirada da umidade.

### 2.3 Teor absolutamente seco (a.s.) das amostras

O teor absolutamente seco (a.s.) foi determinado segundo norma Tappi T-550 om-98 para os três materiais celulósicos.

## 2.4 Cinética de adsorção

A cinética para a polpa foi feita por um estudo anterior, desenvolvido por BESSA e DUTRA (2014) [12]. Como se trata da mesma amostra, esta cinética será utilizada nesse trabalho. Em relação às amostras de celulose microcristalina, o estudo cinético foi desenvolvido em pH 7,0. Para cada amostra, foi pesado 12 mg secos do material e adicionou-se 12 mL de solução de  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $Ca^{+2}$  em pH 7,0 em um tubo de centrífuga. Ao todo, foram realizados 10 experimentos para cada amostra, relativos a 10 diferentes tempos de agitação, sendo estes: 30s, 1min, 2min, 3min, 5min, 10min, 30min, 1h, 2h e 3h em rotação de 60 RPM. Após esta agitação, a suspensão foi centrifugada durante 5 min a 2000 RPM e uma alíquota da solução foi recolhida e mantida em refrigerador à temperatura de  $10 \pm 2^\circ\text{C}$ . A análise foi feita no aparelho de Adsorção Atômica Agilent Technologies 200. Utilizou-se as seguintes fórmulas matemáticas que auxiliaram na determinação do tempo de equilíbrio, sendo estas:

- Quantidade adsorvida:

$$q = v \frac{(C_0 - C)}{m} \quad (1)$$

- Pseudo-primeira ordem linearizado:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

- Pseudo- segunda ordem linearizado:

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

Em que: v = volume inicial da solução (L)

$C_0$  = concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

c = concentração do adsorvato após um tempo t ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

m = massa inicial de adsorvente (g)

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_t$  = quantidade adsorvida em um tempo t em minutos ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$k_1$  = constante de adsorção para a pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

$k_2$  = constante de adsorção para a pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

t = tempo de agitação das amostras (min)

## 2.5 Isotermas de Adsorção

Os testes de adsorção foram realizados para as CMC 101 e 500 e para a polpa nos três diferentes níveis de pH (5,0, 7,0 e 9,0). Pesou-se 12 mg secos da amostra em um tubo de centrífuga e adicionou-se 12 mL de solução de  $Ca^{+2}$  produzida em laboratório a partir do cloreto de cálcio ( $CaCl_2$ ). As concentrações das soluções de  $Ca^{+2}$  variaram de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $400 \text{ mg.L}^{-1}$ , totalizando 8 pontos experimentais para cada amostra em um determinado nível de pH. Os tubos foram colocados no equipamento de rotação a 60 RPM durante 3 horas. Após este tempo, estes foram centrifugados durante 5 min a 2000 RPM e, logo após, alíquotas foram coletadas para análise no aparelho de Adsorção Atômica Agilent Technologies 200.

Para a modelagem matemática desses dados, utilizou-se as seguintes funções de isotermas, relacionando as concentrações de íons  $Ca^{+2}$  na fase sólida, q ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), com a concentração destes íons na fase fluida, c ( $\text{mg.L}^{-1}$ ):

- Isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_0 c}{K_1 + c} \quad (4)$$

- Isoterma de Freundlich:

$$q = K_2 c^n \quad (5)$$

Em que: q = concentração de íons  $Ca^{+2}$  adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_0$  = constante relativa à isoterma de Langmuir ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$k_1$  = constante relativa à isoterma de Langmuir ( $mg.L^{-1}$ )

$k_2$  = constante determinada experimentalmente para a isoterma de Freundlich

$c$  = concentração de íons  $Ca^{+2}$  na fase fluida ( $mg.L^{-1}$ )

## 2.6 Caracterização das amostras por microscopia eletrônica de varredura

Amostras de CMC e de polpa foram submetidas à análise de microscopia eletrônica de varredura no Núcleo de Microscopia da UFV. Fragmentos de cada amostra foram montados sobre suportes metálicos de alumínio. Em seguida, estes foram deixados em dessecador com sílica gel por 72 h para completa remoção de umidade. Posteriormente, os fragmentos totalmente secos foram cobertos com ouro em pó por meio de metalização no aparelho "Sputter Coater" acoplado a um "Freezing Drying Unit". Os fragmentos foram examinados através de microscópio eletrônico de varredura operado a 20 Kv para a obtenção das eletromicrografias com aumento de 50x para as CM e de 500x para a polpa.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Estudo cinético em pH 7,0 para as amostras de CMC

A Figura 1 ilustra a variação da concentração de cálcio na fase líquida ( $c/c_0$ ) em função do tempo de contato com o adsorvente. Foi observado um rápido decréscimo na concentração de cálcio na fase fluida nos primeiros 20 minutos, para ambas as amostras, o que pode ser atribuído a um rápido processo de adsorção, devido a um elevado número de sítios disponíveis para as ligações inicialmente [13]. Após esse tempo, observa-se uma diminuição na taxa de remoção dos íons  $Ca^{+2}$ , indicando que o equilíbrio será atingido.

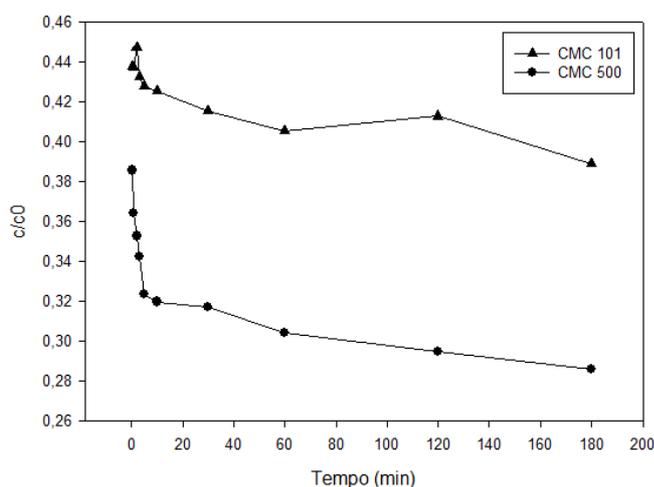


Figura 1: Variação da concentração de íons cálcio na fase líquida ( $c/c_0$ ) em função do tempo de contato com o adsorvente.

Os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 3) e pseudo-segunda ordem (Equação 4), foram utilizados para ajuste dos dados experimentais. Os parâmetros dos modelos cinéticos podem ser observados na Tabela 1 para CMC 101 e CMC 500.

Tabela 1: Parâmetros das regressões lineares empregando os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para CMC 101 e CMC 500

CMC 101		
	Equação	$R^2$
Pseudo-primeira ordem	$Y = -0,0061X + 3,1593$	0,516
Pseudo-segunda ordem	$Y = 0,00417X + 0,00475$	0,998
CMC 500		
	Equação	$R^2$
Pseudo-primeira ordem	$Y = -0,0213X + 3,1916$	0,762
Pseudo-segunda ordem	$Y = 0,00368X + 0,00189$	0,999

Analisando a Tabela 1 e comparando os valores dos coeficientes de correlação para ambas as amostras, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou melhor aos dados experimentais.

Os parâmetros cinéticos, a constante de adsorção ( $K_2$ ) e a quantidade de cálcio adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ), foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular da equação do modelo de pseudo-segunda ordem. De posse desses valores, pôde-se calcular o tempo de equilíbrio por interpolação dos dados experimentais. Os parâmetros obtidos e o tempo são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2: Parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo de pseudo-segunda**

	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	t (min)
<b>CMC 101</b>	3,661.10 <sup>-3</sup>	239,808	164,215
<b>CMC 500</b>	7,165.10 <sup>-3</sup>	271,739	173,937

Utilizando-se os tempos de equilíbrio calculados, os experimentos de adsorção para as amostras de celulose microcristalina puderam ser estruturados.

### 3.2 Modelagem das Isotermas de adsorção

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção foram avaliados seguindo os modelos de Langmuir e Freundlich, através das Equações 4 e 5, respectivamente.

O ajuste do modelo de Langmuir não foi efetivo para os dados experimentais obtidos. Tal fato pode ser atribuído às considerações feitas por esse modelo que descreve a adsorção para sítios homogêneos de um adsorvente, onde todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalentes e não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Ele ainda prediz que a adsorção acontece em monocamadas, de forma que com a ocupação dos sítios um valor de equilíbrio é atingido [13]. No entanto, os dados obtidos se ajustaram à isoterma de Freundlich. Os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3: Parâmetros obtidos pelo ajuste do modelo de Freundlich.**

	pH 5,0			pH 7,0			pH 9,0		
	K	n	R <sup>2</sup>	K	n	R <sup>2</sup>	K	n	R <sup>2</sup>
<b>Polpa</b>	0,107	1,112	0,988	2,175	0,766	0,850	0,165	1,051	0,998
<b>CMC 101</b>	0,264	1,142	0,992	10,205	0,624	0,908	0,203	1,224	0,996
<b>CMC 500</b>	0,207	1,180	0,980	12,926	0,582	0,849	1,544	0,764	0,996

O modelo de Freundlich frequentemente prevê uma boa descrição da adsorção em superfícies sólidas de materiais heterogêneos [14]. Além disso, foi dado de forma empírica e é reconhecido como sendo bom para descrever dados de análises experimentais relativos à adsorção física, principalmente quando o fluido em questão é líquido [8], conforme já mencionado.

Os materiais celulósicos são formados de uma gama muito grande de compostos como celulose, hemiceluloses e lignina e extrativos em menor proporção dentre outros, com diferentes distribuições quantitativas destes, o que confere caráter heterogêneo a essas superfícies. Dessa forma, explica-se o porquê dos dados terem se ajustado melhor a esse modelo.

### 3.3 Avaliação do efeito do pH

O efeito da variação do pH foi avaliado para os três materiais celulósicos em pH 5,0, 7,0 e 9,0 e os resultados podem ser observados nas Figuras 2, 3 e 4 para a polpa e para CMC 101 500, respectivamente.

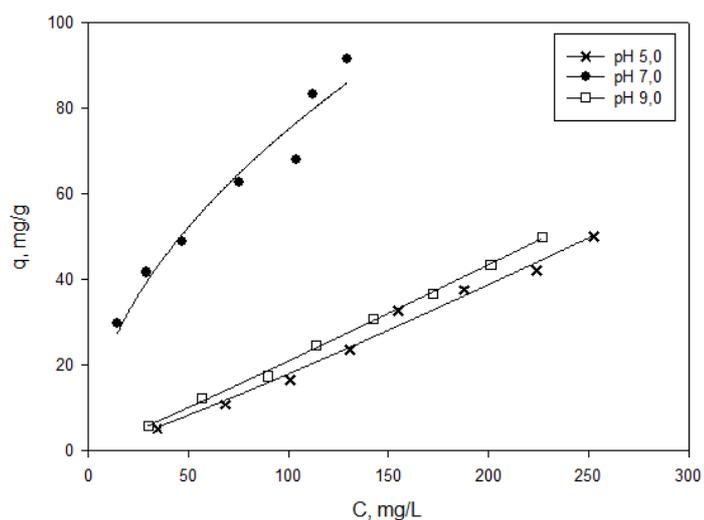


Figura 2: Isotermas de adsorção do cálcio em polpa Kraft em pH 5,0, 7,0 e 9,0.

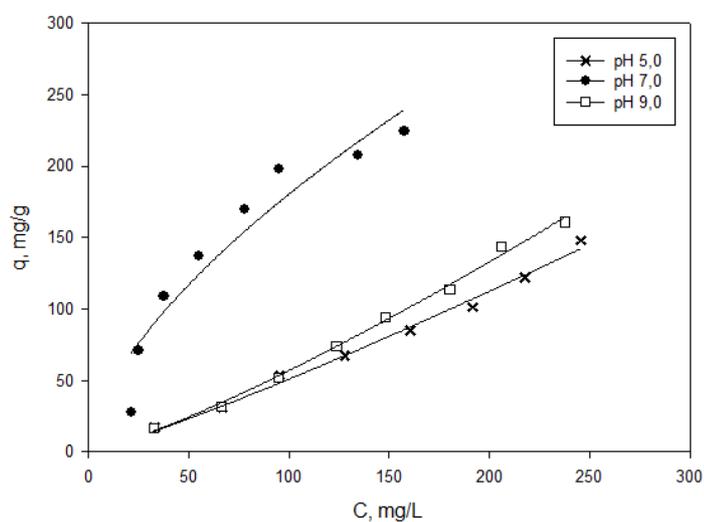


Figura 3: Isotermas de adsorção do cálcio em CMC 101 em pH 5,0, 7,0 e 9,0.

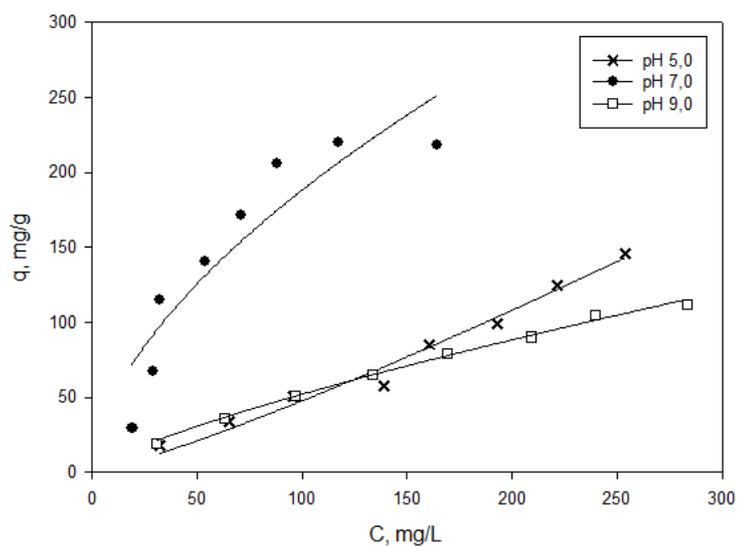


Figura 4: Isotermas de adsorção do cálcio em CMC 500 em níveis de pH 5,0, 7,0 e 9,0.

Os resultados obtidos indicaram que o pH do meio influencia a adsorção de cálcio em solução aquosa, sendo que para os três materiais analisados, a maior adsorção ocorreu em nível de pH 7,0. Pôde-se observar também, que para um mesmo material celulósico, as adsorções em níveis de pH 5,0 e 9,0 diferenciaram-se pouco, sendo no entanto, significativamente menores que em pH neutro.

A adsorção em pH 7,0 ser maior que em pH 5,0 pode ser atribuída ao fato de que o pH do meio afeta o grau de ionização dos materiais celulósicos e, conseqüentemente, a carga eletrolítica da superfície desses materiais. Fibras de celulose quando dispersas em água tornam-se negativamente carregadas devido à ionização dos grupos hidroxílicos e carboxílicos. O aumento do pH aumenta a quantidade de sítios aniônicos disponíveis, já a redução do pH possui o efeito contrário, diminuindo os sítios aniônicos [15] devido à protonação dos sítios negativos. A diminuição dos sítios aniônicos disponíveis, com a redução do valor de pH, implica em uma diminuição da quantidade de cátions removidos da solução. Dessa forma, a adsorção em pH 7,0 é maior que em pH 5,0 devido à maior disponibilidade de sítios para adsorção. No entanto, apesar da maior ionização dos materiais celulósicos para os valores de pH comparados ser esperado em pH 9,0, a adsorção observada nesse meio foi significativamente menor que em pH 7,0. A preparação da solução tampão em pH 9,0 teve como base a glicina e o hidróxido de sódio. A glicina nesse meio encontra-se parcialmente ionizada com formação de grupos carboxílicos, já que o pH está acima do ponto isoelétrico ( $pH_{PIE} = 5,97$  [16]). Dessa forma, a presença de íons cálcio em solução poderia levar à formação de ligações destes com sítios negativos da glicina ionizada, o que reduziria significativamente os íons cálcio disponíveis para a adsorção, devido à competição entre os íons negativos da glicina e dos materiais celulósicos. Já o hidróxido de sódio encontra-se totalmente dissociado, sendo muito pouco provável a adsorção de cálcio pelas hidroxilas.

### 3.4 Comparação entre os materiais celulósicos

A diferença da quantidade de cálcio adsorvida entre os três materiais estudados foi comparada em pH 7,0. Observou-se maior capacidade de adsorção das amostras de celulose microcristalina do que da polpa Kraft de *Eucalyptus* branqueada. Verificou-se também pequena diferença de adsorção entre as amostras CMC 101 e CMC 500, como pode ser verificado na Figura 5.

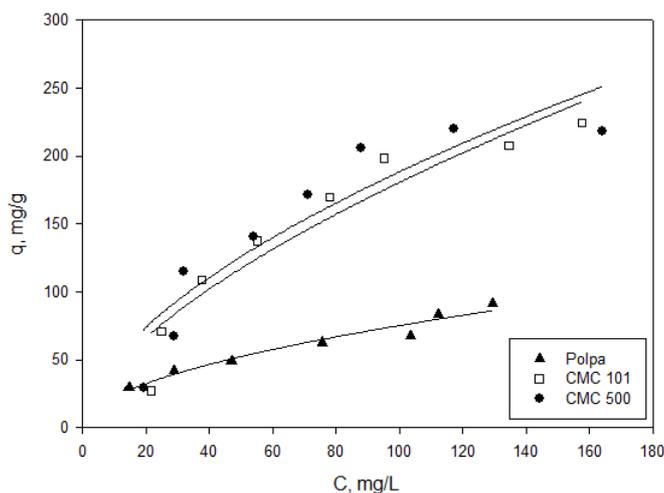
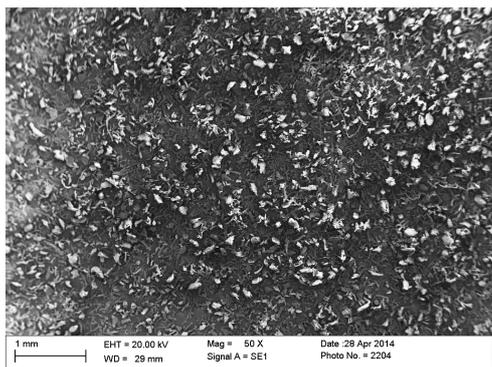
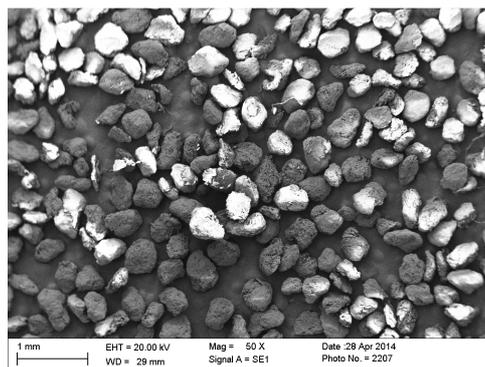


Figura 5: Isotermas de Freundlich para a adsorção de cálcio em diferentes materiais celulósicos no pH 7,0.

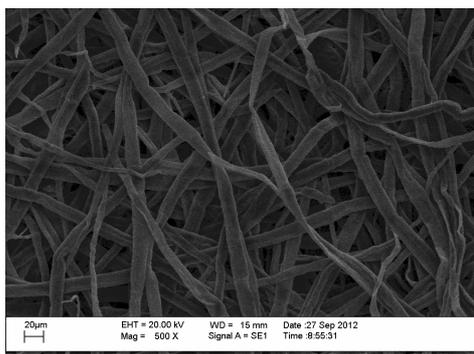
Segundo Ramires et al. (2010) [17], as celulosas microcristalinas são materiais com elevada área superficial e altamente porosos, de forma a justificar a maior adsorção destes se comparada à polpa Kraft de *Eucalyptus*. Conforme pode ser observado nas Figuras 6, 7 e 8, as quais dão uma ideia da morfologia e das dimensões das amostras de CMC 101, CMC 500 e polpa Kraft, respectivamente.



**Figura 6: Fotomicrografia da amostra de CMC 101.**



**Figura 7: Fotomicrografia da amostra de CMC 500.**



**Figura 8: Fotomicrografia da amostra de polpa Kraft branqueada de *Eucalyptus*.**

É possível observar nessas figuras a diferença do tamanho das fibras da polpa em relação às amostras de celulose microcristalina. O comprimento da fibra de celulose é em média 1,17mm [18], e, apesar de seu elevado comprimento, a área superficial e a porosidade das amostras de celulose microcristalina aparentam ser superiores aos da polpa, o que justifica a maior adsorção dos íons cálcio pelas CMC.

#### 4. CONCLUSÃO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar materiais celulósicos para serem utilizados como adsorventes de íons catiônicos bivalentes na água dura. Amostras de polpa celulósica e duas amostras de celulose microcristalina, foram utilizadas. A partir dos resultados alcançados neste estudo, pode-se concluir que:

- Em relação ao estudo cinético, observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor ajustou os dados obtidos experimentalmente para as amostras de CMC. A correlação para a pseudo-primeira ordem apresentou o valor de  $R^2=0,516$  para a CMC 101 e de  $R^2=0,762$  para CMC 500. Já o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou  $R^2=0,998$  para CMC 101 e  $R^2=0,999$  para CMC 500. O tempo calculado para se atingir o equilíbrio no processo de adsorção para CMC 101 é de 164,215 min e para a CMC 500 é de 173,937min.
- O modelo de Freundlich é o que melhor ajustou os dados obtidos no processo de adsorção, fato comprovado pelos valores dos parâmetros obtidos e pelo valor de coeficiente de correlação encontrado.
- O pH do meio teve forte influência na adsorção dos íons. Entre os níveis de pH analisados, 5,0; 7,0 e 9,0, o meio neutro apresentou melhores resultados para os três materiais celulósicos estudados. O comportamento das curvas de adsorção nos meios em que o pH foram 5,0 e 9,0 mostrou-se bem próximos, atribuídos à baixa ionização do material em pH 5,0 e à possível reação de íons cálcio com glicina em pH 9,0, levando a baixa adsorção.
- Comparando-se os materiais celulósicos em pH 7,0, concluiu-se que as amostras de celulose microcristalina apresentaram maior potencial adsorvente do que a polpa,

possivelmente devido à maior área superficial e porosidade apresentada pelas amostras de CMC em relação à polpa.

- Foi observado o potencial adsorvente dos materiais celulósicos estudados em nível de laboratório. Entretanto, a aplicação comercial desses adsorventes merece a realização de estudos mais aprofundados e em maior escala.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Doutorando José Neto, pelo auxílio nas análises na absorção atômica, ao Núcleo de Microscopia da UFV, pelo apoio nas análises de Microscopia e à Cia Suzano Papel e Celulose e à Blanver Farmoquímica pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas neste trabalho. Os autores também agradecem à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. BRINK JR., J. A.; SHREVE, R. N. *Indústrias de Processos Químicos*. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.
2. ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. *Higienização na Indústria de Alimentos*. 1. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1996.
3. BIFANO, H. M.; BOTELHO, M. H. C. *Operação de Caldeiras: Gerenciamento, controle e manutenção*. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2011.
4. SOUSA, E. R. de. *Uma Contribuição à Reformulação da Norma Regulamentadora 13 (NB-13) na Perspectiva da Adoção de Sistema de Gestão de Segurança e Saúde Ocupacional*. 2008. 75f. Tese (Mestrado em Engenharia de Produção). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2008.
5. NATIONAL BOARD OF BOILER AND VESSEL PRESSURE, *The 2013 National Board Incident Report*, Columbus, OH, EUA, 2013. Disponível em: <<http://www.nationalboard.org>>. Acesso em: 17 de novembro de 2014
6. NGAH, W; HANAFIAH, M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technology*, Malaysia, 2007, v. 99, p. 3935-3948, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>>. Acesso em: 02 de novembro de 2014
7. McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7th.ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2005.
8. GEANKOPLIS, C. J. *Transport Processes and Separation Process Principles (Includes Unit Operations)*. 4th ed. Westford: Prentice Hall, 2010.
9. AZIZIAN, S. Kinetic Model of Sorption: a Theoretical Analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, Iran, v.276, p.47–52, 2004. Disponível em: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>. Acesso em: 05 de novembro de 2014.
10. ÖZACAR, M.; SENGİL, I. A.A Kinetic Study of Metal Complex Dye Sorption onto Pine Sawdust. *Process Biochemistry*, Turkey, 2004, v. 40, p. 565-572, 2004. Disponível em: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>. Acesso em: 07 de novembro de 2014.
11. TSENG, Ru-Ling et al. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p.153-161, 2014. Disponível em:<[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>. Acesso em: 06 de novembro de 2014.
12. BESSA, D. L.; DUTRA, G. T. *Adsorção de Cátion Metálico em Polpa Celulósica Convencional e Modificada*. 2014. Monografia (Engenharia Química) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2014.
13. SALVADOR, G. *Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio*. 2009. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2009
14. ARIAS, M. et al. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. *Geoderma*, v.133, p.151-159, 2006.
15. SILVA, G. S. da. *Controle de pH em Máquina de Produção de Cartão Multicamada*. 2010. 48f. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.
16. NELSON, D. L., COX, M. M. *Princípios de bioquímica Lheninger*. 5th Ed. Artmed, 2011
17. RAMIRES, E. C. Biocompósitos de matriz glioxal-fenol reforçada com celulose microcristalina. *Polímeros*, v.20, n.2, p.126-133, 2010.
18. SILVA, D. J. *Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa Kraft de Eucalipto*. 1996. 103f. Tese (Mestrado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 1996