



## ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ÍONS CÁLCIO (Ca<sup>2+</sup>) EM MATERIAIS CELULÓSICOS

B. P. SILVA<sup>1</sup>, L. A. BOTELHO<sup>1</sup>, A. B. M. NETO<sup>1</sup>, R. C. S. SOUSA<sup>1</sup>, C. R. BELATTO<sup>1</sup>,  
D. J. SILVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química  
E-mail: [brunelapereira@gmail.com](mailto:brunelapereira@gmail.com)

**RESUMO:** *A água a ser utilizada em processos industriais demanda um tratamento e qualidade diferenciados. O objetivo desse estudo foi investigar o uso de três materiais celulósicos para abrandamento da água, sendo duas celuloses microcristalinas com granulometrias diferentes (CMC101 e CMC500) e a polpa Kraft de Eucalyptus branqueada. Realizou-se um estudo cinético para a obtenção de parâmetros otimizados, e determinaram-se isotermas de adsorção, utilizando diferentes concentrações de cálcio e assumindo três diferentes níveis de pH. A partir dos resultados, pode-se observar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentou o melhor coeficiente de correlação e o modelo de isoterma Freundlich apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, sendo a maior adsorção no nível de pH 7,0 para os três materiais, em que as amostras de CMC adsorveram mais significativamente que a polpa. Conclui-se então que o objetivo foi alcançado.*

**PALAVRAS-CHAVE:** Água dura; Isotermas de adsorção; Celulose microcristalina; Polpa Kraft de Eucalyptus branqueada; Ions cálcio (Ca<sup>2+</sup>).

### 1. INTRODUÇÃO

A água dura pode ser entendida como aquela com presença de íons cálcio e magnésio em determinadas concentrações, sendo que a dureza é expressa em relação ao equivalente de carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) (BRINK JR. e SHREVE, 2008). Dessa forma, a água com concentração menor do que 50 mg L<sup>-1</sup> é considerada mole; entre 50 mg L<sup>-1</sup> e 150 mg L<sup>-1</sup> é dita com dureza moderada; entre 150 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg.L<sup>-1</sup> é água dura, e maior do que 400 mg L<sup>-1</sup> a água é considerada muito dura (SPERLING,1996). Em equipamentos que operam sob temperaturas elevadas, como caldeiras e trocadores de calor, compostos como cálcio (Ca<sup>+2</sup>) e magnésio (Mg<sup>+2</sup>) tendem a formar incrustações e podem deteriorar os equipamentos (ANDRADE e MACÊDO,1996). Além disto, essas incrustações também alteram a eficiência das caldeiras e das transferências de calor em trocadores de calor (BRINK JR. e SHREVE, 2008). A redução ou remoção de íons como cálcio e magnésio na água é um processo conhecido por abrandamento, que pode ser realizado de várias formas como por precipitação química, adsorção, nanofiltração e troca iônica. Segundo Brink Jr. e Shreve (2008), a forma mais utilizada é a troca iônica. Neste trabalho, propõe-se a utilização da adsorção sólido-líquido no processo de abrandamento.

Define-se adsorção como o processo em que os componentes de um fluido, líquido ou

gasoso, entram em contato com uma superfície sólida porosa (adsorvente) que adsorve o composto desejado da alimentação (adsorvato). Na maioria dos casos, 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 (McCABE et al., 2005).

Alguns dos tipos mais comuns de isotermas são o de Freundlich e o de Langmuir, sendo o modelo de isoterma de Freundlich dado de forma empírica e reconhecido como bom para descrever análises experimentais relativas à adsorção física, principalmente quando o fluido em questão é líquido. Por sua vez, o modelo de Langmuir foi pautado em base teórica e na condição de que forma-se uma monocamada de adsorção sobre sítios ativos fixos no adsorvente até que se atinja o equilíbrio químico, sendo este um fenômeno reversível (GEANKOPLIS, 2010).

O processo de adsorção é mais bem compreendido quando se conhecem dois pontos fundamentais: a cinética e o equilíbrio. A cinética mostra de forma satisfatória as mudanças nas propriedades químicas que ocorrem em um sistema com o tempo, fornecendo a velocidade de remoção do soluto, enquanto dados termodinâmicos de equilíbrio relativos a adsorção/dessorção dizem respeito ao estado final do sistema (AZIZIAN, 2004). Por isso, torna-se essencial o conhecimento da cinética de um fenômeno de adsorção para que se determine a taxa de remoção do adsorvato e, assim, consiga-se estruturar o procedimento de forma satisfatória (ÖZACAR e SENGIL, 2004).

Nos experimentos de adsorção em que se trabalha com uma solução aquosa com partículas dissolvidas, ocorre o transporte do adsorvato da fase fluida, em excesso, para os sítios de adsorção no interior da partícula adsorvente. Fatores como transferência de massa externa (película líquida), difusão intrapartícula (poro) e difusão de superfície influenciam e determinam a cinética (SUZUKI, 1990 apud TSENG et. al., 2014). Dessa forma, modelos cinéticos diferentes devem ser testados para avaliar a cinética do processo. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de materiais celulósicos como polpa Kraft de Eucalyptus branqueada e amostras de celulose microcristalina como adsorventes de íons cálcio ( $\text{Ca}^{+2}$ ) provenientes da água dura.

## **2. MÉTODOS**

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

### **2.1. Reagentes e soluções**

Foram feitas três soluções tampão relativas aos valores de pH5,0 (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. Pesaram-se 9 gramas da polpa e

adicionaram-se 300 mL de solução tampão (pH 5,0; 7,0 ou 9,0), mantendo a concentração de 3% (m/v). A suspensão foi deixada em repouso durante 24 horas para hidratação e, posteriormente, foi homogeneizada por 4 horas utilizando o agitador mecânico. Este procedimento foi feito para cada nível de pH. Com o auxílio de uma bomba a vácuo, cada suspensão foi filtrada em papel de filtro e deixada em dessecador durante 24 horas para determinação do teor de umidade.

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

O teor absolutamente seco (a.s.) foi determinado segundo norma Tappi T-550 para os três materiais celulósicos (TAPPI TEST METHODS, 2000).

### 2.4. Cinética de adsorção

O estudo cinético das amostras de celulose microcristalina foi desenvolvido em pH 7,0. Para cada amostra, foram pesados 12 mg secos do material em um tubo de centrifuga e adicionaram-se 12 mL de solução de 400 mg L<sup>-1</sup> de Ca<sup>2+</sup> em pH 7,0. Ao todo, foram realizados 10 experimentos para cada amostra, relativos a 10 diferentes tempos de agitação, sendo estes: 30 s, 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h e 3 h utilizando o equipamento da marca DragonLab, modelo MX-RDPro a 60 rpm. Após esta agitação, a suspensão foi centrifugada durante 5 min a 2000 rpm, no equipamento Excelsa II Modelo 206 BL e uma alíquota da solução foi recolhida e mantida em refrigerador a temperatura de 10 ± 2°C. As análises foram feitas por Absorção Atômica (AA), no aparelho modelo 240FS, marca AgilentTechnologies. A quantidade de Ca<sup>2+</sup> adsorvida e o tempo de equilíbrio foi determinado através das Equações 1, 2 e 3.

- Quantidade adsorvida:

$$q = v \frac{(c_0 - c)}{m} \quad (1)$$

- Modelo de pseudo-primeira ordem linearizado:

$$\ln \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -(k_1 \cdot t) \quad (2)$$

- Modelo de 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<sub>0</sub> = concentração inicial do adsorvato (mg L<sup>-1</sup>).

c = concentração do adsorvato após um tempo t (mg L<sup>-1</sup>).

m = massa inicial de adsorvente (g).

q<sub>e</sub> = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>).

$q_t$  = 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). Pesaram-se 12 mg secos da amostra em um tubo de centrífuga e adicionaram-se 12 mL de solução de  $\text{Ca}^{+2}$  com concentração variando 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 agitados a 60 rpm durante 3 horas. Após este tempo, estes foram centrifugados durante 5 min a 2000 rpm e, em seguida, alíquotas foram coletadas para análise por AA. Para a modelagem matemática desses dados, utilizaram-se as funções de isotermas de Langmuir (Equação 4) e de Freundlich (Equação 5), relacionando as concentrações de íons  $\text{Ca}^{+2}$  na fase sólida,  $q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), com a concentração destes íons na fase fluida,  $c$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

• Isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_0 c}{k_3 + c} \quad (4)$$

• Isoterma de Freundlich:

$$q = k_4 c^n \quad (5)$$

Em que:

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

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

$k_3$  = constante relativa à isoterma de Langmuir ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$k_4$  = constante relacionada a capacidade de adsorção na equação de Freundlich.

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

$n$  = constante relacionada a intensidade de adsorção na equação de Freundlich.

## 2.6. Caracterização das amostras por microscopia eletrônica de varredura

Amostras de CMC e de polpa foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). 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”. O MEV foi operado a 20 kV para a obtenção das eletromicrografias com aumento de 50x para as CMC 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. Esse comportamento pode ser atribuído a um rápido processo de adsorção, devido a um elevado número de sítios disponíveis para as adsorções no início da reação (SALVADOR, 2009). Após esse tempo, observa-se pela Figura 1 uma diminuição na taxa de remoção dos íons  $\text{Ca}^{+2}$ , indicando que o equilíbrio está próximo de ser atingido.

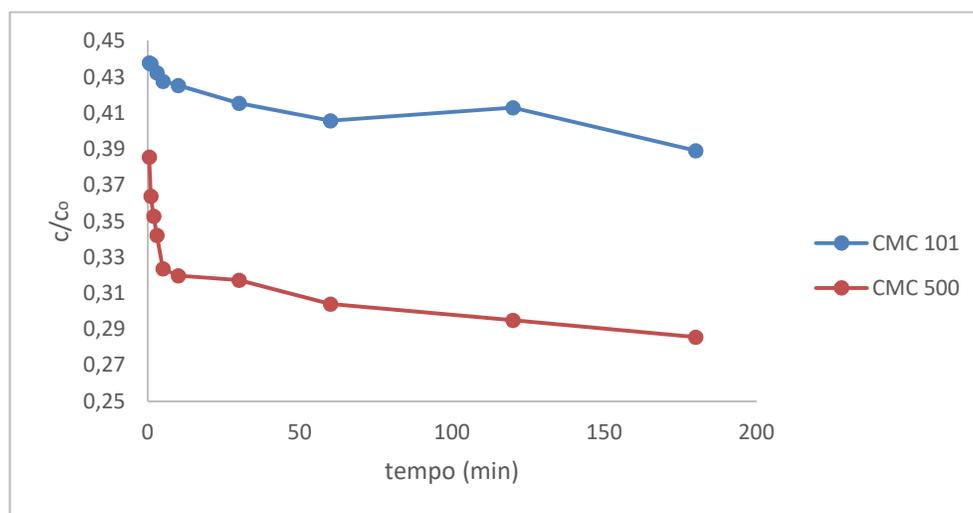


Figura 1 – Variação da concentração de íons cálcio na fase líquida ( $c/c_0$ ) em função do tempo de contato com o adsorvente.

Os modelos de pseudo-primeira ordem (Equação 2) e pseudo-segunda ordem (Equação 3) foram utilizados para ajuste dos dados experimentais. Os parâmetros dos modelos cinéticos podem ser observados nas Figuras 2 e 3 para CMC 101 e nas Figuras 4 e 5 para CMC 500, bem como de forma resumida na Tabela 1.

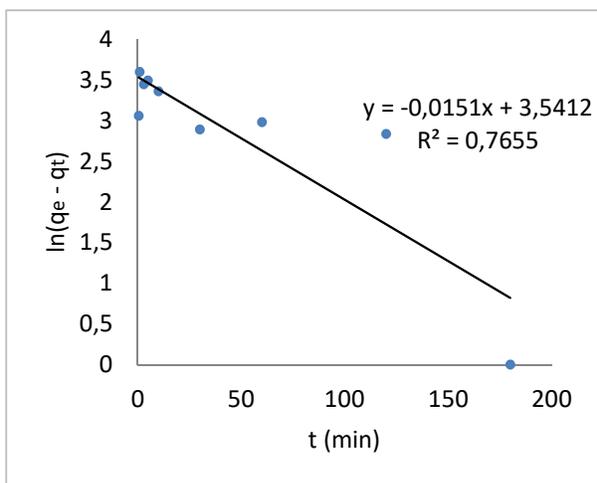


Figura 2 – Modelo de pseudo-primeira ordem CMC 101.

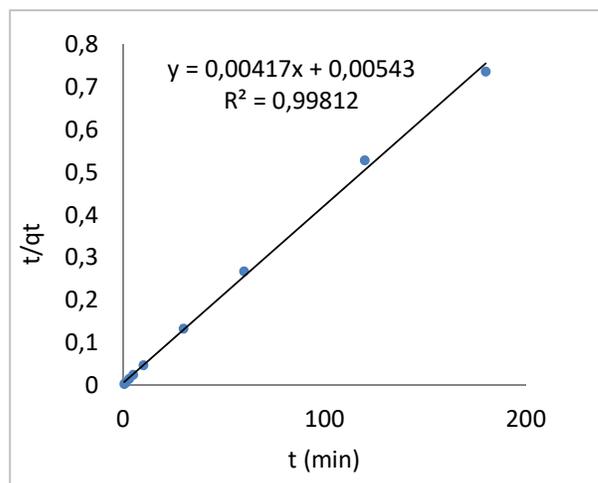


Figura 3 – Modelo de pseudo-segunda ordem CMC 101.

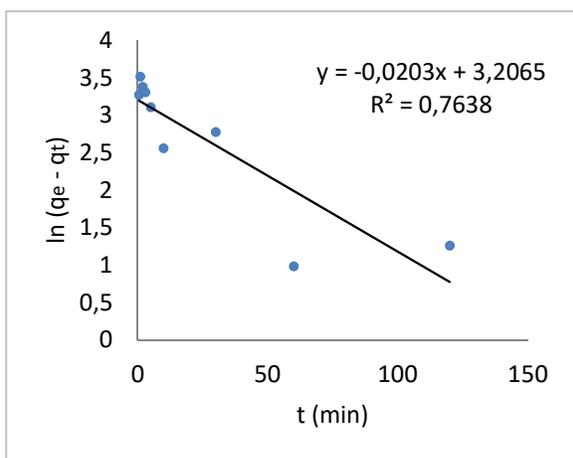


Figura 4 – Modelo de pseudo-primeira ordem CMC 500

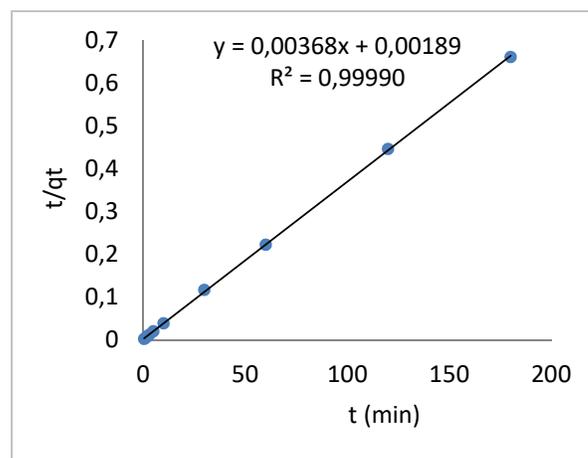


Figura 5 – Modelo de pseudo-segunda ordem CMC 500

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                | R <sup>2</sup> | CMC 500                | R <sup>2</sup> |
|-----------------------|------------------------|----------------|------------------------|----------------|
| Pseudo-primeira ordem | y = -0,0151x + 3,5412  | 0,7655         | y = -0,0203x + 3,2065  | 0,7638         |
| Pseudo-segunda ordem  | y = 0,00417x + 0,00543 | 0,9981         | y = 0,00368x + 0,00189 | 0,9999         |

Analisando a Tabela 1, observa-se que o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou melhor aos dados experimentais para ambas as amostras considerando os respectivos valores dos coeficientes de correlação ( $R^2 > 0,99$ ).

Os parâmetros cinéticos mais apropriados nessa investigação são a constante de adsorção ( $k_2$ ) e a quantidade de cálcio adsorvida no equilíbrio ( $q_e$ ), que foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular da equação do modelo de pseudo-segunda ordem, respectivamente. De posse desses valores, pode-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 ordem.

|         | $k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | $q_e$ (mg g <sup>-1</sup> ) | t (min) |
|---------|---|-----------------------------|---------|
| CMC 101 | $3,202 \cdot 10^{-3}$                         | 239,808                     | 164,215 |
| CMC 500 | $7,165 \cdot 10^{-3}$                         | 271,739                     | 173,937 |

Utilizando-se os tempos de equilíbrio calculados, os experimentos de adsorção para as amostras de celulose microcristalina puderam ser estruturados. Bessa, et al. (2014) desenvolveram o estudo cinético da mesma amostra de polpa celulósica utilizada neste trabalho. Os resultados foram então utilizados como referência. Desta forma, conclui-se que no tempo de 180 minutos todos os materiais atingiram o equilíbrio, utilizando-se este na confecção dos isotermas de adsorção.

### 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, apresentando baixa correlação. Tal fato pode ser atribuído às considerações já apresentadas por esse modelo que descreve a adsorção para sítios homogêneos de um adsorvente, de forma que, segundo Salvador (2009) “(...) todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalentes e não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos”. 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 |       |       |
|---------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
|         | $k_4$  | n     | $R^2$ | $k_4$  | n     | $R^2$ | $k_4$  | n     | $R^2$ |
| Polpa   | 0,107  | 1,112 | 0,988 | 6,373  | 0,543 | 0,987 | 0,165  | 1,051 | 0,998 |
| CMC 101 | 0,264  | 1,142 | 0,992 | 9,799  | 0,628 | 0,918 | 0,203  | 1,224 | 0,996 |
| CMC 500 | 0,207  | 1,180 | 0,980 | 12,218 | 0,587 | 0,866 | 1,544  | 0,764 | 0,996 |

Como citado anteriormente, o modelo de Freundlich foi o que melhor ajustou os dados experimentais. É sabido que a equação de Freundlich frequentemente prevê uma boa descrição da adsorção em superfícies sólidas de materiais heterogêneos (STUM e MORGAN, 1981 apud ARIAS et al., 2006). Além disso, este modelo de isoterma 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, (GEANKOPLIS, 2010) em conformidade com os processos de adsorção utilizados neste estudo. Ainda, os materiais celulósicos são formados de uma gama de compostos como celulose, hemiceluloses, ligninas, extrativos e outros em menores proporções, com diferentes estruturas e distribuições quantitativas, que confere caráter heterogêneo às superfícies de adsorção.

### 3.3. Avaliação do efeito do pH

O efeito da variação do pH foi avaliado para os três materiais celulósicos nos três níveis de pH 5,0, 7,0 e 9,0 e os resultados podem ser observados nas Figuras 6, 7 e 8 para a polpa, CMC 101 e 500, respectivamente.

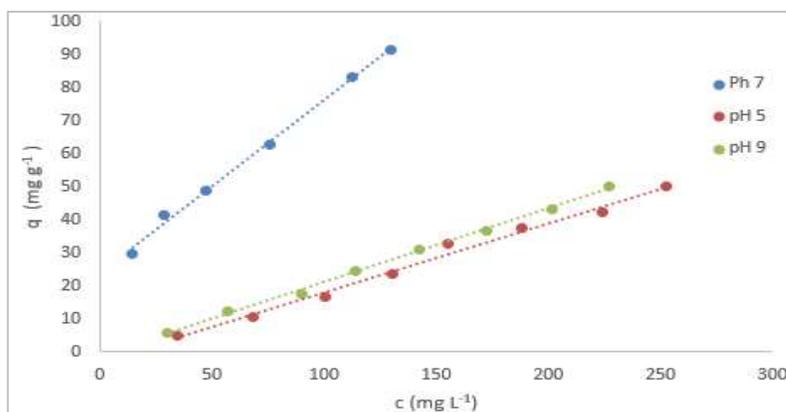


Figura 6- Isotermas de Freundlich em polpa Kraft em pH 5,0, 7,0 e 9,0.

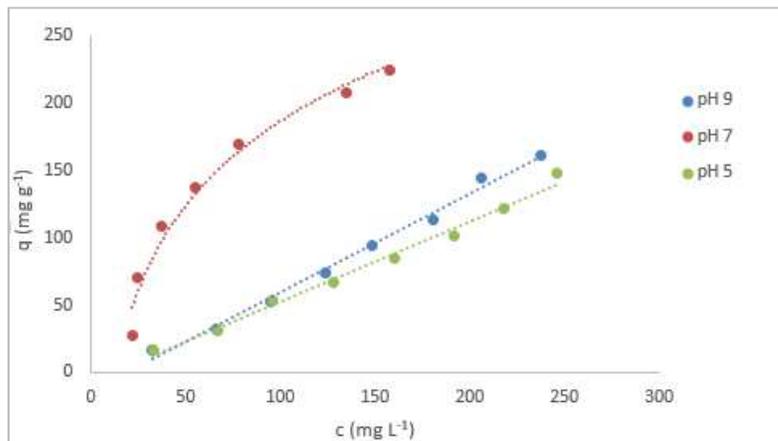


Figura 7 - Isothermas de Freundlich em CMC 101 em pH 5,0, 7,0 e 9,0.

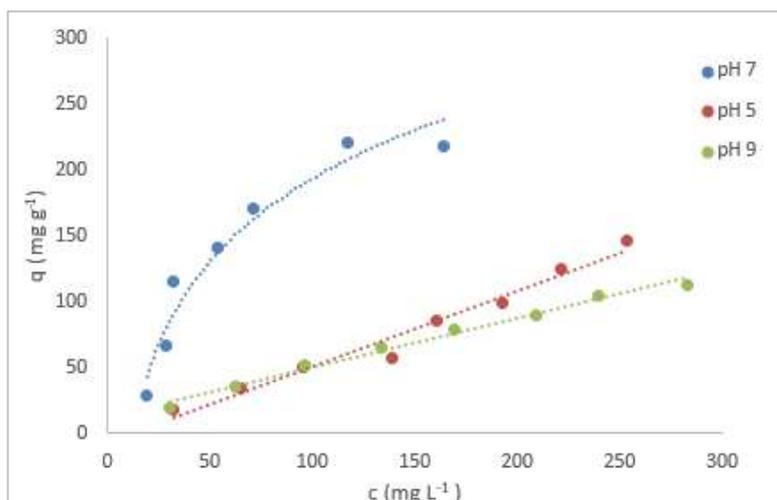


Figura 8 - Isothermas de Freundlich em CMC 500 em pH 5,0, 7,0 e 9,0.

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, sendo os valores de 224,53 mg g<sup>-1</sup> para a CMC 101; 217,71 mg g<sup>-1</sup> para a CMC 500 e 91,44 mg g<sup>-1</sup> para a polpa. Pode-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 observação experimental de que a adsorção em pH 7,0 foi mais efetiva 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. Embora não tenha sido determinado o ponto isoelétrico dos materiais testados como adsorventes no presente trabalho, materiais celulósicos apresentam-no em níveis de pH baixos. Bellmann et al., (2004), encontraram para fibra de algodão os valores de pH na faixa de 2,8-3,0. O aumento do pH aumenta a quantidade de sítios aniônicos disponíveis, já a redução do pH possui o efeito contrário, diminuindo os sítios aniônicos (SILVA, 2010) 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 de uma 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. Segundo Nelson e Cox (2011) o valor do  $pH_{PIE}$  da glicina é de 5,97. 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. Sugere-se realizar outros experimentos com tampões comerciais de pH próximo a 9 que não atuem como adsorvedores. Outro aspecto importante seria que, na prática, os valores de pH da água a ser abrandada estaria próximo de 7,0.

### **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, com diferença em torno de  $100 \text{ mg g}^{-1}$ , como mostrado nas curvas da Figura 9, onde ainda se verifica pequena diferença de adsorção entre as amostras CMC 101 e CMC 500.

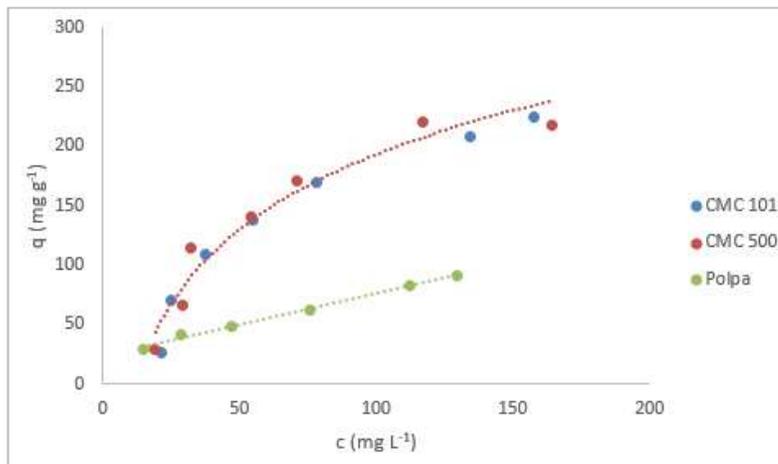


Figura 9 - Isothermas de Freundlich para a adsorção de cálcio em diferentes materiais celulósicos no pH 7,0.

Segundo Ramires et al. (2010), as celuloses 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. Observa-se nas Figuras 10, 11 e 12 a morfologia e as dimensões das amostras de CMC 101, CMC 500 e polpa Kraft, respectivamente.

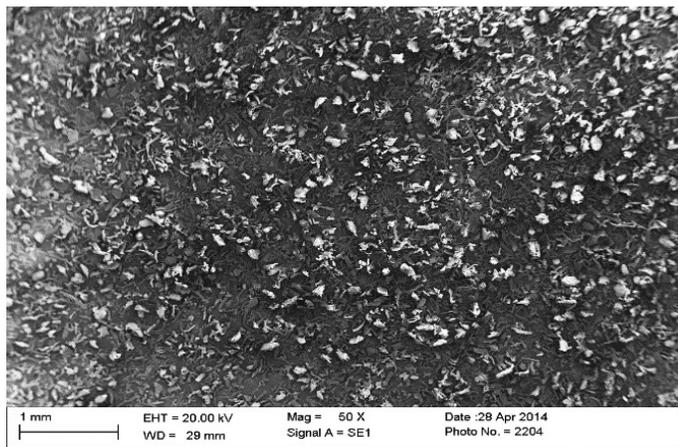


Figura 10 - Fotomicrografia em MEV da amostra de CMC 101 com aumento de 50x.

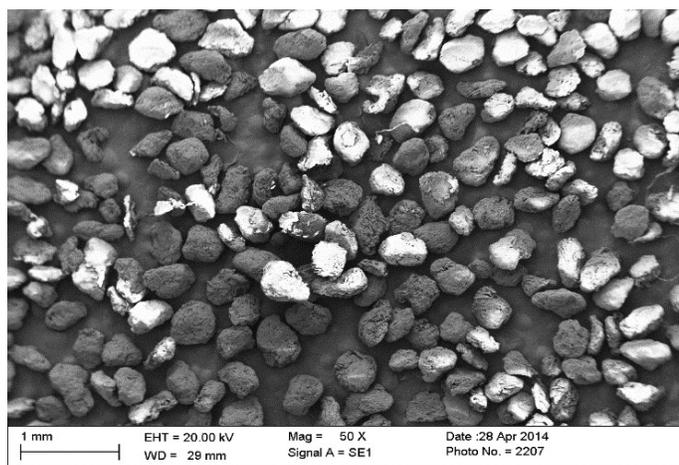


Figura 11- Fotomicrografia em MEV da amostra de CMC 500 com aumento de 50x.

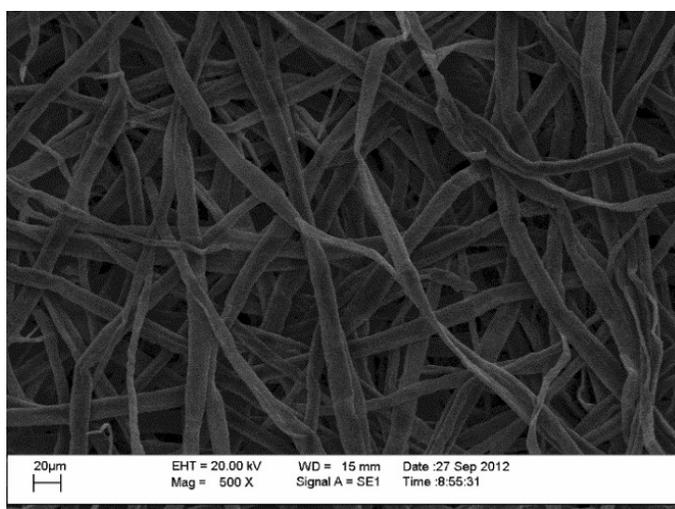


Figura 12 - Fotomicrografia em MEV da amostra de Polpa Kraft de Eucalyptus com aumento de 15x.

É possível observar nas Figuras 10, 11 e 12 a diferença de tamanho entre a polpa e as amostras de celulose microcristalina. O comprimento da fibra de celulose é em média 1,17 mm (SILVA, 1996). 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 foi o que melhor se ajustou os dados obtidos experimentalmente para as amostras de CMC.
- O modelo de Freundlich foi 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. Os comportamentos das curvas de adsorção nos meios em que o pH foram 5,0 e 9,0 mostraram-se bem próximos.
- Comparando-se os materiais celulósicos em pH 7,0, concluiu-se que as amostras de celulose microcristalina apresentaram maior potencial adsorvente que a polpa (224,53 mg g<sup>-1</sup> para a CMC 101; 217,71 mg g<sup>-1</sup> para a CMC 500 e 91,44 mg g<sup>-1</sup> para a 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, inclusive em maior escala com comparação com adsorventes comerciais, inclusive.

## 5. AGRADECIMENTOS

FAPEMIG, CNPq e CAPES por financiar parcialmente este trabalho.

## REFERÊNCIAS

- ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. **Higienização na Indústria de Alimentos**. 1. ed. São Paulo: Livraria Varela, 1996.
- ARIAS, M.; PEREZ-NOVO, C.; LÓPEZ, E.; SOTO, B. Competitive adsorption and desorption of copper and zinc in acid soils. **Geoderma**, v. 133, p. 151-159, 2006.
- AZIZIAN, S. Kinetic model of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, Iran, v. 276, p. 47–52, 2004.
- BELLMANN, C.; CASPARI, A.; LOAN DOAN, T. T.; MADER, E.; LUXBACHER, T.; KOHL, R. **Electrokinetic properties of natural fibres**. Institute of Polymer Research, Dresden, Germany in collaboration with Anton Paar company in Graz, Austria, 2004.
- BESSA, D. L.; SILVA, D. J.; DUTRA, G. T.; SOUSA, R. C. S.; BELLATO, C. R. **Adsorção de cátions metálicos em polpa celulósica modificada**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis, Santa Catarina, 2014.
- BRINK JR., J. A.; SHREVE, R. N. **Indústrias de Processos Químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008.
- GEANKOPLIS, C. J. **Transport processes and separation process principles (Includes unit operations)**. 4. ed. Westford: Prentice Hall, 2010.

- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 7. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2005.
- NELSON, D. L., COX, M. M. **Princípios de bioquímica Lheninger**. 5. ed. Artmed, 2011
- ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. A. Kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. **Process Biochemistry**, Turkey, 2004, v. 40, p. 565-572, 2004.
- RAMIRES, E. C; MEGIATTO JR. J.D.;GARDRAT,C.;CASTELLAN,A.;FROLLINI,E.. Biocompósitos de matriz glioxal-fenol reforçada com celulose microcristalina. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 126-133, 2010.
- SALVADOR, G. **Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. Relatório Estágio Supervisionado (Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2009
- SPERLING, M. V. **Introdução à Qualidade da Água e ao Tratamento de Esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: DESA – UFMG, 1996.
- SILVA, D. J. **Impacto da qualidade da madeira na deslignificação, no branqueamento e nas propriedades físico-mecânicas da polpa Kraft de Eucalipto**. 1996. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1996
- SILVA, G. S. da. **Controle de pH em Máquina de Produção de Cartão Multicamada**.2010. 48 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2010.
- TAPPI – Technical Association of Pulp and Paper Industries – Test Methods, 2000.
- TSENG, R-L; WU, P-H; WU, F-C; JUANG,R-S. 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.

## ADSORPTION ISOTHERMS OF CALCIUM IONS ( $\text{Ca}^{+2}$ ) FROM HARD WATER IN CELLULOSIC MATERIALS

**ABSTRACT:** *Water used in industrial processes requires a special treatment to achieve a high level of quality. In this context, the aim of this study was to investigate the use of cellulosic materials for water softening, such as microcrystalline cellulose (101  $\mu\text{m}$  and 500  $\mu\text{m}$ ) and bleached Eucalyptus Kraft pulp. Firstly, the kinetic study was made in order to optimize operation parameters and then the adsorption processes were conducted, at three different levels of pH and different concentrations of calcium. The results showed that the pseudo-second order kinetic model had the best correlation coefficient and the Freundlich isotherm model was more appropriate to fit the experimental data, with the highest adsorption capacity observed at pH 7,0 for all the tested materials. At this pH, the microcrystalline cellulose adsorbed more than the bleached Eucalyptus Kraft pulp. Thus, it could be concluded that the proposed objectives were achieved.*

**Keywords:** Hard Water; Adsorption; Microcrystalline Cellulose; Bleached Eucalyptus Kraft pulp; Calcium ion ( $\text{Ca}^{+2}$ ).