



REMOÇÃO DE CÁLCIO POR ADSORÇÃO EMPREGANDO CASCA DE COCO SUBMETIDA AO TRATAMENTO ALCALINO.

A. S. Ferreira¹, A. L. Andrade¹, M.G.A. Franca¹, V. O. Sousa Neto¹, A. M. Oliveira¹

1- Departamento de Química – Centro de Educação Ciência e Tecnologia da Região dos Inhamuns CECITEC– Universidade Estadual do Ceará
Rua Solon Medeiros, S/N - BR 020 Tauá - CE - Cep: 63.660-000 – Fax: (88) 3437 1772 –
Email: alinesalees@hotmail.com

RESUMO: A casca de coco oferece facilidade natural de ser encontrado e manejado, por isso é um dos materiais mais estudados para fins de reaproveitamento. Este trabalho se propõe a fazer um estudo de mecanismo de transferência de massa e de equilíbrio de adsorção de Ca^{+2} utilizando a casca de coco tratada com solução alcalina (BCALC). O estudo de mecanismo do adsorbente BCALC mostrou que o processo de adsorção de Ca^{+2} envolve uma difusão intrafilme e que os dados adequaram-se bem ao modelo de Weber-Morris e Boyd. Os modelos aplicados para o estudo de isotermas foram de Langmuir, Temkin. Aplicando o modelo de Langmuir nas concentrações de 40-400mg.L⁻¹ de Ca^{+2} a capacidade máxima de adsorção q_m e a constante K_L foram 35,7 mg.g⁻¹ e 0,022 L.mg⁻¹, respectivamente. Os parâmetros de Tenkim k_T e ΔH foram 0,27 L.mg⁻¹ e -12,5 kJ, respectivamente.

PALAVRAS CHAVE: dureza da água, bioadsorbente, mecanismo

ABSTRACT The coconut shell offers natural ease to be found and handled, so it is one of the most studied materials for the purpose of reuse. This paper aims to make a study of the mechanism and adsorption equilibrium of Ca^{+2} using coconut shell treated with alkaline solution (BCALC.) The study of the mechanism BCALC adsorbent showed that the adsorption process involves a Ca^{+2} intrafilme diffusion and data are suited well to the Weber-Morris and Boyd model. The models applied to the study of Langmuir isotherms were, Temkin. By applying the Langmuir model at concentrations of 40 400mg.L⁻¹-Ca²⁺ the maximum capacity and the adsorption constant K_L were 35.7 mg g⁻¹ L.mg and 0.022, respectively. Tenkim parameters k_T and H were 0.27 Δ L.mg⁻¹ and -12.5 kJ, respectively.

KEYWORDS: water hardness, bioadsorbent, mechanism.

1.INTRODUÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície e sendo assim quanto maior a superfície de contato mais favorável é a adsorção (CARONI, 2009). No estudo de adsorção denomina-se adsorbente a espécie que se adsorve à superfície sólida e o sólido com essa propriedade é chamado adsorbente.

Modelos de difusão são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como, reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os

de Weber-Morrison e o Modelo de Boyd..(VIEIRA, 2009).

De acordo com WEBER e MORRIS (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da taxa, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, a constante de difusão intrapartícula (k_{di}) pode ser determinada pela equação Webber-Morris no macro, meso e microporo (estágio II) empregando a Equação 1. (SENGIL et al, 2009).

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C \quad (\text{Equação 1})$$



onde q_t é a quantidade do adsorbato adsorvida (mg g^{-1}), t (min) é o tempo de agitação e C (mg g^{-1}) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

Aplicando-se uma regressão linear o valor de k_{di} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) pode ser obtido da inclinação da reta e o valor de C pode ser obtido a partir do coeficiente linear da equação da reta q_t versus $t^{0.5}$. O modelo de Webber-Morris sugere que se o primeiro segmento de reta (estágios iniciais de adsorção) possuir coeficiente linear igual a zero ($C=0$), ou seja, o segmento de reta cortar a origem, então a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Entretanto se o coeficiente linear for diferente de zero ($C \neq 0$) então o processo que controla a adsorção pode ser uma difusão intrafilme, cuja espessura é atribuída ao coeficiente linear (C) em mg.g^{-1} (SOUSA NETO, 2012). Há estudos que mostraram que o gráfico pode apresentar uma multilinearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intraporo no macro, meso e microporo (CARVALHO et al, 2010).

Uma vez determinado a constante de difusão k_{di} é possível determinar o coeficiente de difusão D ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$) através da seguinte Equação 2.

$$k_{di} = \left(\frac{3q_e}{d}\right) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

K_{di} - taxa de difusão;

q_e - quantidade de metal, adsorvido por quantidade de biomassa (mg.g^{-1}) no tempo de equilíbrio;

D - coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$)

d = diâmetro médio das partículas (cm)

Para se determinar se o processo de adsorção ocorre através de difusão intrafilme ou um mecanismo intraporo (intrapartícula) os dados cinéticos foram investigados pelo modelo de Boyd (BOYD et al, 1947 a e b). Uma difusão intrafilme é determinada pela espessura do filme (filme do solvente que envolve o adsorbente e está relacionado ao valor de C na constante de Webber-Morris). Se a difusão no interior dos poros (ou seja se o filme que recobre o adsorbente não determina a difusão, ou seja $C \approx 0$ na equação 1, então os poros tem maior importância na difusão) é a etapa

limitante do processo de adsorção então o resultado pode ser expresso como:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-\pi^2 Bt), \quad (\text{Equação 3})$$

Onde B é uma constante, e F é obtido pela equação 3.7.4.

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (\text{Equação 4})$$

O valor de Bt é determinado a partir da combinação das duas equações abaixo, desenvolvidas por REICHENBERG (1953):

Para $F > 0,85$ tem-se:

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (\text{Equação 5})$$

e para $F < 0,85$ tem-se

$$Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\left(\pi - \left(\frac{\pi^2 F}{3}\right)^2\right)} \right)^2 \quad (\text{Equação 6})$$

O termo Bt é calculado para cada valor de F , e, em seguida, os valores resultantes de Bt são traçados contra t . Se o gráfico gerar uma reta que atravessa a origem é possível concluir que o processo de difusão intraporo é a etapa limitante do processo de adsorção para a faixa de tempo especificada. A inclinação é igual a constante B (constante de Boyd). O coeficiente de difusão D ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$) está relacionado à constante de Boyd através da Equação 7.

$$B = \frac{(\pi^2 D)}{d^2} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde

D - coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$);

d = diâmetro médio das partículas (cm);

B = constante de Boyd.

No estudo de equilíbrio empregou-se o modelo de Langmuir e o Modelo de Temkin.

De acordo com a teoria de Langmuir a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorbente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula de adsorbato, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional. O modelo de Langmuir pode ser escrito na forma da Equação 8

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (\text{Equação 8})$$



Onde:

q_e - é a quantidade adsorvida por massa de adsorbente (mg g^{-1})

q_m - é a máxima capacidade de adsorção na monocamada (mg g^{-1});

k_L - é a constante de Langmuir (L mg^{-1});

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorbato - adsorbente no processo de adsorção. Temkin observou experimentalmente que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. Deste modo, Temkin derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorbente (CHEN, 2008). Assim sendo:

$$q = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad (\text{Equação 9})$$

A adsorção é utilizada para remover íons metálicos, que conferem dureza à água, como Ca^{+2} , Mg^{+2} (comumente associado ao íon sulfato), em menor grau Sr^{+2} (associado ao cloreto), Fe^{+2} e Mn^{+2} . A dureza temporária é decorrente de cálcio associado aos ânions bicarbonato, sendo facilmente convertido a carbonato (pouco solúvel) por aquecimento ou elevação do pH da água. A dureza causada pelos cátions associados a outros ânions (sulfatos, cloretos e nitratos) é denominada dureza permanente (SILVA, 2010).

Diante do exposto o objetivo do trabalho é estudar a capacidade de adsorção da casca de coco com tratamento alcalino em solução sintética de CaCO_3 (carbonato de cálcio) para remover Ca^{2+} (íons de cálcio).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Adsorbente (BC)

A casca de coco (BC) foi adquirido de uma das cooperativas de coco associada a EMBRAPA-Agroindústria Tropical, (Fortaleza, Ceará). A casca passou por secagem de 24h à luz solar, cortado em pequenos pedaços e triturado em liquidificador de uso doméstico exclusivo para esse destino e peneirado para separação da fração 60-100 mesh. As frações passaram por temperatura 60°C e secas por 24h em estufa.

2.2. Reagentes químicos

As soluções e reagentes que foram utilizadas para determinação dos íons metálicos eram todos de grau analítico, são eles: Etilenodiaminotetracético (EDTA), indicador murexida, tampão de amônia usando hidróxido de amônio (NH_4OH) e cloreto de amônio (NH_4Cl), NaOH (hidróxido de sódio) e CaCO_3 (carbonato de cálcio) 0,02M.

2.3. Preparação de BC Com Tratamento Alcalino (BCALC).

A casca de coco não modificado (BC) foi tratada com solução de NaOH em quantidades pré-definidas. A mistura foi aquecida a 70°C por 1h sob agitação contínua. A amostra BC alcalinizada obtido foi filtrado, lavado repetidas vezes com água destilada até remoção dos reagentes em excesso e seco em estufa a 60°C por 24h (SOUSA NETO, 2012).

2.4. Estudo de Mecanismo e Equilíbrio

O estudo de mecanismo foi realizado mediante a retirada das amostras do banho de equilíbrio em intervalos de tempo de 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30, 40 e 60 minutos. A massa do adsorbente empregada foi de 50 mg. O residual de Ca^{2+} e a concentração total, em cada estudo de mecanismo, foi quantificado como no estudo de adsorção.

Após cada tempo, a amostra com o casca de coco foi submetida à filtração e armazenada para a titulação.

O estudo de equilíbrio por adsorção em batelada foi conduzido em agitador orbital com 50 mg do adsorbente em contato com 25 mL da solução do metal em frasco cônico de 100 mL. Para o estudo de adsorção do Ca^{2+} , a concentração das soluções variou de 40 a 400 mg.L^{-1} . Tanto no estudo cinético quanto no estudo de equilíbrio, os adsorbentes foram submetidos às mesmas condições experimentais: rotação de 150 rpm, pH 6,5 (ajustado com HCl/NaOH) e temperatura de 28°C . No estudo de equilíbrio o tempo de contato foi de 2h. Após o período de agitação o sobrenadante foi filtrado e concentração residual

do metal foi determinada por titulação com EDTA. (SOUSA NETO, 2012).

2.5. Determinação do cálcio (Ca^{2+})

Foi empregado o método complexiométrico em utilizando uma solução de EDTA padronizada. Empregou-se o branco em todas as análises.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

3.1. Influência da Concentração na Adsorção.

A Figura 1 mostra a capacidade de adsorção q vs t até atingir o equilíbrio para diferentes concentrações de solução sintética de cálcio. No gráfico é possível perceber que houve um aumento da taxa de adsorção quando a concentração aumentou.

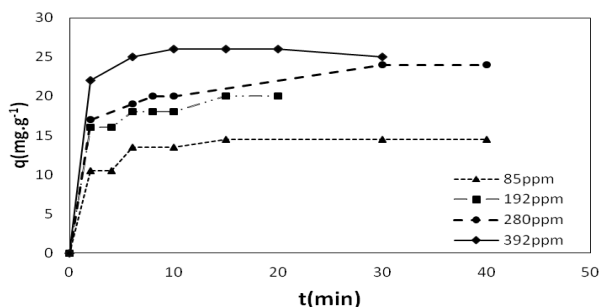


Figura 1 – Cinética de adsorção do Ca^{2+} em soluções sintética (85 mg.L^{-1} , 192 mg.L^{-1} , 280 mg.L^{-1} , 392 mg.L^{-1}) sobre o bagaço modificado BCALC. Condições experimentais a $\text{pH} = 6,5$ mantido com tampão amônia.

3.2. Aplicação do modelo de difusão sobre o adsorbente BCALC.

A Figura 2 mostra o modelo de difusão proposta por Webber-Morris. O gráfico mostra que existe uma boa concordância entre os dados teóricos e experimentais indicando que o modelo descreve bem o mecanismo de adsorção. O equilíbrio foi alcançado quando $q(\text{mg.g}^{-1})$ não sofreu mudanças com o passar do tempo e se observou uma linha horizontal.

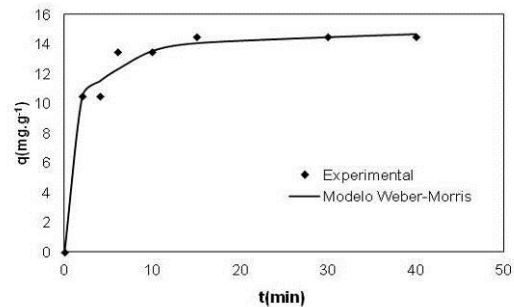


Figura 2 – Dados experimentais e teóricos aplicando o modelo de difusão intrafilme de Weber-Morris obtidos no estudo de adsorção do Ca^{2+} em soluções sintética (85 mg.L^{-1}) sobre a casca modificado BCALC. Condições experimentais: $\text{pH}=6,5$. Agitação 150 rpm

A Figura 3 mostra as etapas envolvidas na adsorção de Ca^{2+} sobre a superfície do adsorbente BCALC. Verifica-se que para o intervalo de tempo de 2 - 40 minutos predominou a difusão intrafilme, pois na etapa I observa-se que o coeficiente linear é diferente de zero ($C \neq 0$) o que sugere que a etapa que controla a adsorção é uma difusão intrafilme com uma espessura de filme igual a aproximadamente $7,98 \text{ mg.g}^{-1}$. O coeficiente de difusão para essa etapa é de $k_{\text{dif(I)}} = 1,75 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{t}^{-1/2}$. Na etapa II observa-se que houve uma redução na constante de difusão cujo valor encontrado foi de $k_{\text{dif(II)}} = 0,246 \text{ mg.g}^{-1} \cdot \text{t}^{-1/2}$ e que a espessura do filme foi de $13,1 \text{ mg.g}^{-1}$. Este efeito indica a diminuição da difusão até alcançar o equilíbrio (etapa II).

O modelo de Webber-Morris não permite que se saiba o que ocorre nas proximidades de $t=0$, pois, a equação envolve $t^{1/2}$. Experimentalmente não é razoável medições abaixo de 1 minuto vista que a amostra é filtrada e a tomada do tempo é prejudicada a intervalos muito curtos. Desta forma não é possível estimar se nos estágios iniciais (anterior a etapa I no gráfico) predomina ou não a difusão intraporo.

Os parâmetros para as demais concentrações do modelo difusão intrafilme de Weber-Morris estão descritas nas tabelas 4, 5 e 6 com as duas etapas do mecanismo de adsorção (SOUSA NETO, 2012).

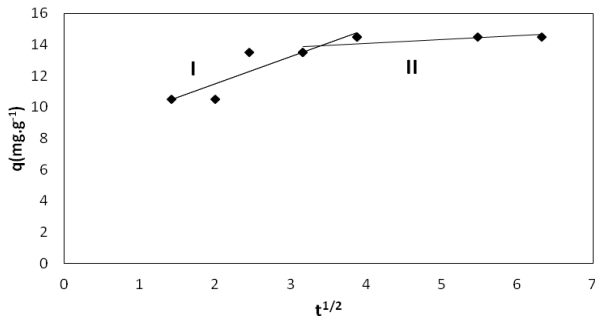


Figura 3 – Mecanismo de difusão intrafilme de Weber-Morris aplicado a adsorção do Ca²⁺ em solução sintética (85 mg.L⁻¹) sobre o bagaço modificado BCALC. Condições experimentais: pH= 6,5; Agitação 150rpm

Os parâmetros taxa de difusão **ki** e coeficiente de difusão **D** do Modelo de Weber-Morris foram determinados empregando-se as equações 1 e 2 respectivamente. Esse modelo foi empregado em todas as concentrações estudadas. Os dados estão resumidos nas tabelas 1, 2, 3 e 4. O modelo de Boyd foi aplicado às concentrações de 280 e 392mg.L⁻¹. Os resultados mostram que a taxa de difusão (**K**) e coeficiente de difusão (**D**) diminuem na etapa II em relação a etapa I para todas as concentrações estudadas. Já a constante **C** que representa a espessura do filme recobrimo do adsorbente, há um aumento da etapa **I** para etapa **II** em todas as concentrações. Os dados são

concordantes, pois, nos estágios iniciais da adsorção (etapa I) há um maior número de sítios disponíveis, por esta razão na etapa II houve uma queda, pois, a maior parte dos sítios disponíveis foram preenchidos na etapa I. O que também contribuiu para queda da taxa de difusão inicial (**K_{II}**) na etapa II foi o aumento de **C₂** reduzindo difusão do cálcio com a formação do filme.

O modelo de Boyd confirma que o processo de difusão se deu por intrafilme, confirmando o resultado o modelo de Weber (Figura 4).

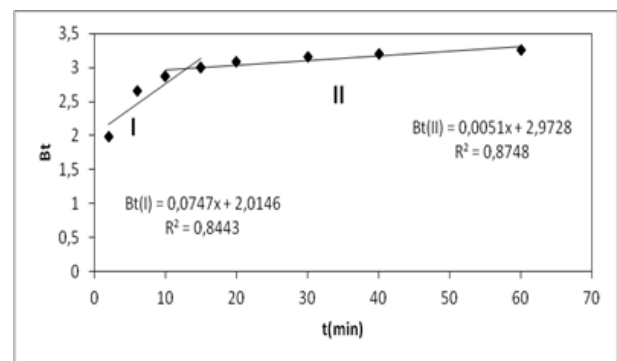


Figura 4 Mecanismo de difusão intraporo de Boyder-Morris aplicado a adsorção do Ca²⁺ em solução sintética (392 mg.L⁻¹) sobre o bagaço modificado BCALC. Condições experimentais: pH= 6,5; Agitação 150rpm

Tabela. 1. Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris para o estudo de mecanismo de adsorção de Ca²⁺ no adsorbente BCALC. Condições experimentais 85 mg.L⁻¹

Modelo de difusão intrafilme de Webber-Morris Adsorbente BCALC							
I				II			
K _I	C ₁	D ₁	R ²	K _{II}	C ₂	D ₂	R ²
(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	cm ² .min ⁻¹		(mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	(mg.g ⁻¹)	(cm ² .min ⁻¹)	
1,75	7,98	5,15x10 ⁻⁶	0,818	0,246	13,1	3,14x10 ⁻¹¹	0,507

Tabela. 2. Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris para o estudo de mecanismo de adsorção de Ca^{+2} no adsorbente BCALC. Condições experimentais 192 mg.L^{-1}

Modelo de difusão intrafilme de Webber-Morris Adsorbente BCALC							
I				II			
K_I	C_1	D_1	R^2	K_{II}	C_2	D_2	R^2
$(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	(mg.g^{-1})	$\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$		$(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	(mg.g^{-1})	$\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$	
1,68	13,4	$7,44 \times 10^{-9}$	0,781	1,23	14,6	$4,13 \times 10^{-9}$	0,836

Tabela. 3. Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris para o estudo de mecanismo de adsorção de Ca^{+2} no adsorbente BCALC. Condições experimentais 280 mg.L^{-1}

Modelo de difusão intrafilme de Webber-Morris Adsorbente BCALC							
I				II			
K_I	C_1	D_1	R^2	K_{II}	C_2	D_2	R^2
$(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	(mg.g^{-1})	$\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$		$(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	(mg.g^{-1})	$\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$	
2,26	13,5	$9,70 \times 10^{-7}$	0,967	-	-	-	-

Modelo de difusão intraporo de Boyd					
B	D_1	R^2	B	D_2	R^2
0,32	$1,00 \times 10^{-5}$	0,882	0,07	$2,3 \times 10^{-6}$	0,997

Tabela. 4. Parâmetros dos modelos de difusão de Webber-Morris para o estudo de mecanismo de adsorção de Ca^{+2} no adsorbente BCALC. Condições experimentais 392 mg.L^{-1} e $\text{pH}=6,5$

Modelo de difusão intrafilme de Webber-Morris Adsorbente BCALC							
I				II			
K_I	C_1	D_1	R^2	K_{II}	C_2	D_2	R^2
$(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	(mg.g^{-1})	$\text{cm}^2.\text{min}^{-1}$		$(\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	(mg.g^{-1})	$(\text{cm}^2.\text{min}^{-1})$	
1,67	20,1	$4,51 \times 10^{-7}$	0,857	0,045	24,2	$3,27 \times 10^{-10}$	0,626

Modelo de difusão intraporo de Boyd					
B	D_1	R^2	B	D_2	R^2
0,0747	$2,37 \times 10^{-6}$	0,844	0,0051	$1,62 \times 10^{-7}$	0,8748

3.5 Isoterma de Adsorção

A Figura 5 mostra as isotermas de adsorção do cálcio no adsorbente (BCALC) empregando regressão linear. Verifica-se que os dados teóricos e experimentais são bastante concordantes sugerindo que, tanto o modelo de Langmuir como o de Temkin descreveram bem o processo de adsorção.

Os parâmetros de adsorção para os modelos de Langmuir e Temkin estão resumidos na Tabela 5. A partir desses dados é possível verificar que a adsorção predominou tanto por formação de monocamadas como formação de multicamadas com interações laterais. Verificou-se também que houve uma boa correlação linear quando se observa os coeficientes de correlação (R^2). O coeficiente (R^2) de Langmuir possui menor erro em comparação ao de Temkin, desta forma é possível afirmar que a adsorção em monocamadas

é superior. Os valores encontrados para os parâmetros de Langmuir, empregando a regressão linear foram $35,7 \text{ mg.g}^{-1}$ e $2,20 \times 10^{-2} \text{ L.mg}^{-1}$ para capacidade máxima de adsorção (q_m) e a constante de Langmuir (K_L), respectivamente. O parâmetro de Temkin K_T (L.mg^{-1}) $2,70 \times 10^{-1}$ (HAMDAOUI & NAFFRECHOUX, 2012).

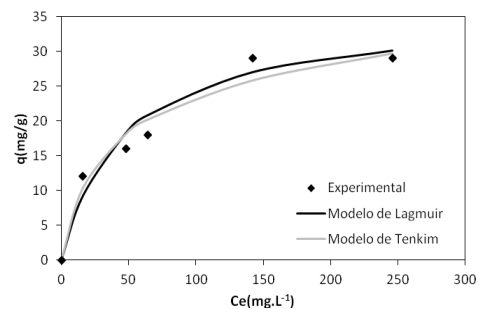


Figura 5 - Isoterma de adsorção do Ca^{2+} sobre a casca do coco (BCALC). Empregando regressão linear. Condições experimentais: $\text{pH} = 6,5$

Tabela. 5. Parâmetros de adsorção empregando a análise linear. Os dados se referem a adsorção de Ca^{+2} na amostra de BCALC. Condições experimentais: $\text{pH}=6,5$

Langmuir	q_m (mg.g^{-1})	K_L (L.mg^{-1})	R^2
	35,7	0,022	0,975
Temkin	-	K_T (L.mg^{-1})	R^2
		0,27	0,907



4. CONCLUSÃO

O estudo de adsorção mostrou que a casca de coco submetida ao tratamento alcalino pode ser empregada como bioadsorbente alternativo, e de baixo custo, para ser utilizada na remoção de Ca^{+2} .

O estudo de mecanismo do adsorbente BCALC mostrou que o processo de adsorção envolve uma difusão intrafilme e que os dados adequaram-se bem ao modelo de Weber-Morris e Boyd.

O estudo de equilíbrio mostrou que os modelos de Langmuir e Temkin descreveram bem o processo de adsorção. O modelo de Langmuir sugere uma superfície mais homogênea, enquanto o modelo de Temkin por sua vez apresentou adsorção exotérmica com $\Delta H < 0$.

5. REFERÊNCIAS

BOYD, G. E., SCHUBERT, J., AND ADAMSON, A.W., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, I: Ion exchange equilibria, *Journal of the American Chemical Society*. 69, 2818. (1947a).

BOYD, G. E., ADAMSON, A. W., AND MYERS JR., L. S., The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II: Kinetics, *Journal of the American Chemical Society*, 69, 2836 (1947b).

CARONI, A. L. P. F., ; Estudo de Adsorção de tetraciclina em partículas de quitosana, *Tese Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Natal-RN*, 2009.

CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética, *Química Nova* 33, 358 (2010)

CHEN, Z., Ma, W. , Han, M., Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 327(2008);

HAMDAOUL, O.; NAFFRECHOUX, E.; Modeling of adsorption isotherms of phenol and

chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters/*Journal of Hazardous Materials* 147 381–394(2007);

REICHENBERG, D., Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. *Kinetics of exchange, Journal of the American Chemical Society* 75, 589 (1953)..

RUTHVEN, D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons: New York, (1984).;

ŞENİL , I.A., ÖZACAR , M., TÜRKMENLER; H., Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin, *Journal of Hazardous Materials* 162,1046 (2009).

SILVA, R. D. R., RODRIGUES. R. T. e RUBIO. J. Remoção de dureza da água por precipitação dos íons Ca^{+2} e Mg^{+2} e flotação por ar dissolvido – Processo P-FAD. *Dissertação: Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

SOUSA NETO, V. de O. Modificação química da casca do coco bruto (cocos nucifera) para remoção de Cu(II) de efluente sintético e industrial: estudo de isoterma de adsorção, cinética e coluna de leito fixo. *Tese : Engenharia Civil-Saneamento Ambiental*. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2012.

VIEIRA, A. P. et al. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 166, 2009.

WEBER JR., W.J, MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution *J. Sanit. Eng. Div., Proc. Am. Soc. Civil Eng.*, 89, 31-42 (1963).

YUAN, P. Q. et al. Potential on the antiscalant modified sub-micro calcite surface. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. v. 328. 2008