

# Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias

*Numerical simulation and experimental tests of removal of Fe (III) from water for use in food industry*

Raquel Talita Seisdedos da Silva<sup>1</sup>, Adriana Dervanoski<sup>2</sup>, Lilian Daiana Hauptenthal<sup>3</sup>, Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza<sup>4</sup>, Antonio Augusto Ulson de Souza<sup>5</sup>, Cleuzir da Luz<sup>6</sup>

## RESUMO

Neste estudo foram realizadas as cinéticas e isotermas de adsorção dos íons Fe (III) presentes em afluentes sintéticos utilizando como adsorvente carvão ativado de casca de coco. O objetivo foi a obtenção dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio do processo para assim simular diferentes condições operacionais em uma coluna de adsorção em leito fixo. Foram avaliadas a influência de três diferentes temperaturas na adsorção de Fe (III), sendo que o aumento da temperatura indicou adsorção exotérmica. A isoterma de Freundlich representou melhor os dados experimentais. Também foi realizado o estudo cinético e o modelo que apresentou melhor os dados experimentais foi o modelo de Pseudo-Primeira Ordem para as três concentrações estudadas. O método de Volumes Finitos foi utilizado na discretização das equações matemáticas e um algoritmo computacional foi implementado em linguagem FORTRAN. O código computacional foi validado com dados experimentais encontrados na literatura (erro máximo de 6,2%) podendo-se assim simular diferentes condições operacionais do sistema de adsorção com aplicação na indústria alimentícia.

**Palavras-chave:** adsorção; Fe (III); modelo cinético; água de abastecimento.

## ABSTRACT

In this study were performed the kinetics and isotherms of adsorption of the ions Fe (III) from synthetic affluent using activated carbon from coconut shell as adsorbent. The objective was to obtain the equilibrium and kinetic parameters of the process and thereby simulating different operating conditions in a adsorption column fixed bed. It was evaluated the influence of three temperatures different on the adsorption of Fe (III), in which the temperature increase indicated adsorption exotherm. The Freundlich isotherm showed the best fit to the experimental data. At the kinetic study the model that best fit to the experimental data was the model Pseudo-First Order for the three concentrations studied. The finite volume method was used for discretization of the mathematical equations and a computational algorithm was implemented in FORTRAN. The computational code was validated with experimental data found in the literature (maximum error of 6.2%) can thus simulate different operating conditions of the system.

**Keywords:** adsorption; Fe (III); kinetic model; drinking water.

## INTRODUÇÃO

O grande uso da água nos diversos processos industriais leva os estudiosos do assunto a pesquisas acerca sobre a qualidade desta. Este tema de estudo é de suma importância, uma vez que as águas utilizadas na indústria de alimentos devem ser inócuas, não representando nenhum tipo de risco aos processos e ao produto final.

Segundo a Portaria 2.914 (BRASIL, 2011), o valor máximo permitível é de 0,3 mg.L<sup>-1</sup> para a concentração de ferro nas águas de abastecimento, sendo que concentrações a partir de 0,5 mg.L<sup>-1</sup> podem causar inúmeros inconvenientes para a indústria de alimentos.

De acordo com Richter e Netto (2001), elevados teores de ferro são encontrados com maior frequência quando em águas superficiais, nas

<sup>1</sup>Mestranda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) - Florianópolis (SC), Brasil.

<sup>2</sup>Doutora em Engenharia Química pela UFSC - Florianópolis (SC); Professora Adjunta A do Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS) - Erechim (RS), Brasil.

<sup>3</sup>Graduada em Engenharia Ambiental pela Fundação Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) - Pinhalzinho (SC), Brasil.

<sup>4</sup>Doutora em Engenharia Mecânica da UFSC; Professora Titular do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC - Florianópolis (SC), Brasil.

<sup>5</sup>Doutor em Engenharia Mecânica pela UFSC; Professor Titular do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC - Florianópolis (SC), Brasil.

<sup>6</sup>Doutor em Engenharia Química pela UFSC; Professor Adjunto, Nível 5 do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UDESC - Pinhalzinho (SC), Brasil.

**Endereço para correspondência:** Adriana Dervanoski - ERS 135 - Km 72, nº 20 - 99700-970 - Caixa. Postal: 764 - Engenharia Ambiental - Campus Erechim - Erechim (RS), Brasil - E-mail: adriana.luz@uffs.edu.br

**Recebido:** 03/03/13 - **Aceito:** 24/02/15 - **Reg. ABES:** 112681

quais o ferro se apresenta ligado ou combinado com a matéria orgânica e, frequentemente, em estado coloidal; em águas subterrâneas e águas poluídas por certos resíduos industriais ou algumas atividades de mineração.

Segundo Monteiro (2001), na indústria de bebidas, a presença de Fe (III) ou Fe (II) na cerveja em concentrações acima de  $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$  provoca escurecimento da espuma, aumento da coloração, diminuição da estabilidade coloidal além de agir como catalisador na oxidação na cerveja, sendo que o valor de ferro total deverá ser menor que  $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Na indústria frigorífica, deixa a carne com um aspecto amarelado, visto que cor e aparência de carne fresca são importantes — fatores nas decisões de compra do produto porque são considerados indicadores de frescura e qualidade.

Diversas são as tecnologias de tratamento usadas para a remoção de metais presentes em água, sendo uma delas a oxidação (cloro, dióxido de cloro, permanganato de potássio, ozônio, etc.) seguida da filtração ou oxidação seguida da coagulação e filtração (DI BERNARDO & DANTAS, 2005). Dentre estas tecnologias, a adsorção vem destacando-se como técnica bastante eficaz. Além disto, do ponto de vista ambiental, o adsorvente pode ser recuperado usando técnicas de regeneração e reutilizado sucessivamente no processo (BANSAL & GOYAL, 2005).

Um adsorvente muito utilizado para remoção desses metais de águas de abastecimento é o carvão ativado. O carvão preparado a partir de casca de coco e ativado termicamente apresenta excelente capacidade de adsorção como adsorvente devido à presença de grupos funcionais básicos, tais como grupos carboxílicos, hidroxilas, e lactonas, que têm elevada afinidade com íons metálicos (AMUDA; GIWA; BELLO, 2007). É pode ser usado no processo de tratamento de água sendo um adsorvente versátil, para a remoção de odores indesejáveis, cor, sabor, e outras impurezas orgânicas e inorgânicas de águas residuais, domésticas e industriais (GÜZEL & UZUN, 2002). Além disso, a conversão da casca de coco em carvão ativado ajuda a reduzir a geração de resíduos industriais (BABEL & KURNIAWAN, 2003).

Segundo Ruthven (1984), para que uma adsorção seja efetiva, deve-se conhecer uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido (dados de equilíbrio termodinâmico). E, ao determinarmos a cinética de adsorção, é possível avaliar a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental.

Assim, com a obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção e do modelo matemático que descrevem a fenomenologia, podem-se simular numericamente diferentes condições operacionais em uma coluna de adsorção, podendo prever a saturação do leito.

Neste trabalho, a modelagem matemática foi baseada no modelo descrito por Chatzopoulos e Varma (1995). O modelo matemático é um modelo agrupado de difusão nos poros que considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente. A modelagem matemática deste processo envolve as equações de conservação da espécie química para a fase líquida e sólida, e suas condições iniciais e de contorno, que descrevem a variação da concentração do soluto em função do tempo e da posição.

Neste caso, a concentração na fase líquida do soluto ( $C - \text{mg.L}^{-1}$ ), muda com a posição axial ( $z$ ), e tempo ( $t$ ), enquanto a concentração na fase sólida, ( $q - \text{mg.L}^{-1}$ ) é adicionada a uma função de posição radial ( $r$ ) dentro da partícula. Presumindo-se um processo isotérmico; partículas de adsorvente esféricas e rápida cinética de adsorção intrínseca, o balanço de massa do soluto na fase sólida é dado por

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_0}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \exp[k(q/q_{sat})] \frac{\partial q}{\partial t} \right\} \quad (1)$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$CI: t=0, 0 \leq r \leq R, 0 \leq z \leq L, q=0 \quad 1a$$

$$CCI: t>0, 0 \leq z \leq L, \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad 1b$$

$$CC2: t>0, 0 \leq z \leq L, D_0 \rho_s \exp \left[ k \left( \frac{q}{q_{sat}} \right) \right] \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 = k_f (C - C_e) \quad 1c$$

Em que  $\rho_s$  é a densidade do sólido,  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa externo e  $C_e$  é a concentração de soluto na fase líquida na interface sólido líquido.

Na ausência da dispersão axial do soluto no leito, o balanço de massa na fase fluida juntamente com as condições iniciais e de contorno, é expressa pelas Equações 2, 2a e 2b, respectivamente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{v_s}{\epsilon_L} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{3}{R} \frac{(1-\epsilon_L)}{\epsilon_L} k_f (C - C_e) \quad 2$$

$$CI: t=0, 0 \leq z \leq L, C=0; \quad 2a$$

$$CCI: t>0, z=0, C=C_{in}(t); \quad 2b$$

Em que  $v_s$  é a velocidade superficial do líquido no leito,  $\epsilon_L$  é a porosidade do leito e  $R$  é o raio da partícula adsorvente.

A concentração de soluto na fase líquida e na fase sólida na interface sólido e líquido pode ser relacionada através de uma isoterma de equilíbrio. Os modelos de isotermas de equilíbrio mais utilizados para o ajuste dos dados experimentais estão expostos na Tabela 1.

Em que  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida por unidade de massa do adsorvente e  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do soluto remanescente em solução,  $b$  é uma constante relacionada com a energia ou entalpia líquida de adsorção,  $q_{\max}$  é a capacidade máxima de adsorção na monocamada,  $k_F$  e  $n_F$  são os parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade e com a intensidade de adsorção do adsorvente (KARTHIKEYAN; RAJGOPAL; MIRANDA, 2005; GUPTA; RASTOGI; NAYAK, 2010).

As equações que descrevem o processo de transferência de massa do Fe (III) ao longo da coluna de adsorção (Equação 2) e da partícula (Equação 1) junto das suas condições iniciais e de contorno foram discretizadas utilizando o Método de Volumes Finitos (MALISKA, 1995). O Método de Volumes Finitos é utilizado para discretizar as equações de conservação. Sua escolha deve-se ao fato de o mesmo garantir a conservação das grandezas envolvidas tanto ao nível elementar como global. É utilizada a formulação explícita e a malha estruturada unidimensional para armazenar os pontos discretos. Na malha computacional, foi utilizado o arranjo colocalizado das variáveis, onde todas as variáveis são armazenadas no centro dos volumes de controle. Para a avaliação das variáveis e de suas derivadas nas faces dos volumes de controle são utilizadas as funções de interpolações WUDS ao longo da Coluna e Diferença Central (CDS) na partícula. As equações discretizadas foram implementadas em linguagem de programação FORTRAN.

Assim, com a obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio termodinâmico do processo de adsorção do Fe (III) em reator batelada e com o algoritmo computacional, é possível realizar uma análise de sensibilidade paramétrica das condições operacionais, sendo possível estimar o efeito da vazão de entrada, altura de leito e porosidade do leito, para a remoção do Fe (III) no tratamento da água de abastecimento de uma indústria de alimentos.

**Tabela 1 - Modelos Matemáticos de Isotermas de adsorção.**

Modelos de Isotermas	Monocomponente	Equação
Langmuir (VASQUES <i>et al.</i> , 2009; AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012; MOHAN & CHANDER, 2006)	$q_e = \frac{q_{\max} b_L C_e}{1 + b_L C_e}$	(3)
Freundlich (VASQUES <i>et al.</i> , 2009; AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012; MOHAN & CHANDER, 2006)	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}}$	(4)

## METODOLOGIA

Os experimentos cinéticos e de equilíbrio termodinâmico foram realizados no laboratório de Bioprocessos da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). Todos os experimentos foram feitos em duplicata utilizando um limite de confiança de 95% (IC95%).

## Materiais

O adsorvente utilizado foi o carvão vegetal produzido a partir de casca de coco e ativado termicamente com vapor e gás carbônico à temperatura de 800 a 1.000°C. Para separar a granulometria, foram utilizadas peneiras da marca Bertel. As amostras de carvão foram secas em estufa da marca Alpax. As soluções contendo Fe (III) foram preparadas com cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) da marca VETEC. A solução foi agitada, e regulada a temperatura com auxílio de um agitador SL 22 marca SOLAB. Para ajuste do pH foi utilizado um pHmetro Ion PHB500 e soluções de NaOH e HCl 0,1 M.

## MÉTODOS

### Procedimento experimental

Antes dos ensaios laboratoriais, as amostras de carvão ativado passaram por tratamento prévio que consistiu no ajuste da granulometria (18/20 MeshTyler) aproximadamente 0,85 mm, lavagem e secagem a 110°C por três horas (ULSON DE SOUZA *et al.*, 2012).

Para leitura das concentrações dos íons remanescente em solução, foi utilizado um espectrofotômetro Win-spec, Versão 2.33 EM, UV-Vis. O Fe (III) foi quantificado no comprimento de onda de 340 nm (APHA, 2005).

Foram realizados testes preliminares para determinar a ativação química no adsorvente que fornecesse maior eficiência no processo de adsorção. Foram testados a ativação química utilizando-se diferentes concentrações de ácido clorídrico, ácido tânico, ácido nítrico e adsorvente sem ativação e obteve-se que o carvão ativado de casca de coco (CACC) sem nenhuma ativação química é mais eficiente para a adsorção de Fe (III).

### Caracterização do adsorvente

A caracterização do adsorvente foi realizada a partir dos seguintes ensaios: tamanho de partícula, dureza, testes de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo. Também foram realizados experimentos para a determinação dos grupos funcionais da superfície do carvão ativado. Os testes BET e BJH foram feitos com o objetivo de conhecer a área superficial do material estudado, volume de poros, distribuição do tamanho de poros e irregularidade da partícula.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de se obter as micrografias da estrutura física. Esta análise foi realizada com auxílio de um Microscópio Eletrônico de Varredura marca Philips, modelo XL 30 com filamento de tungstênio, equipado de EDAX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X). As amostras foram recobertas com ouro no aparelho Sputter Coatter SCD 005 da BAL-TEC.

### Efeito do pH

Para avaliar o efeito do pH na capacidade de adsorção de Fe (III) sobre carvão ativado, utilizou-se uma concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> de Fe (III), 3 g de adsorvente e variou-se os valores de pH da solução entre 2 e 10 (de 1 em 1). A maior concentração de Fe (III) estudada foi escolhida para avaliar o efeito do pH na adsorção, visando diminuir os efeitos de erros experimentais.

### Estudo cinético

A cinética de adsorção foi realizada baseada no estudo feito por Ostroski et al. (2009) e Tan, Ahmad e Hameed (2008). Com este propósito, foram realizados ensaios em batelada, utilizando-se um volume de 200 mL de três diferentes concentrações do íon Fe (III), 50, 30 e 10,8 mg.L<sup>-1</sup>, e 3 g de adsorvente. Os frascos foram submetidos à agitação à 140 rpm e a temperatura de 25°C. Em determinados períodos de tempo, era retirada uma alíquota de cada concentração até que o equilíbrio fosse alcançado.

### Estudo do equilíbrio

A capacidade de adsorção do adsorvente foi avaliada através de diferentes concentrações de íon Fe (III), tais como: 50, 40, 35, 30, 25, 20, 15 e 10,8 mg.L<sup>-1</sup>. A massa de adsorvente utilizada foi de 3 g (melhor resultado obtido de testes preliminares). Os frascos foram submetidos ao agitador termostaticado em três temperaturas distintas, (25, 30 e 35°C). Ao atingir o equilíbrio após 150 minutos de agitação, a 140 rpm, foi quantificado o material remanescente em cada solução, por espectrofotometria UV-Vis.

A quantidade de Fe (III) por unidade de massa do adsorvente foi calculado pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W} \quad (5)$$

Onde V(L) é o volume de solução Fe (III), C<sub>o</sub> e C<sub>e</sub> são as concentrações iniciais e finais (mg.L<sup>-1</sup>) de Fe (III) na solução, respectivamente, e W(g) é a massa do adsorvente.

### Simulação numérica

Através dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmicos determinados experimentalmente foram simuladas diferentes condições

operacionais em uma coluna de adsorção de leito fixo utilizando carvão ativado como adsorvente. Nas simulações, foram estudadas diferentes vazões de entrada (Q=1 mL.min<sup>-1</sup>, Q=2 mL.min<sup>-1</sup> e Q=3 mL.min<sup>-1</sup>), altura de leito (L=1 cm, L=2 cm e L=3 cm) e diferentes porosidades do leito ( $\epsilon_L=0,38$ ,  $\epsilon_L=0,41$  e  $\epsilon_L=0,43$ ).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Caracterização do adsorvente

Como apresentado na Tabela 2, o CACC apresenta baixa umidade e quantidade de cinzas e alta quantidade de carbono fixo. Este adsorvente também apresenta uma grande área superficial e um vasto volume de poros, como ilustrado na Tabela 3, caracterizando-se como um bom adsorvente para remoção de íons metálicos de afluentes.

Através da análise elementar (Tabela 3), é comprovado que o elemento carbono é encontrado em maior quantidade, seguido do oxigênio, e em pequenas quantidades ainda estão presentes magnésio, alumínio, silício, potássio e ferro.

Os grupos funcionais da superfície do CACC estão apresentados na Tabela 4, mostrando que há predominância de grupos básicos.

Para caracterização morfológica, as imagens da superfície do carvão foram obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na ampliação 30 e 250 vezes, sendo ilustradas na Figura 1, apresentando

**Tabela 2 - Caracterização química e física do carvão ativado vegetal de casca de coco.**

Parâmetros	
Umidade	0,03 (% B.S.)
Cinzas	1,40 (% B.S.)
Matéria Volátil	3,59 (% B.S.)
Carbono Fixo	94,99 (% B.S.)
Dureza	Mín. 90% (fonte Carbomafra)

**Tabela 3 - Características texturais e análise elementar do carvão ativado de casca de coco.**

Características texturais		Análise Elementar	(% BS)
Área superficial	724 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	C	76,64
Volume do Poro	0,39 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	O	9,15
Diâmetro médio dos poros	21,35 Å	Mg	0,85
Volume do microporo	0,31 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>	Al	2,16
Área do microporo	614 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	Si	2,38
Distribuição dos Poros da Partícula	Valor mín.: 18 Å Valor máx.: 400 Å	K Fe	1,22 7,59

BS: Base seca; C: carbono; O: oxigênio; Mg: magnésio; Al: alumínio; Si: silício; K: potássio; Fe: ferro

boa característica morfológica, devido às estruturas lamelares obtidas pelo processo de ativação.

É aparente na Figura 1 o grande número de poros existentes conforme apresentado na Tabela 3. A distribuição do tamanho de poros varia entre 18 a 400 Å, na qual predominam os micro e mesoporos (diâmetro médio em torno de 21 Å). Segundo Ruthven (1984), é nos microporos onde ocorre intensamente a adsorção, mas os mesoporos e macroporos são muito importantes para a movimentação do adsorbato para o interior da partícula adsorvente.

## Cinética de adsorção

### Cinética de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem

A equação linear de Pseudo-Primeira Ordem é apresentada pela Equação 6 (MEENA *et al.*, 2005; VAGHETTI *et al.*, 2008).

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

**Tabela 4** - Grupos funcionais presentes na superfície do CACC.

Grupos Funcionais	mEq.(100 g) <sup>-1</sup>
GBT	8,19x10 <sup>-4</sup>
GAT	2,86593x10 <sup>-4</sup>
AC	n.d.
L	4,35x10 <sup>-5</sup>
F	2,43x10 <sup>-4</sup>

n.d.: não detectado; GBT: grupos funcionais básicos; GAT: grupos ácidos totais; AC: ácidos carboxílicos; L: lactonas; F: fenóis.

Em que  $k_1$  (h<sup>-1</sup>) é a constante de velocidade de Pseudo-Primeira Ordem,  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio,  $q_t$  (mg.g<sup>-1</sup>) é a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorbente, a qualquer tempo  $t$ . Através da Equação 6, foram determinadas as constantes  $k_1$  e  $q_e$  através do gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  (Figura 2A).

A equação de Pseudo-Segunda Ordem linearizada é expressa pela Equação 7 (MEENA *et al.* 2005; VAGHETTI *et al.* 2008).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Em que  $k_2$  (g/mg min) é a constante de velocidade de Pseudo-Segunda Ordem.

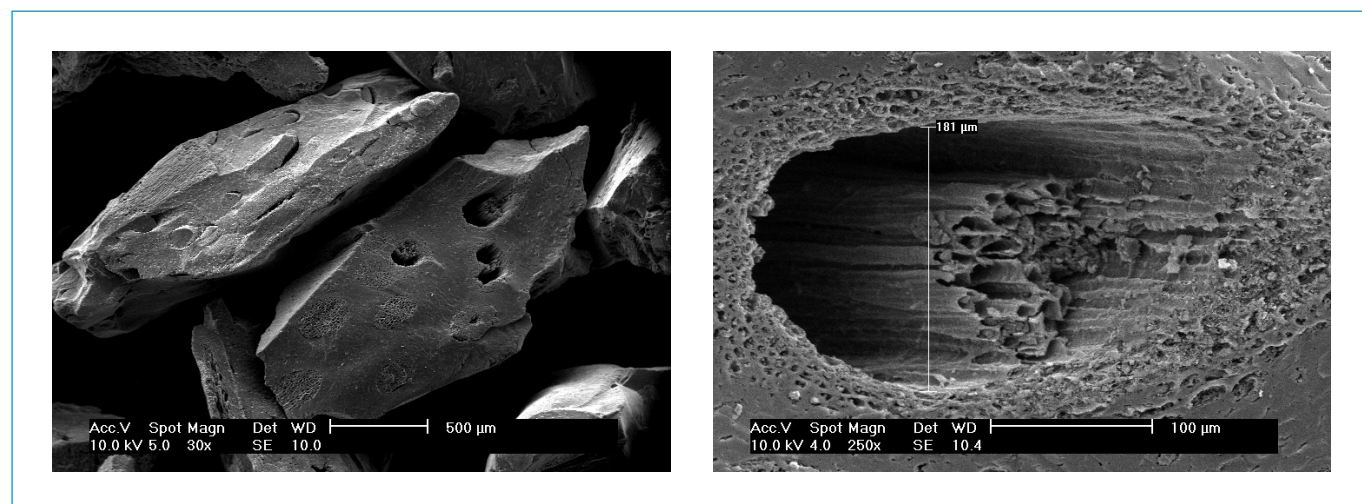
Com o gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$  (Figura 2B), foram determinados os valores para  $k_2$  e  $q_e$ . A Tabela 5 apresenta os dados de  $k_1$ ,  $k_2$  e  $R^2$  para os modelos da cinética de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem.

### Cinética de Difusão Intrapartícula

A Cinética de Difusão Intrapartícula pode ser determinada através da Equação 8 (WU; TSENG; JUANG, 2001).

$$q_t = k_{in} (t^{1/2}) \quad (8)$$

Em que  $k_{in}$  é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e está descrita na Tabela 6 para as diferentes concentrações. Através da Equação 8 pode-se determinar a velocidade de adsorção dentro da partícula. A Figura 3 ilustra os estágios da cinética de difusão intrapartícula



**Figura 1** - Microscopia Eletrônica de Varredura ampliação (A) 30 vezes e (B) 250 vezes.

para uma das concentrações estudada (10,8 mg.L<sup>-1</sup>) e a Tabela 6 ilustra os parâmetros obtidos para todas as concentrações. Tais gráficos podem apresentar uma multilinearidade, o que indica que duas ou mais etapas controladoras podem ocorrer. No Estágio 1, é nítida a adsorção na superfície externa ou estágio de adsorção instantânea. No Estágio 2,

ocorre a adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante da adsorção. O Estágio 3 é o de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a desacelerar devido as baixas concentrações de soluto na solução (WU; TSENG; JUANG, 2001; AL-OTHMAN; ALI; NAUSHAD, 2012).

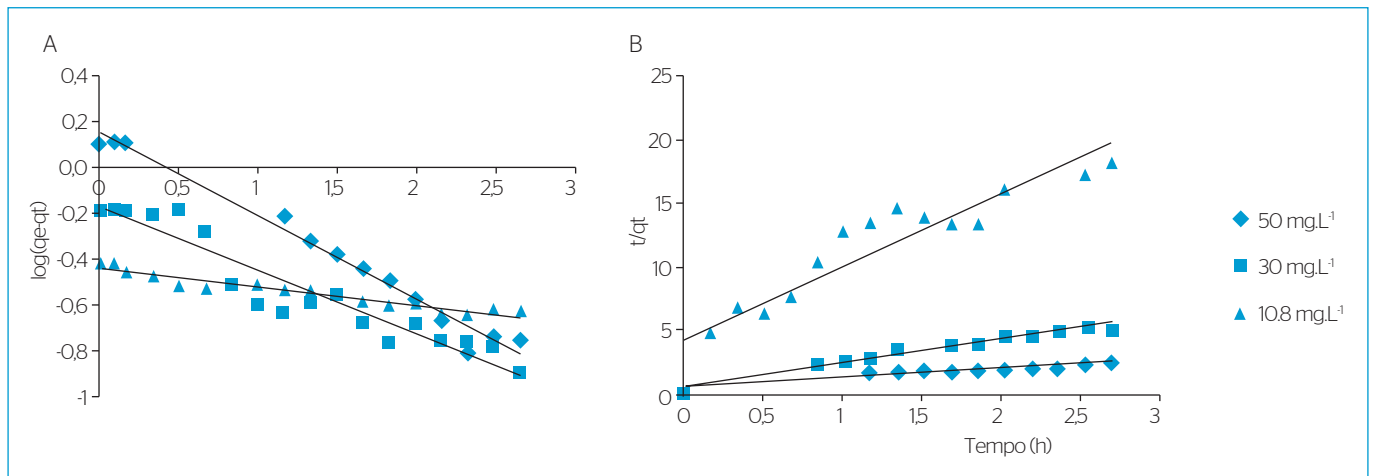


Figura 2 - Ajuste cinético utilizando o modelo: (A) Pseudo-Primeira Ordem (B) Pseudo-Segunda Ordem.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de adsorção de Fe (III) referente aos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem.

C <sub>0</sub>	Pseudo-Primeira Ordem		Pseudo-Segunda Ordem	
	k <sub>1</sub> (h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10,8	0,224	0,91	0,495	0,96
30	0,613	0,90	0,444	0,95
50	0,779	0,98	3,923	0,88

Tabela 6 - Parâmetros do ajuste cinéticos de adsorção de Fe (III) utilizando-se do modelo de Difusão Intrapartícula.

C <sub>0</sub>	k <sub>in</sub> (mg.g <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Difusão Intrapartícula		
		Estágio 1	Estágio 2	Estágio 3
		R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
10,8	0,094	0,94	0,72	0,96
30	0,316	0,66	0,46	0,84
50	0,611	0,94	0,90	0,91

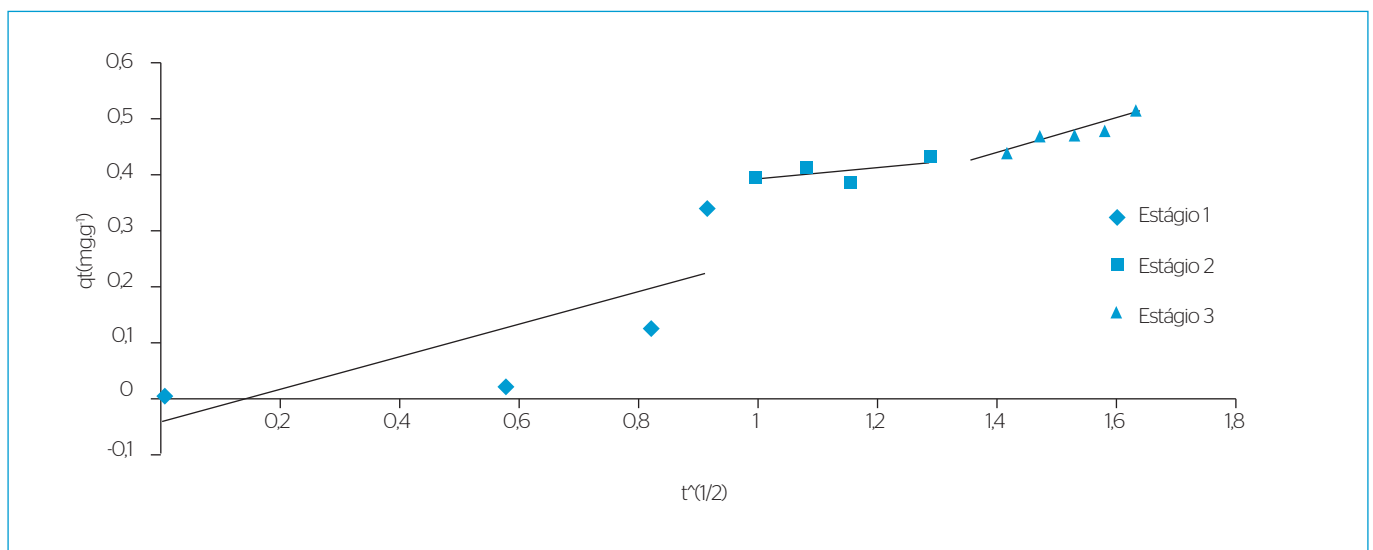


Figura 3 - Difusão Intrapartícula na concentração de 10,8 mg.L<sup>-1</sup> (Estágio 1: adsorção instantânea, Estágio 2: adsorção gradual, Estágio 3: estágio de equilíbrio final).

Como observado na Tabela 5, os coeficientes de correlação para o modelo de Pseudo-Segunda Ordem foram menores quando comparados aos coeficientes obtidos pelo modelo de Pseudo-Primeira Ordem, que obteve valores de  $R^2$  acima de 0,90 para todas as concentrações. Estes resultados indicam que a adsorção segue o modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem, adsorção rápida e governada pela transferência de massa no filme líquido.

Pelos baixos coeficientes de correlação encontrados para o modelo cinético de Difusão Intrapartícula, mostrados na Tabela 6, confirma-se que o processo de adsorção é governado pela transferência de massa externa, tendo como etapa controladora a cinética de Pseudo-Primeira Ordem.

### Isotermas de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio de adsorção do Fe (III) utilizando-se o carvão ativado de casca de coco como adsorvente em pH da solução (pH=5,0), no qual apresentou o melhor resultado, em diferentes temperaturas, 25, 30 e 35°C estão mostradas na Figura 4. As isotermas de adsorção são importantes para descrever como o adsorbato irá interagir com o adsorvente. Dois modelos foram adotados neste estudo, o modelo de Langmuir e o modelo de Freundlich.

O modelo de Langmuir (Equação 3) baseia-se na suposição de que a adsorção ocorre sobre superfícies homogêneas que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção, sem qualquer interação entre as moléculas adsorvidas, a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas de adsorbato sobre a superfície do adsorvente e a energia de adsorção é constante (SALAM; REIAD; ELSHAFEI, 2011; KARTHIKEYAN; RAJGOPAL; MIRANDA, 2005). A constante de equilíbrio também pode ser expressa em termos do fator de separação ( $R_L$ ). Este fator é utilizado para determinar se o processo de adsorção é favorável, e pode ser obtido segundo a Equação 9 (RADNIA; GHOREYSHI; YOUNESI, 2011).

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (9)$$

Os valores podem indicar uma isoterma não favorável ( $R_L > 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ), favorável ( $0 < R_L < 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ).

Já a isoterma de Freundlich é uma equação empírica utilizada para descrever sistemas heterogêneos, caracterizada pelo fator de

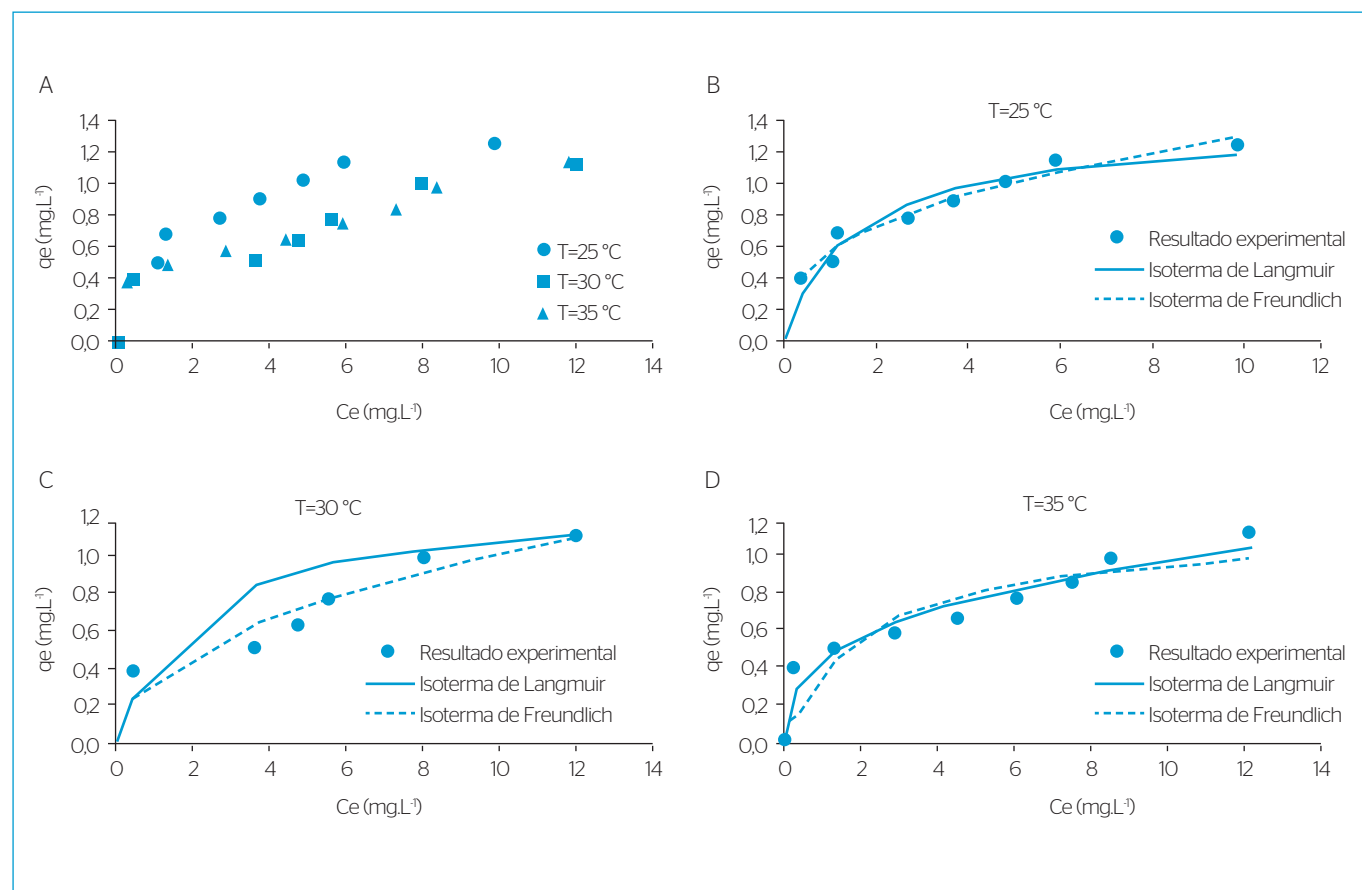


Figura 4 - Isotermas de adsorção de Fe (III) para: (A) diferentes temperaturas; (B) 25°C; (C) 30°C; e (D) 35°C; W=3 g de adsorvente.

heterogeneidade  $1/n_F$ , valores no intervalo  $0,1 < 1/n_F < 1$  representam condições de adsorção favorável. Quanto mais próximo de 1 for o valor de  $1/n_F$ , mais favorável é a adsorção (KARTHIKEYAN; RAJGOPAL; MIRANDA, 2005).

Na Figura 4A, estão expressas as isotermas experimentais de adsorção em diferentes temperaturas, e nas Figuras 4B a 4D estão apresentadas as isotermas de adsorção de Fe (III) e seus ajustes seguindo os modelos de Langmuir e Freundlich ambas para diferentes temperaturas 25, 30 e 35°C.

Estas isotermas mostram a relação entre a quantidades de Fe (III) adsorvido na fase sólida ( $q_e$ ) e concentração de equilíbrio na fase líquida ( $C_e$ ). Os parâmetros de cada modelo de isoterma estudados estão demonstrados na Tabela 7.

Através da Tabela 7 observa-se que a adsorção diminui conforme é aumentada a temperatura, indicando ser um processo exotérmico, com liberação de calor durante a adsorção (GUPTA; RASTOGI; NAYAK, 2010). A melhor média dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) foi alcançado com a equação de Freundlich ( $R^2=0,96$ ) se comparado com Langmuir ( $R^2=0,89$ ). Um melhor coeficiente de correlação para o modelo de Freundlich sugere uma superfície heterogênea com ampla gama de afinidades nos sítios de ligação, podendo ocorrer em dupla ou multicamada (UMPLEBY *et al.*, 2001). Estudo adsorvendo Cr (VI) com carvão ativado de casca da fruta Bael obteve melhor ajuste para o modelo de Freundlich, e o parâmetro  $1/n$  foi de 0,5586 (ANANDKUMAR & MANDAL, 2009), próximo ao encontrado neste estudo.

O fator de separação ( $R_L$ ) de Langmuir, e  $(1/n)$  de Freundlich apresentaram um valor entre 0 e 1 indicando adsorção favorável para o Fe (III).

### Validação da metodologia numérica

Com o objetivo de validar o modelo matemático proposto e a metodologia numérica desenvolvida, são resolvidas as equações que descrevem o processo de adsorção do Fe (III), utilizando uma coluna de adsorção de leito fixo. Os resultados obtidos pela simulação numérica são comparados com os dados experimentais obtidos por Ostroski *et al.* (2009), que utilizaram zeólita NaY como adsorvente. A coluna utilizada para obter os dados experimentais possui comprimento de 3,0 cm e diâmetro interno de 0,9 cm. Uma descrição mais

detalhada do experimento pode ser encontrada em Ostroski *et al.* (2009). Os parâmetros de entrada do modelo, utilizado no estudo, para obtenção dos perfis de concentração do Fe (III), são apresentados na Tabela 8.

Neste trabalho, a solução numérica para a variação da concentração de Fe (III) na fase líquida ao longo da coluna é obtida utilizando-se uma malha de 30 volumes de controle na direção axial ( $z$ ), e na obtenção da distribuição da concentração de Fe (III) no interior da matriz adsorvente utilizou-se uma malha com 25 volumes de controle na direção radial ( $r$ ). A solução obtida com tais malhas está em concordância com a solução obtida com malhas mais refinadas.

A Figura 5 apresenta a curva de ruptura do Fe (III) para validação do modelo matemático, utilizando-se os parâmetros apresentados na Tabela 8, em que se comparam os resultados experimentais obtidos na literatura Ostroski *et al.* (2009), com os resultados obtidos através da simulação numérica. Na curva,  $C/C_{in}$  representa a concentração normalizada,  $C_{in}$  é a concentração mássica do Fe (III) na alimentação em função do tempo.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5, é possível observar que os resultados numéricos obtidos no presente

**Tabela 8** - Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura do Fe (III)

Parâmetros	Dados
$C_{in}$ (mEq.L <sup>-1</sup> )	1,56
$\epsilon_L$	0,5
$D_0$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$1,7 \times 10^{-6}$
$q_{sat}$ (mEq.g <sup>-1</sup> )	2,93
$\rho_s$ (g.L <sup>-1</sup> )	420
$d_p$ (mm)	0,18
$D_c$ (cm)	0,9
$K_f$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$6,17 \times 10^{-3}$
$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	2
$L$ (cm)	3
$q_{max}$ (meq.g <sup>-1</sup> )	2,93
$b$ (L.meq <sup>-1</sup> )	1,19

(OSTROSKI *et al.*, 2009).

**Tabela 7** - Parâmetros das isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir/Freundlich.

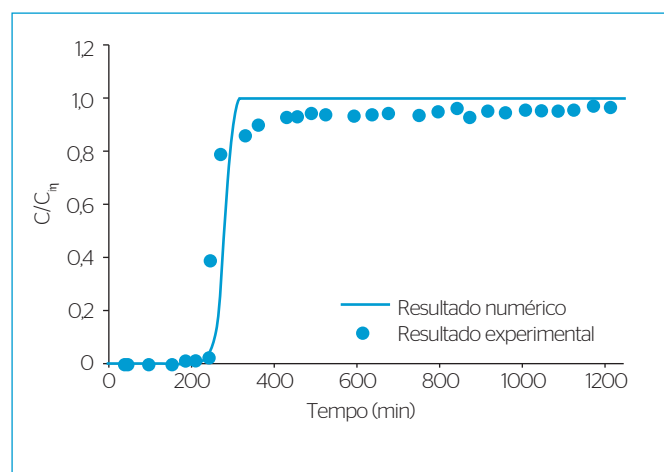
T (°C)	Constantes Langmuir			Constantes Freundlich				
	$q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R_L$	$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$1/n$	$n_F$	$K_F$	$R^2$
25	1,382	0,1282	0,629	0,99	0,364	2,74	0,561	0,9852
30	1,283	0,1484	0,531	0,86	0,440	2,27	0,464	0,9332
35	1,153	0,1646	0,469	0,83	0,348	2,87	0,441	0,9564



trabalho apresentam uma boa concordância com os dados experimentais obtidos por Ostroski *et al.* (2009) (erro máximo 6,2%), corroborando o modelo matemático utilizado e a metodologia numérica empregada, demonstrando que estes representam com boa precisão o processo de adsorção, permitindo que outras situações sejam simuladas.

Com o objetivo de prever algumas das condições de operação no processo de adsorção do Fe (III) utilizando-se carvão ativado como adsorvente, realizou-se uma análise de sensibilidade paramétrica. Os parâmetros estudados incluem: diferentes vazões de alimentação, diferentes alturas do leito e diferentes porosidades do leito ambos para a concentração de 10,8 mg.L<sup>-1</sup>, concentração média encontrada na região de estudo em épocas de estiagem (Oeste de Santa Catarina – Brasil).

A Tabela 9 apresenta os parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmico obtidos experimentalmente neste trabalho para simulação das curvas de ruptura do Fe (III) em diferentes condições operacionais do leito. O modelo de equilíbrio utilizado foi o modelo de Langmuir,



**Figura 5** - Curva de ruptura do Fe (III); Resultado experimental obtido de Ostroski *et al.* (2009) e resultado numérico obtido neste trabalho.

**Tabela 9** - Parâmetros obtidos neste trabalho para obtenção das curvas de ruptura do Fe (III).

Parâmetros	Dados
$C_{in}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	10,8
$D_m$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$1,7 \times 10^{-6}$
$d_p$ (mm)	0,85
$D_c$ (cm)	0,9
$L$ (cm)	3
$p_s$ (g.L <sup>-1</sup> )	1.800
$q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	1.382
$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,629

que para a temperatura de 25°C obteve melhor coeficiente de correlação de ajuste dos dados experimentais.

Enquanto a difusividade efetiva depende apenas da concentração (10,8 mg.L<sup>-1</sup>), o coeficiente de transferência de massa no filme líquido depende da vazão volumétrica. Quanto maior for a vazão do sistema maior será o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, menor é a resistência experimentada pelo soluto para ser transferido para o adsorvente. Na Tabela 10, são apresentados os valores dos coeficientes de transferência de massa no filme líquido, como uma função da vazão volumétrica e número de Biot, sendo que o número de Biot é um número adimensional e representa a relação entre as resistências à transferência de massa interna por difusão e a resistência a transferência de massa externa por convecção, conforme Equação 10.

$$Bi_M = \frac{k_f L_c}{D_{ef}} \quad (10)$$

O perfil de concentração frontal da curva de ruptura do leito fixo de adsorvente é relacionado com a concentração inicial do soluto e o número de Biot ( $Bi_M$ ). À medida que  $Bi_M$  aumenta para cada soluto, a taxa de adsorção irá diminuir e a forma das curvas de ruptura será plana e terá um menor “breakpoint”. Isto é devido à baixa resistência intrapartícula e também devido à diminuição do tempo de contato para atingir a saturação (SULAYMON & AHMED, 2008).

A Figura 6 apresenta os resultados numéricos das curvas de ruptura da adsorção do Fe (III) em diferentes vazões de entrada na coluna para  $C_{in}=10,8$  mg.L<sup>-1</sup>,  $L=2$  cm e  $\epsilon_L=0,41$ .

As curvas de ruptura do Fe (III) são obtidas variando-se as vazões de entrada e mostram que um aumento na vazão de alimentação implica em um maior volume de solução por unidade de tempo através da coluna resultando em um menor tempo de operação, ou seja, um perfil de rápida saturação do adsorvente (VASQUES *et al.*, 2009). Isso pode ser visualizado pelo tempo de saturação de aproximadamente 275 min para a menor vazão (1 mL.min<sup>-1</sup>) em comparação ao tempo de saturação de aproximadamente 120 min para a maior vazão (3 mL.min<sup>-1</sup>). Conforme descrito por Luz *et al.* (2011), esse comportamento é explicado

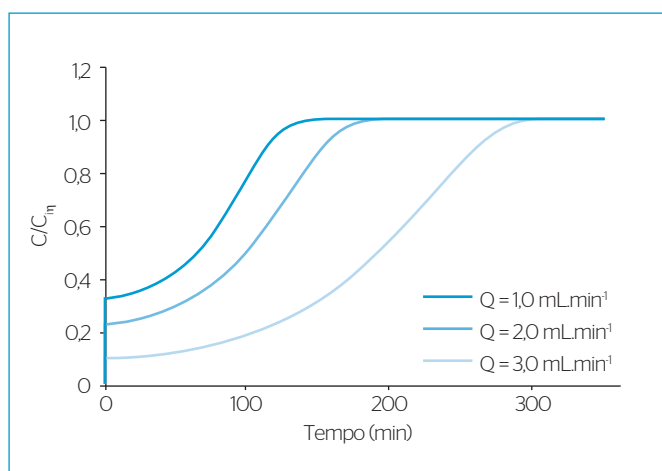
**Tabela 10** - Valores do coeficiente de transferência de massa no filme líquido como uma função da vazão volumétrica e número de Biot.

Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	$K_f$ (cm.s <sup>-1</sup> )	Bi
1	$7,62 \times 10^{-4}$	202,30
2	$9,58 \times 10^{-4}$	254,40
3	$1,09 \times 10^{-3}$	290,81

pela ocupação dos sítios ativos em um tempo menor e pode ser comparado quando se varia a concentração inicial da entrada, o qual demonstra a mesma tendência.

Para Vasques *et al.* (2009), um aumento do comprimento do leito implica em uma saturação mais lenta da coluna, tendo em vista que a mesma tem maior quantidade de adsorvente, aumentando assim o tempo de operação. Isso se deve ao fato de mais partículas adsorventes estarem presentes quando comparadas a uma coluna de leito menor (LUZ *et al.*, 2011) e pode ser comparado ao comportamento proporcional apresentado pelas diferentes alturas de leito estudadas na Figura 7A.

Através da Figura 7B é possível observar o efeito da porosidade do leito. Quanto menor for a porosidade do leito, maior será o tempo para se atingir a saturação da coluna, isso porque uma

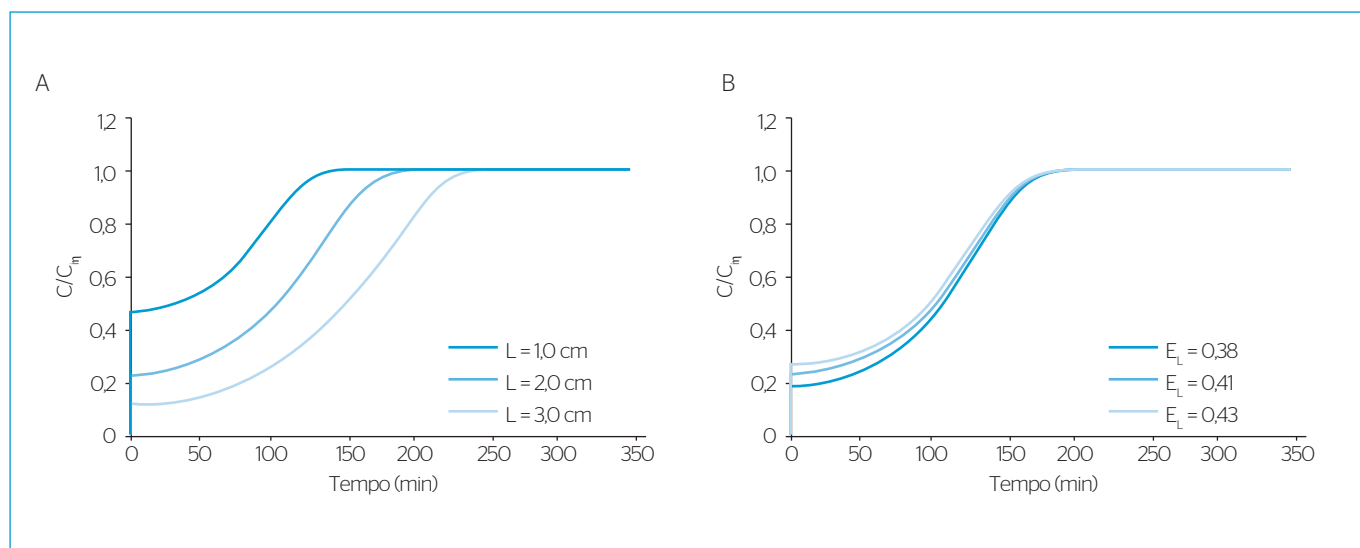


**Figura 6** - Curvas de ruptura do Fe (III) para diferentes vazões de entrada do leito ( $C_{in}=10,8 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $L=2 \text{ cm}$  e  $\epsilon_L=0,41$ ).

menor porosidade implica em partículas menores e uma área superficial maior, possuindo assim maior quantidade de sítios ativos disponíveis. Assim, quanto maior o tempo de adsorção, maior será a concentração de Fe (III) dentro da partícula. Isto quer dizer que a partícula está tendendo a um tempo de saturação, onde que para o tempo de adsorção de aproximadamente 175 min ( $C_{in}=10,8 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $Q=2 \text{ mL.min}^{-1}$  e  $L=2 \text{ cm}$ ), a partícula se encontra completamente saturada, cessando o processo de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida.

## CONCLUSÃO

Carvão de casca de coco ativado termicamente se mostrou eficiente para remoção de Fe (III) de soluções aquosas a altas concentrações. A adsorção se mostrou independente do pH, sendo possível utilizar o pH natural da solução (pH=5,0) para obter uma remoção da quantidade de Fe (III) presente no afluente sintético. O modelo utilizado para descrever o equilíbrio entre o adsorvente e o adsorbato foi o modelo de isoterma de Freundlich e a adsorção se mostrou exotérmica. O fator de separação de Langmuir ( $R_L$ ) e o parâmetro ( $1/n_p$ ) de Freundlich ficaram entre 0 e 1, indicando adsorção favorável do Fe (III). O modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem apresentou coeficiente de correlação acima de 0,9 para as três concentrações em estudo, mostrando que a resistência externa controla o processo de transferência de massa dos íons de Fe (III). A simulação numérica em coluna de adsorção em leito fixo, aplicada a remoção de Fe (III) da água, mostrou-se uma ferramenta importante na previsão de diferentes condições operacionais do sistema, podendo-se prever o tempo de saturação do leito para aplicação na indústria.



**Figura 7** - Curvas de ruptura do Fe (III) para: (A) diferentes alturas do leito ( $C_{in}=10,8 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $Q=2 \text{ mL.min}^{-1}$  e  $\epsilon_L=0,41$ ) e (B) diferentes porosidades de leito ( $C_{in}=10,8 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $Q=2 \text{ mL.min}^{-1}$  e  $L=3 \text{ cm}$ ).

## REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21<sup>st</sup> ed. Washington: APHA.
- AL-OTHMAN, Z.A.; ALI, R.; NAUSHAD, M. (2012) Hexavalent chromium removal from aqueous solution medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, v. 184, p. 238-247.
- AMUDA, O.S.; GIWA, A.A.; BELLO, I.A. (2007) Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, v. 36, p. 174-181.
- ANANDKUMAR, J. & MANDAL, B. (2009) Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit shell as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 633-640.
- BABEL, S. & KURNIAWAN, T.A. (2003) Low-cost adsorbent for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*. v. B97, p. 219-243.
- BANSAL, R.C. & GOYAL, M. (2005) *Activated Carbon Adsorption*, CRC. Boca Raton.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt.2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt.2914_12_12_2011.html)>. Acesso em: 5 fev. 2013.
- CHATZOPOULOS, D. & VARMA, A. (1995) Aqueous-Phase Adsorption and Desorption of Toluene in Activated Carbon Fixed Beds: Experiments and Model. *Chemical Engineering Science*, v. 50, p. 127-141.
- DI BERNARDO, L. & DANTAS, A.D.B. (2005) *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2 ed. São Carlos: Rima.
- GUPTA, V.K.; RASTOGI, A.; NAYAK, A. (2010) Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 342, p. 135-141.
- GÜZEL, F. & UZUN, I. (2002) Determination of the Micropore Structures of Activated Carbons by Adsorption of Various Dyes from Aqueous Solution. *Turk of Journal Chemical*. v. 26, p. 369-377.
- KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L.R. (2005) Chromium adsorption from aqueous solution by Hevea Brazilinesis sawdust activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. B124, p. 192-199.
- LUZ, C.; LUZ, A.D.; FELL, E.; BONADIMAN, R. (2011) Simulação do processo da adsorção do ferro presente em águas de abastecimento da indústria de alimentos. *Vetor (FURG)*, v. 21, n. 2, p. 60-71.
- MALISKA, C.R. (1995) *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional - Fundamentos e coordenadas generalizadas*. Rio de Janeiro, Ed. LTC.
- MEENA, A.K.; MISHRA, G.K.; RAI, P.K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P.N. (2005) Removal of heavy metal ions from aqueous solution using carbon aerogel as an adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, v. 122 p. 161-170
- MOHAN, D. & CHANDER, S. (2006) Single, Binary, and Multicomponent Sorption of Iron and Manganese on Lignite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, p. 76-87.
- MONTEIRO, A. (2001) Curso Operador Cervejeiro. Companhia Brasileira de Bebidas. Go. p. 155.
- OSTROSKI, I.C.; BARROS, M.A.S.D.; SILVA, E.A.; DANTAS, J.H.; ARROYO, P.A.; LIMA, O.C.M. (2009) A comparative study for the ion exchange of Fe(III) and Zn(II) on zeolite NaY. *Journal of Hazardous Materials*, v. 161, n. 1-2, p. 1404-1412.
- RADNIA, H.; GHOREYSHI, A.A.; YOUNESI, H. (2011) Isotherm and kinetics of Fe(II) Adsorption onto Chitosan in a batch process. *Iranica Journal of Energy and Environment*, v. 3, p. 250-257.
- RICHTER, C.A. & NETTO, J.M.A. (2001) *Tratamento de Água*. São Paulo: Edgard Blücher.
- RUTHVEN, D.M. (1984) *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. John Wiley & Sons, New York, p. 432.
- SALAM, O.E.A.; REIAD, N.A.; ELSHAFEI, M.M. (2011) A study of removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents. *Journal of Advanced Research*, v. 2, p. 297-303.
- SULAYMON, A.H. & AHMED, K.W. (2008) Competitive adsorption of fulfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column. *Environmental Science & Technology*, v. 42, p. 392-397.
- TAN, I.A.W.; AHMAD, A.L.; HAMEED, B.H. (2008) Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. v. 154, p. 337-346.
- ULSON DE SOUZA, S.M.A.G.; LUZ, A.D.; SILVA, A.; ULSON DE SOUZA, A.A. (2012) Removal of Mono- and Multicomponent BTX Compounds from Effluents Using Activated Carbon from Coconut Shell as the Adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 6461-6469.
- UMPLEBY, R.J.; BAXTER, S.C.; CHEN, Y.; SHAH, R.N.; SHIMIZU, K.D. (2001) Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir-Freundlich isotherm. *Analytical Chemistry*, v. 73, p. 4584-4591.
- VAGHETTI, J.C.P.; LIMA, E.C.; ROYER, B.; BRASIL, J.L.; CUNHA, B.M.; SIMON, N.M.; CARDOSO, N.F.; NOREÑA, C.P.Z. (2008) Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution - Kinetics and equilibrium study. *Biochemical Engineering Journal*, v. 42, p. 67-76.
- VASQUES, A.R.; SOUZA, S.M.G.U.; VALLE, J.A.B.; SOUZA, A.A.U. (2009) Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 84, p. 1146-1155.
- WU, F.-C.; TSENG, R.-L.; JUANG, R.-S. (2001) Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Water Research*, v. 35, p. 613-618.