

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU”
EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO**

BIOSSORÇÃO DOS ÍONS CÁDMIO E CHUMBO PELA CASCA DE SOJA

ANDRÉIA COLOMBO

**TOLEDO – PR – BRASIL
JUNHO 2013**

ANDRÉIA COLOMBO

BIOSSORÇÃO DOS ÍONS CÁDMIO E CHUMBO PELA CASCA DE SOJA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em cumprimento parcial aos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Drº Aparecido Nivaldo Módenes

Coorientadores: Drª Claudinéia Aparecida Queli Geraldi
Drª Daniela Estelita Goes Trigueros

TOLEDO – PR – BRASIL

JUNHO 2013

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

C718b Colombo, Andréia
Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja /
Andréia Colombo. -- Toledo, PR : [s. n.], 2013.
xv ; 115 f. : il. (algumas color.), tabs., graf.

Orientador: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Coorientadora: Profa. Dra. Claudinéia A. Queli Geraldi
Coorientadora: Profa. Dra. Daniela Estelita Goes Trigueros
Dissertação (Mestre em Engenharia Química) -
Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo.
Centro de Engenharias e Ciências Exatas.

1. Biossorção 2. Íons metálicos 3. Casca de soja 4.
Tratamento de efluentes 5. Biossorção de cádmio - Biomassa
vegetal 6. Biossorção de chumbo - Biomassa vegetal I.
Módenes, Aparecido Nivaldo, Orient. II. Geraldi, Claudinéia
A. Queli, Orient. III. Trigueros, Daniela Estelita Goes, Orient.
IV. T

CDD 20. ed. 660.28423

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU”
EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

Dissertação de Mestrado apresentado por Andréia Colombo perante Comissão
Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia
Química em 27 de junho de 2013.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Orientador

Dr^a Claudinéia Aparecida Queli Geraldi
Coorientador

Prof. Dr^a Daniela Estelita Goes Trigueros
Coorientador

Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Membro

Prof. Dr. Eduardo Eyng
Membro

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida!

Ao Professor Nivaldo Aparecido Módenes, pela orientação e oportunidade concedida para término desta etapa. Obrigada pela “segunda chance”.

Ao Professor Fernando Rodolfo Espinoza.

À Claudinéia Geraldi pelos ensinamentos, orientação e apoio na concretização deste trabalho. Obrigada também pela amizade.

As amigas Pri Marin e Silvia Priscila pela disposição e ajuda na realização dos experimentos no período de férias, e também por animarem o laboratório com cativante alegria.

Aos professores e funcionários do mestrado de Engenharia Química, pela paciência, ensino e apoio.

À Universidade Estadual do Oeste do Paraná, pela oportunidade.

À minha família pelo incentivo nos momentos mais difíceis, especialmente à minha mãe.

Enfim, a todos que contribuíram nas mais diversas formas, para o desenvolvimento desta pesquisa.

Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	x
NOMENCLATURAS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
1.1 OBJETIVOS	02
1.1.1 Objetivo Geral	02
1.1.2 Objetivos Específicos	02
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	03
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1 METAIS PESADOS.....	04
2.1.1 Cádmio	07
2.1.2 Chumbo.....	10
2.2 LEGISLAÇÃO E PADRÕES DE LANÇAMENTOS EM CORPOS DE ÁGUA RECEPTORES.....	13
2.3 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES METÁLICOS	16
2.4 ADSORÇÃO	20
2.4.1 Material Adsorvente	24
2.4.2 Tipos de Adsorção	25
2.4.3 Cinética de Adsorção.....	26
2.4.3.1 Modelos Cinéticos	27
2.4.3.1.1 Pseudoprimeira Ordem	28
2.4.3.1.2 Pseudosegunda Ordem.....	29
2.4.3.2 Modelo de Difusão Intrapartícula.....	29

2.4.4 Isoterma de adsorção	30
2.4.4.1 Modelos Monocomponentes	34
2.4.4.1.1 Isoterma de Langmuir.....	34
2.4.4.1.2 Isoterma de Freundlich.....	36
2.4.4.1.3 Isoterma de Temkin.....	36
2.4.4.1.4 Isoterma de Sips	37
2.4.4.1.5 Isoterma de Toth	38
2.4.4.1.6 Isoterma de Radke-Praunsnitz.....	38
2.4.4.1.7 Isoterma de Redlich–Peterson	39
2.4.4.1.8 Isoterma BET	39
2.4.4.2 Modelos Multicomponentes.....	40
2.5 BIOSSORÇÃO	40
2.5.1 Mecanismo de Biossorção	42
2.5.2 Diferentes Tipos de Biomassa Utilizada na Biossorção	44
2.5.2.1 Algas	45
2.5.2.2 Fungos e Leveduras.....	45
2.5.2.3 Resíduos Biológicos	46
2.5.2.4 Bactérias	47
2.5.3 Aplicação de Biossorbentes na Remoção de Contaminantes	47
2.6 SOJA.....	60
2.6.1 Breve Histórico do Cultivo de Soja no Brasil	61
2.6.2 Casca de Soja como Subproduto da Produção de Óleo de Soja	62
3 MATERIAIS E MÉTODOS	66
3.1 MATERIAIS	66
3.1.1 Preparo dos Biossorbentes	66
3.1.1.1 Casca de Soja.....	66
3.1.1.2 Fibra de Pseudocaule de Bananeira	67

3.1.1.3 Carvão Ativado de Osso.....	67
3.1.1.4 <i>Salvinia sp.</i>	68
3.1.2 Preparo das Soluções Sintéticas dos Íons Metálicos.....	68
3.1.3 Análises no Espectrofotômetro de Absorção Atômica.....	68
3.2 MÉTODOS.....	69
3.2.1 Testes Preliminares.....	69
3.2.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero do Adsorvente.....	70
3.2.1.2 Diagrama de Especiação.....	70
3.2.1.3 Tratamentos na Biomassa.....	71
3.2.1.4 Teste do pH Inicial da Solução.....	71
3.2.1.5 Teste da Temperatura de Biossorção.....	72
3.2.1.6 Teste da Granulometria do Biossorvente.....	73
3.2.1.7 Teste da Velocidade de Rotação Durante a Biossorção.....	73
3.2.1.8 Teste dos Adsorventes.....	74
3.2.2 Teste Cinético Monocomponente.....	74
3.2.3 Teste de Equilíbrio.....	75
3.2.3.1 Sistema Monocomponente.....	75
3.2.3.2 Sistema Multicomponente.....	75
3.2.4 Estimação de Parâmetros pelo Método de Enxame de Partículas – PSO.....	76
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	78
4.1 TESTES PRELIMINARES.....	78
4.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero do Adsorvente.....	78
4.1.2 Diagrama de Especiação.....	79
4.1.3 Tratamentos na Biomassa.....	80
4.1.4 Teste do pH Inicial da Solução.....	82
4.1.5 Teste da Temperatura de Biossorção.....	84
4.1.6 Teste da Granulometria do Biossorvente.....	85

4.1.7 Teste da Velocidade de Rotação Durante a Biossorção	86
4.1.8 Teste dos Adsorventes	87
4.2 TESTE CINÉTICO MONOCOMPONENTE	88
4.3 TESTE DE EQUILÍBRIO	93
4.3.1 Sistema Monocomponente	93
4.3.2 Sistema Multicomponente	100
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	104
5.1 CONCLUSÕES	104
5.2 SUGESTÕES	105
6 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	106

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Célula Eletroquímica. Direção dos cátions na solução eletrolítica com aplicação de um potencial.....	18
Figura 2.2 Módulo de seção tubular de uma operação de osmose inversa	19
Figura 2.3 Quatro etapas do processo de adsorção.....	22
Figura 2.4 Algumas formas típicas de isotermas.....	31
Figura 2.5 Classificação BDDT	31
Figura 2.6 Isotermas de Giles.....	32
Figura 2.7 Esquema simplificado da produção de óleo bruto e de farelo de soja.....	63
Figura 2.8 Casca de soja.....	64
Figura 3.1 Esquema simplificado das etapas de preparo da casca de soja.....	67
Figura 3.2 Curva Padrão do Cádmio e Chumbo.....	79
Figura 4.1 Ponto de carga zero do adsorvente.....	78
Figura 4.2 Diagrama de especiação (a) sistema 1 e (b) sistema 2.....	79
Figura 4.3 Diagrama de especiação do sistema 3 (binário) para o (a) cádmio e (b) chumbo	79
Figura 4.4 Teste dos adsorventes para solução do íon (a) cádmio (b) chumbo (pH 4, temperatura de adsorção: 30 °C, velocidade orbital: 100 rpm)	87
Figura 4.5 Dados cinéticos da remoção de cádmio pela casca de soja <i>in natura</i> (pH 4, temperatura da solução: 30 °C, velocidade orbital: 100 rpm).....	91
Figura 4.6 Dados cinéticos da remoção de chumbo pela casca de soja <i>in natura</i> (pH 4, temperatura da solução: 30 °C, velocidade orbital: 100 rpm).....	91
Figura 4.7 Capacidade de sorção do íon cádmio pela casca de soja <i>in natura</i> versus raiz quadrada do tempo	92
Figura 4.8 Capacidade de sorção do íon chumbo pela casca de soja <i>in natura</i> versus raiz quadrada do tempo	92
Figura 4.9 Dados de equilíbrio do cádmio e ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET para Cd (II) pela casca de soja (a) pH 3 (b) pH 4, e (c) pH 5	98
Figura 4.10 Dados de equilíbrio do chumbo e ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para Pb (II) pela casca de soja (a) pH 3 (b) pH 4.....	99

Figura 4.11 Superfície de sorção da isoterma de Langmuir ajustada aos dados de equilíbrio do cádmio no sistema binário (a) 100% Cd (II) – 0% Pb (II) (b) 75% Cd (II) – 25% Pb (II) (c) 50% Cd (II) – 50% Pb (II) (d) 25% Cd (II) – 75% Pb (II) (e) 0% Cd (II) – 100% Pb (II) para casca de soja em pH 4, 180 min e 30°C..... 101

Figura 4.12 Superfície de sorção da isoterma de Langmuir ajustada aos dados de equilíbrio do chumbo no sistema binário (a) 0% Cd (II) – 100% Pb (II) (b) 25% Cd (II) – 75% Pb (II) (c) 50% Cd (II) – 50% Pb (II) (d) 75% Cd (II) – 25% Pb (II) (e) 100% Cd(II) – 0% Pb(II), para casca de soja em pH 4, 180 min e 30°C 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes	06
Tabela 2.2 Propriedades Químicas do Cádmio	08
Tabela 2.3 Concentrações de cádmio em águas residuais	09
Tabela 2.4 Propriedades Químicas do Chumbo	11
Tabela 2.5 Concentração de Pb (II) em águas residuais	12
Tabela 2.6 Padrões de lançamento de efluentes conforme a Res. 430/2011	15
Tabela 2.7 Métodos convencionais para remoção de metais de soluções aquosas e principais vantagens e desvantagens	17
Tabela 2.8 Principais diferenças entre a fisiossorção e a quimiossorção	25
Tabela 2.9 Parâmetros ajustáveis das isotermas monocomponente e multicomponentes	34
Tabela 2.10 Resumo dos trabalhos de biossorção referenciados	48
Tabela 2.11 Composição média da soja em grãos	63
Tabela 3.1 Especificações do carvão ativado de osso fornecido pelo fabricante Bonechar – Carvão Ativado do Brasil.....	67
Tabela 3.2 Valores dos parâmetros da curva padrão do cádmio e chumbo	69
Tabela 3.3 Concentração inicial das soluções sintéticas de cádmio e chumbo	72
Tabela 3.4 Teste do equilíbrio de sorção em sistema binário	76
Tabela 4.1 Porcentagem de remoção do cádmio e chumbo pelas biomassas testadas (pH 4, temperatura de adsorção: 30 °C, velocidade orbital: 100 rpm)	81
Tabela 4.2 Porcentagem de remoção do íon cádmio e chumbo pela casca de soja <i>in natura</i> em função do pH (temperatura de adsorção: 30 °C, velocidade orbital: 100 rpm)	83
Tabela 4.3 Porcentagem de remoção do íon cádmio e chumbo pela casca de soja <i>in natura</i> em diferentes temperaturas de biossorção (pH 4, velocid. orbital: 100 rpm) .	84
Tabela 4.4 Influência do tamanho das partículas do biossorvente na remoção de cádmio e chumbo (temperatura de adsorção: 30 °C, pH 4 e velocidade orbital: 100 rpm).....	85

Tabela 4.5 Teste da velocidade de rotação para adsorção do íon cádmio e chumbo (temperatura de adsorção: 30°C, pH 4)	86
Tabela 4.6 Dados cinéticos da bioadsorção do íon cádmio pela casca de soja <i>in natura</i> . (pH 4, Temperatura de adsorção: 30°C, velocidade orbital: 100 rpm)	88
Tabela 4.7 Dados cinéticos da bioadsorção do íon chumbo pela casca de soja <i>in natura</i> (pH 4, Temperatura de adsorção: 30°C, velocidade orbital: 100 rpm)	89
Tabela 4.8 Parâmetros dos modelos cinéticos do cádmio e chumbo	90
Tabela 4.9 Taxa de adsorção para os íons cádmio e chumbo	93
Tabela 4.10 Parâmetros das isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio da bioadsorção do cádmio	94
Tabela 4.11 Parâmetros das isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio da bioadsorção do chumbo	95
Tabela 4.12 Parâmetros do ajuste da isoterma de Langmuir estendida modificada e indicadores de qualidade do ajuste	101

NOMENCLATURAS

a_{RP} : parâmetro de Redlich-Peterson (L.mequiv⁻¹)

B : constante relacionada com a energia de adsorção

β : parâmetro de Redlich-Peterson (adimensional)

b : constante de afinidade de Langmuir (L.mequiv⁻¹);

b_i^L : constante de afinidade do componente i de Langmuir (L.mequiv⁻¹)

b_{radke} : constante da isoterma de Radke-Praunsnitz (L.mequiv⁻¹);

b_T : relacionada com o calor de adsorção (kJ/mol),

b_{toth} : parâmetro de Toth (L.mequiv⁻¹);

C : constante relacionada com a resistência a difusão (mequiv.g⁻¹)

C_{eq} : concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mequiv.L⁻¹)

$C_{eq\ i}$: concentração de equilíbrio para o componente i (mequiv.L⁻¹)

C_s : concentração de saturação do soluto (mequiv.L⁻¹);

k_{id} : constante da difusão Intrapartícula (mequiv.g⁻¹.min^{-0,5})

k_{pl} : constante da taxa pseudoprimeira ordem para o modelo cinético (min⁻¹)

k_{ps} : coeficiente da taxa de segunda ordem (g.mequiv⁻¹.min⁻¹)

k_T : constante de ligação de equilíbrio (L.g⁻¹)

k_F : constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção (L.g⁻¹)

k_{RP} : parâmetro de Redlich-Peterson (L.g⁻¹)

k_s : constante de Sips relacionada com a constante de afinidade (L.mequiv⁻¹)

n_F é o expoente de Freundlich (adimensional)

n_i^L : parâmetro de correção da espécie i (adimensional)

n_{radke} : constante da isoterma de Radke-Praunsnitz (adimensional)

n_s : expoente de Sips relacionada a heterogeneidade (adimensional)

n_T : constante de Toth específica para o par de adsorbato-adsorvente (adimensional)

q_{eq} : capacidade de adsorção no equilíbrio (mequiv.g⁻¹)

$q_{eq\ i}$: capacidade de sorção de equilíbrio do componente i (mequiv.g⁻¹)

q_{max} : capacidade máxima de adsorção do material (mequiv.g⁻¹) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente.

$q_{max\ i}$: capacidade máxima de adsorção do componente i (mequiv.g⁻¹)

q_t : capacidade de adsorção no tempo t (mequiv.g⁻¹)

R é a constante dos gases (8,314.10⁻³ kJ.K⁻¹.mol⁻¹)

T é a temperatura absoluta (K)

t : tempo (min)

COLOMBO, Andréia. **Biossorção dos Íons Cádmio e Chumbo pela Casca de Soja**. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE/Campus Toledo, 2013.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial da casca de soja no processo de biossorção, em sistema fechado batelada, das espécies metálicas cádmio (II) e chumbo (II) em soluções monocomponente e bicomponente. Foram realizados testes preliminares para verificar o efeito do tratamento no biossorvente, pH da solução, temperatura de sorção, granulometria do biossorvente e velocidade de agitação, na remoção dos íons metálicos. As melhores condições obtidas nos testes preliminares foram utilizadas nos testes cinéticos e de equilíbrio, monocomponente e bicomponente. Para os testes preliminares e cinéticos foram colocados, em frasco erlenmeyer de 125 mL, 300 mg de casca de soja em contato com 50 mL de solução com concentração de aproximadamente 4 mequiv.L⁻¹ do íon metálico (cádmio ou chumbo). Para os testes de equilíbrio foram colocados, em frasco erlenmeyer de 125 mL, 50 a 1000 mg de biomassa com 50 mL de solução. No teste de equilíbrio monocomponente, a concentração inicial da solução foi em torno de 4 mequiv.L⁻¹ do íon metálico (cádmio ou chumbo), e no bicomponente, as seguintes combinações de concentrações de cádmio e chumbo foram utilizadas: 4 - 4 mequiv L⁻¹, 1 - 3 mequiv L⁻¹; e 3 - 1 mequiv L⁻¹. Todas as amostras foram mantidas com temperatura e agitação controladas por período pré-determinado. Em seguida, foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação a concentração dos íons inicialmente presentes na solução por espectrofotometria de absorção atômica. Todos os testes foram realizados em duplicata. Os resultados dos testes preliminares mostraram que as melhores condições para biossorção dos íons cádmio e chumbo foram casca de soja sem tratamento (*in natura*), pH 4, temperatura de adsorção de 30°C, mistura granulométrica do biossorvente e velocidade de agitação 100 rpm. Nos testes cinéticos o tempo de equilíbrio foi de 120 min para o cádmio, com taxa de remoção de 55%, e de 180 min para o chumbo, com uma taxa de remoção de 64%. O modelo cinético de pseudosegunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais para ambos os íons metálicos. Aos dados de equilíbrio, o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir cujos parâmetros q_{max} e b para os íons de Cd (pH 5) e Pb (pH 4) foram: $0,50910 \pm 0,0054$ mequiv.g⁻¹ e $1,16236 \pm 0,03242$ L.mequiv⁻¹ e $0,65773 \pm 0,02181$ mequiv.g⁻¹ e $0,74735 \pm 0,09479$ L.mequiv⁻¹. Os dados de equilíbrio, bicomponente, foram representados graficamente por meio da superfície de adsorção e modelados pelo modelo de Langmuir estendido modificado, obtendo-se bom ajuste. Os resultados mostraram que a máxima capacidade de cada espécie metálica é um parâmetro dependente de outra espécie da mistura, enquanto que a capacidade de adsorção total assume um valor constante. Além disso, a presença de outro metal em solução afetou a forma da curva da isoterma. Assim, pelos resultados obtidos pode-se afirmar que a casca de soja possui grande potencial para o tratamento de efluentes contendo cádmio e chumbo.

Palavras-chave: biossorção, cádmio, chumbo, casca de soja

ABSTRACT

In this study the soybean hulls sorption potential in Cd^{2+} and Pb^{2+} in mono and binary component systems has been investigated at batch mode. In order to evaluate the effect of untreated and treated soybean hulls biomass, metal-bearing solution pH, sorption temperature, particle grain size, and agitation velocity on the improvement of the adsorption capacity of Cd^{2+} and Pb^{2+} cations, a series of adsorption preliminary tests, in duplicates, were performed. Regarding better sorption conditions, kinetic and equilibrium sorption experiments at batch mode were carried out for both mono and binary component systems. For preliminary and kinetic sorption experiments a series of 125 mL Erlenmeyer-type flask containing 300 mg dried soybean hulls in contact with 50 mL metal-bearing solutions at a 4 mequiv. L^{-1} concentration of Cd^{2+} and Pb^{2+} cations under controlled temperature and agitation velocity in a shaker. Regarding the equilibrium contact time, other sorption experiments, in duplicate, consisting of a series of mixture of 50 mL metal-bearing solutions and 50-1000 mg dried soybean hulls biomass were also performed under controlled temperature and agitation velocity in a shaker. In single component systems, a cation concentration of 4 mequiv. L^{-1} was tested, while in binary component systems three concentration combination in Cd^{2+} - Pb^{2+} -bearing solutions were tested. After each sorption experiment, biosorbent was separated from metal solution by a 0.45 μm pore size membrane filtration system, performing then the determination of Cd and Pb concentrations in diluted liquid samples by flame atomic absorption spectrometry. Sorption tests regarding untreated soybean hulls biomass, pH 5 for Cd^{2+} and pH 4 for Pb^{2+} , 30°C sorption temperature, a mixture of different particle grain sizes, and 100 rpm agitation velocity have showed the best results on the biosorbent performance to sequester Cd^{2+} and Pb^{2+} cations from metal-bearing solutions. The kinetic test data have shown that the equilibrium was achieved at contact times of 120 and 180 min for Cd^{2+} and Pb^{2+} , respectively. Meanwhile, 55 and 64% concentration reductions for Cd^{2+} and Pb^{2+} , respectively, were also achieved. Furthermore, the pseudo-second order kinetic model has fitted better the sorption kinetic data for both tested divalent cations. The equilibrium sorption data for mono-component systems have been well fitted by the Langmuir isotherm model, with maximum sorption capacity (q_{max}) of 0.5091 ± 0.0054 mequiv. g^{-1} and 0.6577 ± 0.0218 mequiv. g^{-1} for Cd^{2+} and Pb^{2+} , respectively. Bicomponent equilibrium data were graphically represented by a 3D adsorption surface and modeled by a modified extended-to-multicomponent Langmuir-type isotherm, obtaining good fits. The results indicates that each component maximum capacity depends on the other species at the solution, inasmuch total adsorption capacity remains constant. Besides, a second component at the solution influences the isotherm curve shape. Thus, based on sorption results, untreated soybean hulls biomass is an alternative low-cost biosorbent to be applied in treatment systems of industrial effluents containing high concentration of Cd^{2+} and Pb^{2+} cations.

Keyword: biosorption, Cd^{2+} and Pb^{2+} cations, soybean hulls

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A água é essencial para a conservação da vida e do meio ambiente. Com o crescimento da população mundial e aceleração do desenvolvimento industrial tem-se observado um aumento dos níveis de poluição hídrica, principalmente, devido a poluentes de origem orgânica e inorgânica, que podem alterar as características físicas (turbidez, cor, temperatura, viscosidade, tensão superficial), químicas (demanda química de oxigênio, pH, acidez, alcalinidade, oxigênio dissolvido, nível de toxicidade, nutrientes) ou biológicas da água.

Entre os vários contaminantes, os metais pesados recebem especial atenção, já que não são degradáveis no meio ambiente e podem ser nocivos para uma variedade de espécies vivas (SARI e TUZEN, 2009). Indústrias de mineração, metalurgia, eletro galvanoplastia, couro, curtume, de energia, pigmentos e de baterias, são consideradas as principais fontes (MACHADO, 2010).

Com o intuito de controlar as alterações na qualidade da água devido a presença destes íons, legislações mais rigorosas quanto ao descarte de resíduos industriais estão sendo implementadas. As legislações impõem limites toleráveis para a poluição, uma vez que níveis de poluição zero são impraticáveis economicamente e tecnologicamente (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

A fim de atender a legislação vigente, numerosas técnicas de tratamento de águas residuárias têm sido avaliadas pela indústria, objetivando tanto a purificação da água quanto a recuperação dos próprios metais pesados. Precipitação química, filtração, oxidação e redução química, tratamento eletroquímico, osmose reversa, troca iônica, evaporação e adsorção são alguns dos métodos aplicados (FU e WANG, 2011; PINO, 2005). No entanto, quando a maioria dessas metodologias são aplicadas em baixas concentrações de metais, podem ter custos elevados, baixa eficiência de remoção, baixa seletividade, podem requerer alta energia ou gerarem lodo (PIETROBELLI *et al.*, 2009).

Nos últimos anos o processo de adsorção tem se destacado como uma técnica de grande potencial na remoção de metais pesados (OZACAR *et al.*, 2008), pois é simples e eficaz (AHMARUZZAMAN, 2011). Entretanto, o custo elevado dos materiais adsorventes encontrados comercialmente (resinas de troca iônica, resinas quelantes e carvão ativado) limita o seu emprego, e incentivam as pesquisas em

busca de materiais alternativos de baixo custo e eficientes (AHMARUZZAMAN, 2011). Resíduos industriais são adsorventes potenciais, uma vez que, além de estarem disponíveis em grande quantidade, exigem pouco processamento para aumentar sua capacidade de sorção (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial da casca de soja no processo de biossorção em sistema fechado batelada das espécies metálicas cádmio (II) e chumbo (II) em soluções monocomponente e bicomponente.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Determinar o ponto de carga zero do adsorvente
- Realizar diagramas de especiação para identificação do pH que se inicia a formação dos hidróxidos de cádmio e chumbo
- Verificar o efeito do tratamento no biossorvente, pH inicial da solução, temperatura de sorção, granulometria do biossorvente e velocidade de agitação, na remoção dos íons cádmio e chumbo
- Avaliar a remoção dos íons cádmio e chumbo, em sistema fechado batelada, pelos adsorventes carvão de osso, fibra de pseudocaule de bananeira e *Salvinia sp.* nas melhores condições experimentais da casca de soja.
- Determinar a cinética de sorção dos íons metálicos em sistema monocomponente
- Obter dados de equilíbrio monocomponente, por meio da variação da massa do adsorvente, em pHs selecionados
- Obter dados de equilíbrio bicomponente, por meio da variação da massa do adsorvente, nas seguintes combinações de concentrações de cádmio e chumbo: 4 – 4 mequiv L⁻¹, 1 – 3 mequiv L⁻¹ e , 3 – 1 mequiv L⁻¹.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Dentro deste contexto, o presente trabalho é dividido em cinco (5) capítulos.

O capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica, na qual são abordados temas como metais pesados, métodos de tratamento de efluentes metálicos, norma regulamentadora do descarte de efluentes, modelos cinéticos e de isotermas, e conceitos de adsorção e de biossorção.

O capítulo 3, denominado materiais e métodos, apresenta as etapas que foram utilizadas neste trabalho para o estudo da remoção do Cd (II) e Pb (II) pela casca de soja.

O capítulo 4 apresenta os resultados dos testes preliminares realizados para verificar o efeito do tratamento no biossorvente, pH, temperatura de sorção, granulometria do biossorvente e velocidade de agitação na remoção dos íons metálicos. Além disso, também são apresentados a cinética e isoterma da sorção (monocomponente e bicomponente).

Finalmente, o capítulo 5 apresenta as principais conclusões e sugestões sobre o tema desenvolvido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 METAIS PESADOS

Ao longo das duas últimas décadas, o termo “metal pesado” tem sido amplamente utilizado (DUFFUS, 2002), referenciando-se a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais de transição, semimetais, lantanídeos e actinídeos. O termo foi registrado pela primeira vez em 1936, no livro de química inorgânica escrito pelo Dinamarquês Niels Bjerrum, que classificou como “metais pesados” aqueles elementos que possuíam densidade acima de 7 g cm^{-3} (OLIVEIRA, 2011).

As normas legais muitas vezes especificam listas de metais pesados, que diferem de um conjunto de regras para outro (DUFFUS, 2002). Segundo Duffus (2002), o metal pesado pode ser classificado de acordo com a densidade (gravidade específica), peso atômico (massa atômica relativa), número atômico e/ou classificação baseada em outra propriedade química. Bhat e Khan (2011), por exemplo, cita que alguns autores consideram metais pesados compostos na faixa de densidade de 3,5 a $6,0 \text{ g cm}^{-3}$. Já Srivastava e Majumder (2008) consideram metal pesado os elementos com peso atômico entre 63,5 e 200,6 e gravidade específica maior que 5,0. Na Engenharia, ligas de alta densidade estão inclusas no termo metal pesado.

Há a tendência, não baseada em fatos, de assumir que todos os denominados “metais pesados” sejam altamente tóxicos ou que apresentam propriedades ecotóxicas (DUFFUS, 2002). Contudo, essa designação apresenta restrições, pois alguns desses metais são considerados essenciais para os organismos. Um elemento é dito essencial quando há redução na função fisiológica com a redução da exposição abaixo de determinado limite ou quando o elemento é parte integrante de uma estrutura orgânica que desempenha uma função vital no organismo. Os elementos não essenciais, por sua vez, não possuem função biológica definida.

Elementos traços como o boro (B) (para plantas); cobalto (Co) e selênio (Se) (para animais); ou cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn) (plantas e animais) são micronutrientes essenciais, ou seja, precisam ser consumidos em quantidade adequada para manterem as funções

fisiológicas normais ao sistema biológico. Entretanto, podem ser tóxicos em concentrações acima do limiar máximo de exposição ou quando ingeridos por um longo período de tempo (BHAT e KHAN, 2011). Os metais não essenciais, por sua vez, são tóxicos em qualquer proporção, mesmo em níveis de traço. Fazem parte deste grupo o mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e arsênio (As).

Os metais pesados podem surgir a partir de processos naturais ou ocorrência natural de depósitos, e de atividades antropogênicas (MACHADO, 2010). Eles ocorrem naturalmente como elementos de muitas camadas da crosta terrestre, mas usualmente não existem em uma forma que possa ser realmente usada pelos organismos. A desagregação química e física de rochas ígneas e solos libertam regularmente metais pesados para os sedimentos, ar, águas subterrâneas e águas superficiais. Outras contribuições incluem a decomposição de detritos de plantas e animais, precipitação ou deposição atmosférica de partículas da atividade vulcânica, erosão provocada pelo vento, fumos dos fogos florestais, transpiração das plantas, e brisas oceânicas (MARTINS, 2004).

A principal fonte de contaminação por metais pesados é, entretanto, o resultado de atividades antropogênicas (MARTINS, 2004). O rápido desenvolvimento da indústria e o crescimento demográfico, agregados à ocupação desordenada e ao uso inadequado da água e do solo, são os fatores que trouxeram um aumento da emissão de metais em relação aos níveis normais de formação.

Os diferentes tipos de metais pesados frequentemente estão associados a efluentes, especialmente do setor de manufatura primária (VENEU, 2010), tais como exploração e processamento de minérios, couro e curtume, produção de energia, manufatura de tintas e têxteis (MACHADO, 2010). A Tabela 2.1 apresenta os setores industriais com maior descarga de íons de metais pesados e quais os metais encontrados no efluente destas indústrias.

Tabela 2.1 Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes

Indústria	Metal
Mineração e metalúrgica	Fe, Zn, Cu, Pb, Cd, Al, Mn, Ni e As
Eletro galvanoplastia	Cd, Cr, Cu, Au, Ni, Pt, Ag, Co, Sn
Couro e curtume	Cr, Al
Produção de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Pigmento de indústrias transformadoras	Pb, Cd
Produção de baterias	Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Cr

Adaptado de Machado (2010)

Diferentemente dos contaminantes orgânicos, os metais pesados não são biodegradáveis. Portanto, não podem ser destruídos e tendem a se concentrarem nas cadeias alimentares por meio da bioacumulação (VENEU, 2010), a qual varia qualitativamente e quantitativamente e de espécie para espécie (BHAT e KHAN, 2011). Os peixes e animais da cadeia alimentar contaminados podem, posteriormente, serem consumidos pelo homem.

A identificação e quantificação dos íons (espeiação iônica) é um fator-chave na solubilidade, recalcitrância e correspondente bioacumulação de metais pesado e seus compostos em ambientes naturais. A maior parte dos metais pesados está presente no ambiente como cátions, embora alguns semimetais podem ocorrer como oxi-ânions (BHAT e KHAN, 2011).

A toxicidade, mobilidade e biodisponibilidade dos metais pesados em ambientes de vida podem ser determinadas pela forma química ou de valência. Enquanto muitos metais pesado são altamente tóxicas em uma forma química, podem ser essenciais em outra. É cada vez mais reconhecido, além disso, que a toxicidade varia substancialmente em relação à interação entre as espécies químicas presentes (BHAT e KHAN, 2011).

A toxicidade de uma dada concentração de um metal pesado não só depende da sua espeiação, mas também de atributos físicos e químicos do ambiente envolvente à adsorção, complexação, capacidade de troca catiônica e da afinidade biológica. Assim, a toxicidade dos metais pesados é uma função da interação complexa e de sincronização entre as características químicas do elemento e do seu grupo de compostos na presença de propriedades biológicas do organismo em risco, impulsionados por variáveis ambientais adequadas (BHAT e KHAN, 2011).

Em organismos vivos, os metais pesados exercem sua toxicidade reagindo com átomos doadores de enxofre e proteínas, resultando comumente em enzimas desativadas, substituindo elementos essenciais como cálcio e magnésio, desestabilizando a estrutura das biomoléculas (AMORIM, 2000; VENEU, 2010). No caso dos ácidos nucleicos, a combinação certa de reações pode induzir a uma replicação defeituosa, resultando em efeitos mutagênicos que produzem desordens genéticas hereditárias e câncer. A natureza química de muitos metais e espécies metálicas podem levar a embriotoxicidade e a malformações congênitas (AMORIM, 2000).

Os tópicos a seguir discorrem sobre os metais cádmio e chumbo, os quais são objeto de estudo neste trabalho.

2.1.1 Cádmio

O metal pesado cádmio foi descoberto como uma impureza do carbonato de zinco em 1817 por Fredrich Stromeyer, professor de metalurgia em Goettingen, na Alemanha. Strohmeyer fazia experiências com carbonato de zinco impuro quando descobriu que o aquecimento deste composto alterava sua cor, o que não ocorria com a calamina pura. Após estudo aprofundado, concluiu que o responsável pela alteração da cor do material era o óxido de um elemento até então desconhecido. Pelo processo de precipitação com sulfureto de hidrogênio separou o óxido, e seguidamente isolou o metal. Strohmeyer chamou cádmio a este elemento pelo fato de ter sido extraído de “cadmia”, o termo para o minério calamite, rico em carbonato de zinco (BARREIRA, 2008).

O cádmio pertence à classe II-B da tabela periódica, com número atômico de 48 e é um dos elementos de transição. Na crosta terrestre sua concentração é baixa, variando entre 0,15 e 0,20 mg.kg⁻¹ (PALLU, 2006), e se encontra associado geralmente ao zinco, como a esfarelita (ZnS), na qual se encontra na proporção de 0,1 a 0,5 %. Ocorre também na forma de sulfeto (CdS), formando a greenockita, minério sem importância comercial.

As propriedades químicas do cádmio estão expostas na Tabela 2.2 (LENNTECH, 2012):

Tabela 2.2 Propriedades Químicas do Cádmi

Propriedade Química	Valor da Propriedade Química
Número atômico	48
Massa atômica (g.mol ⁻¹)	112,4
Eletronegatividade de acordo com Pauling	1,7
Densidade à 20 °C (g cm ⁻³)	8,7
Ponto de fusão (°C)	321
Ponto de ebulição (°C)	767
Raio de Van der Waals (nm)	0,154
Raio iônico (nm)	0,097 (+2)
Configuração eletrônica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Energia para primeira ionização (kJ.mol ⁻¹)	866

A configuração eletrônica, [Kr].4d¹⁰.5s², mostra que possui dois elétrons de valência, localizados em orbitais “s” que facilmente deixam o átomo para formar um íon positivo, Cd²⁺. O cádmio em solução aquosa com pH inferior a 7 coexiste predominantemente o íon Cd²⁺ hidratado, enquanto que para valores acima de 7 coexistem os hidróxidos que vão ganhando significado crescente (MARTINS, 2004).

Cerca de 25.000 toneladas por ano de cádmio são liberadas no meio ambiente. Em torno de 50% desse cádmio é lançado em rios por meio de intemperismo das rochas e uma parcela é liberada no ar por meio de incêndios florestais e vulcões. O restante do cádmio é oriundo de atividades industriais, como subproduto e rejeitos industriais (LENNTECH, 2012).

De acordo com Vilar (2006), diversas fontes industriais contribuem para a contaminação do ambiente com cádmio: revestimento de ligas metálicas, pigmentos (sobretudo o vermelho e o amarelo), estabilizadores, produção de PVC, fertilizantes fosfatados, baterias, revestimentos eletrolíticos de metais, acabamentos de peças, produção de pedra-pomes e de plásticos, vidros e decapagens. Na Tabela 2.3 apresentam-se concentrações de cádmio nos efluentes resultantes de processos industriais. Destacam-se as águas de recirculação e banhos do processo de galvanização e também os efluentes ácidos da drenagem de minas.

Tabela 2.3 Concentrações de cádmio em águas residuais

Processo Industrial	Concentração de Cd (II) (mg.l⁻¹)
Galvanização (águas de lavagem)	
• Indústria automóvel	14 - 22
• Grandes instalações	15 - 50
• Lavagem total	158
• Águas de recirculação	1000 - 3330
Banhos de galvanização	2000 - 5000
Produção de metais não-ferrosos	
• Fundição de cobre	0,09 - 1,08
• Fundição e refinação de chumbo	0,08 - 1,2
• Fundição e refinação de zinco	0,02 - 33,0
• Fundição de cobre e zinco	15
Produção de tintas	0,0 - 0,81
Produção de borracha	0,0 - 0,72
Esmaltagem	0,0 - 9,6
Águas de drenagem de minas	400 - 1000

Adaptado de Vilar (2006).

Os resíduos de cádmio e de seus compostos no ambiente são de particular preocupação em função da toxicidade para seres humanos, animais e plantas (PAGE e BINGHAM, 1973). Dentre os metais tóxicos como chumbo, cobre, mercúrio, níquel e zinco, o cádmio é referido como sendo um dos mais tóxicos, podendo ser encontrado em ambientes aquáticos e terrestres.

Segundo Pallu (2006), este metal obteve a sétima colocação na classificação da lista de “substâncias perigosas” da CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act), da ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) e também na EPA (Environmental Protection Agency). As substâncias são classificadas de acordo com sua toxicidade, potencial de risco à saúde e risco de associação a outros organismos vivos.

As plantas constituem-se o principal ponto de entrada do cádmio na cadeia alimentar. Em contraste com outros metais pesados tóxicos, o cádmio no solo é mais facilmente absorvido pelas raízes das plantas, sendo este fenômeno mais pronunciado em solos ácidos. Acredita-se que, similarmente a outros metais

pesados, o cádmio entra nas células vegetais por meio de transportadores de cátions (GUIMARÃES *et al.*, 2008).

A toxicidade deste elemento afeta o crescimento da planta, reduz a taxa de fotossíntese, provoca alterações nas atividades enzimáticas e metabólicas. Essa diminuição da atividade enzimática pode ser devida à alta afinidade do cádmio por grupos cisteína (SH) de proteínas, aos quais se ligam a ela inibindo a atividade das enzimas, ou alterando a síntese de aminoácidos (DEL RIO, 2004).

Com o consumo de grãos, tubérculos, raízes, folhas e/ou frutos destas plantas contaminadas, o cádmio acumula-se no corpo humano e persiste por um período de meia vida de aproximadamente dez anos (DEL RIO, 2004). Segundo Bernard (2008), as quantidades de cádmio ingeridas diariamente com alimentos na maioria dos países estão na faixa de 10 a 20 μg por dia.

A contaminação humana pode ocorrer também devido à exposição prolongada na indústria e mineração - trabalhadores de indústria e mineração estão sujeitos a inalar o cádmio ou retê-lo em contato com a pele (PALLU, 2006). Nestas condições, estima-se que entre 10 e 50% do cádmio é absorvido, dependendo do tamanho de partícula e a solubilidade de compostos de cádmio (BERNARD, 2008).

A acumulação do cádmio, no organismo humano se dá, principalmente, no fígado e nos rins, concentrando-se também na urina e no sangue (JÄRUP e ÅKESSON, 2009). Prolongadas exposições levam a disfunções renais, desmineralização dos ossos, enfisemas pulmonares, gastroenterite, supressão da função testicular, hipersensibilidade a doenças cardíacas, destruição de eritrócitos, câncer, hipertensão, ruptura de sistemas enzimáticos complexos, além de outras doenças (PALLU, 2006).

Outra fonte de contaminação é por meio do cigarro de nicotina (PALLU, 2006). A carga corporal de cádmio no organismo de indivíduos fumantes é o dobro da dos não fumantes, oscilando a média diária de exposição ao cádmio entre 2 e 4 μg (correspondente a 20 cigarros por dia) (VILAR, 2006).

2.1.2 Chumbo

O chumbo foi mencionado no "Livro do Exodus". A peça mais antiga de chumbo descoberta pelos arqueólogos data de 3800 a.C. e, está guardada no

Museu Britânico. Por volta de 3000 a.C. há evidências que os Chineses já produziam este metal. Há indícios, também, que os fenícios exploravam o chumbo em 2000 a.C. Encanamentos de chumbo com as insígnias de imperadores romanos, de 300 a.C, ainda estão em serviço. Os alquimistas achavam que o chumbo era o mais velho dos metais e associavam este metal ao planeta Saturno. A partir de 700 d.C. os alemães iniciaram a exploração deste metal, juntamente com a da prata, nas minas existentes nas montanhas de Hartz, no vale do Reno e na Boêmia a partir do século XIII. Na Grã-Bretanha, a partir do século XVII, principalmente nas regiões de Derbyshire e Gales as indústrias de fundições deste metal prosperaram (SERRA, 2008).

O chumbo é um elemento metálico pertencente ao grupo IV A da tabela periódica com número atômico 82 e massa atômica relativa de 207,2, densidade de 11,34 g/cm³ e valência 2+ e 4+. Ocorre em uma variedade de depósitos, principalmente os que contem cobre, cádmio e zinco. O principal mineral do chumbo é a galena, sulfeto de chumbo (PbS). Outros minérios são a anglesita (PbSO₄), cerussita (PbCO₃) e piromorfita [Pb₅(PO₄)₃Cl]. A abundância média de Pb na crosta terrestre é de aproximadamente 16 mg.kg⁻¹. A Tabela 2.4 apresenta as propriedades químicas do chumbo (LENNTECH, 2012):

Tabela 2.4 Propriedades Químicas do Chumbo

Propriedade Química	Valor da Propriedade Química
Número atômico	82
Massa atômica (g.mol ⁻¹)	207,2
Eletronegatividade de acordo com Pauling	2,33
Densidade à 20 °C (g.cm ⁻³)	11,34
Ponto de fusão (°C)	327
Ponto de ebulição (°C)	1755
Raio de Van der Waals (nm)	0,154
Raio iônico (nm)	0,132 (+2); 0,084 (+4)
Configuração eletrônica	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energia para primeira ionização (kJ.mol ⁻¹)	715,4

Na indústria, o chumbo tem sido muito utilizado devido à sua resistência a ácidos, maleabilidade, estabilidade química no ar, na água ou na terra e a sua capacidade para atenuar ondas sonoras, radiações ionizantes e vibrações mecânicas. Desta forma, os compostos inorgânicos do chumbo estão presentes em

uma variedade de produtos industriais e comerciais, incluindo plásticos, baterias, tintas, inseticidas, cabos elétricos e cerâmicas. Ele também pode ser fundido para formar liga com quantidade pequena de outros componentes, como o arsênio, cobre e antimônio (UNEP, 2011). Na Tabela 2.5 são apresentadas diversas atividades industriais e a quantidade de chumbo libertada para o ambiente.

Tabela 2.5 Concentração de Pb (II) em águas residuais

Processo Industrial	Concentração de Pb(II) (mg.l⁻¹)
Produção de baterias	40,3 - 319,4
Revestimento	2 - 140
Produção de cinescópios para televisões	380 - 400
Produção de cristal	0,43 - 100
Produção de munições	6,5
Produção de tetraetil-chumbo	
• Orgânico	126,7-144,8
• Inorgânico	66,1- 84,9
Formulação de tintas	86
Produção de pigmentos	1 - 200
Fundição	29 -170
Águas de drenagem de minas pH (2,0-3,4)	1,4 - 4,6

Adaptado de Vilar (2006).

Para a saúde humana, o chumbo é um elemento tóxico não essencial que se acumula no organismo (MOREIRA e MOREIRA, 2004). A via mais fácil para a entrada deste elemento no nosso corpo é a respiratória: chumbo na forma particular oriundo de fontes antropogênica como escapamentos de automóveis e emissões industriais deslocam-se por quilômetros e penetram nos pulmões humanos, contribuindo para uma variedade de efeitos nocivos sobre a saúde. Nas emissões industriais as partículas de chumbo tem diâmetro menor que 10 micrômetros e, as decorrentes de alta temperatura de combustão, diâmetro menor que 1 micrômetro (UNEP, 2011).

A contaminação humana pode também ser oriunda de ambientes aquáticos, nos quais o chumbo pode estar presente em águas naturais em concentrações da ordem de 0,2 a 0,6 mg.L⁻¹ como resultado de lixiviação de constituintes do solo. Pode haver um aumento da concentração por contaminação com águas residuais ou por dissolução do chumbo das canalizações nos sistemas de distribuição de água

(VILAR, 2006). A exposição humana a tintas interiores à base de chumbo, em habitações antigas, ao uso de louça vidrada com chumbo, etc, também é fonte de contaminação (VILAR, 2006).

Os malefícios do chumbo são os mesmos independentemente de como o contaminante é absorvido pelo organismo (ingestão ou inalação). Este metal afeta todos os órgãos e sistemas do organismo, especialmente o (MAVROPOULOS, 1999):

- sistema nervoso central, causando, por exemplo, encefalopatias com irritabilidade, cefaléia, tremor muscular, alucinações, perda da memória e da capacidade de concentração que podem progredir até ao delírio, convulsões, paralisias e coma;
- sistema renal, causando dano reversível no túbulo proximal e uma lenta e progressiva deficiência renal.
- sistema gastrointestinal, podendo ocasionar constipação, diarreia e gastrite.
- sangue, interferindo na produção da hemoglobina.

2.2 LEGISLAÇÃO E PADRÕES DE LANÇAMENTOS EM CORPOS DE ÁGUA RECEPTORES

A persistência e os efeitos tóxicos dos metais pesados para o meio ambiente e ao homem, fazem do controle das emissões industriais contendo metais uma preocupação (FU e WANG, 2011), o qual deve ser feito diretamente na fonte poluidora, antes destes entrarem no ecossistema, movendo-se e acumulando-se nos tecidos vivos ao longo da cadeia trófica (PIETROBELLI, 2007).

A disposição de efluentes contendo espécies metálicas em corpos d'água, mesmo em pequenas concentrações, geram problemas ambientais como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos, além de se acumularem em reservatórios naturais (AMORIM, 2000). Podem ainda reduzir a capacidade de autorrecuperação do ambiente devido à ação tóxica sobre os micro-organismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica presente na água, causando a deterioração de sua qualidade.

No Brasil, a fim de regulamentar as emissões de metais pesados fez-se necessário o estabelecimento de um conjunto de normas. O objetivo foi disciplinar as relações do homem com o meio em que vive, visando a conservação da natureza e o combate à poluição na busca do desenvolvimento sustentável.

O marco na Legislação Nacional foi a criação do Código das Águas com o Decreto 24.643 de 1934 e do Decreto-lei 852 de 1938, que foi um instrumento obsoleto em alguns aspectos nos dias de hoje, mas bastante sintonizado com os interesses da época. Neste Código das Águas não houve uma grande preocupação com a água enquanto recurso natural, passível de proteção contra a poluição. No entanto, algumas normas de proteção foram incluídas (Artigos 109 e 110), considerando ilícita a conspurcação ou contaminação de águas por pessoas que não a consomem, identificando uma regra de responsabilidade civil e criminal em caso de poluição hídrica. O código definia ainda o direito de propriedade das águas pelo Estado, regulamentando o aproveitamento dos recursos hídricos e estabelecendo, como prioritário, o abastecimento público, reforçando a necessidade de manter-se a sua qualidade (SPERLING, 1998).

O Decreto Federal 50.877 de 1960 foi a primeira legislação federal específica sobre poluição das águas, o qual estabeleceu a exigência de tratamento dos resíduos líquidos, sólidos ou gasosos, domiciliares ou industriais, antes do seu lançamento às águas interiores ou litorâneas. Previu também a classificação das águas de acordo com os seus usos preponderantes, com respectivas taxas de poluição permissível, a ser estabelecida em regulamentação posterior. Definiu ainda, o termo “poluição” aplicado às águas (SPERLING, 1998).

A definição da Política Nacional do Meio Ambiente ocorreu com a criação do Sistema Nacional de Meio Ambiente – SISNAMA, e do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, sendo um passo de grande importância no processo de consolidação da política de gerenciamento dos recursos hídricos. Alguns instrumentos foram estabelecidos, tais como o estabelecimento de padrões de qualidade ambiental, o zoneamento ambiental, a avaliação de impactos ambientais e o licenciamento ambiental de atividades poluidoras. Entre as atribuições do CONAMA tem-se: baixar normas para implementação da Política Nacional do Meio Ambiente e estabelecer normas e critérios para licenciamento de atividades efetivas

ou potencialmente poluidoras, incluindo a exigência de Estudos de Impacto Ambiental – EIA, quando for o caso (SPERLING, 1998).

Atualmente, no Brasil, a Resolução nº 430 (BRASIL, 2011) é a vigente, e dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Segundo o artigo 1º, parágrafo único da Resolução nº 430 (BRASIL, 2011):

o lançamento indireto¹ de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nesta Resolução quando verificada a inexistência de legislação ou normas específicas, disposições do órgão ambiental competente, bem como diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário.

Segundo o artigo 3º da Resolução nº 430 (BRASIL, 2011):

os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente² nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

A Tabela 2.6 apresenta os padrões de lançamento de efluentes de alguns metais contidos nesta Resolução.

Tabela 2.6 Padrões de lançamento de efluentes conforme a Resolução 430/2011

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/L As
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr+6
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr+3
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg
Zinco total	5,0 mg/L Zn

Fonte: Brasil (2011).

¹ Segundo o Capítulo I, Das Definições, artigo 4º, inciso X da Resolução nº 430 (BRASIL, 2011), lançamento indireto é quando ocorre a condução do efluente, submetido ou não a tratamento, por meio de rede coletora que recebe outras contribuições antes de atingir o corpo receptor.

² Segundo o Capítulo I “Das Definições”, artigo 4º, inciso IX da Resolução nº 430 (BRASIL, 2011), lançamento direto é quando ocorre a condução direta do efluente ao corpo receptor.

Além dos padrões de lançamento de efluentes algumas condições devem ser resguardadas para lançamento de fonte poluidora no corpo receptor, entre as quais vale destacar (BRASIL, 2011):

- pH entre 5 a 9;
- temperatura: inferior a 40 °C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3 °C no limite da zona de mistura;
- regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente.

2.3 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES METÁLICOS

Para obedecer aos critérios estabelecidos na legislação de descarga de efluentes no meio ambiente é necessário estabelecer industrialmente o tratamento mais adequado que poderá incluir uma sequência de procedimentos. Diferentes técnicas de tratamento de efluentes contendo metal pesado têm sido desenvolvidas nos recentes anos, tanto para diminuir a quantidade de efluente produzido e para aumentar a qualidade do efluente tratado (KURNIAWAN *et al.*, 2006). Estes métodos consistem principalmente de tecnologias físicas e químicas (MACHADO, 2010).

Os tratamentos químicos incluem a neutralização ácido-base, a precipitação química, a oxidação-redução e a utilização de resinas de troca iônica. Os processos físicos, evaporação, osmose inversa e destilação, são utilizados para concentrar os agentes poluentes, permitindo uma separação posterior (DAS e KARTHIKA, 2008; FREITAS, 2007). Na Tabela 2.7 são referidos alguns métodos convencionais para remoção de metais de soluções aquosas e as suas principais vantagens e desvantagens.

A precipitação química é eficaz e, de longe, o processo mais utilizado na indústria (KU e JUNG, 2001), porque é relativamente simples e barato de operar (PAVLOVIC *et al.*, 2006). Em processos de precipitação, produtos químicos, tal como hidróxido de sódio, cal ou carbonato de sódio, reagem com íons de metais pesados, para ajustar o pH do efluente formando precipitados insolúveis (PAVLOVIC *et al.*, 2006). O precipitado formado pode ser separado da água por sedimentação ou filtração, e a água tratada é submetida a um processo de decantação e, em

seguida, apropriadamente descarregada ou reutilizada (FU e WANG, 2011). Entretanto, este método de tratamento de efluente é inadequado quando a concentração de metal é baixa, na gama entre 1 e 100 mg l⁻¹ (SAY *et al.*, 2001), e resulta em elevado volume de lama, o qual é de difícil tratamento (DAS *et al.*, 2008; PAVLOVIC *et al.*, 2006).

Tabela 2.7 Métodos convencionais para remoção de metais de soluções aquosas e principais vantagens e desvantagens

Método	Desvantagem	Vantagem
Precipitação química e filtração	- Para concentrações altas - Produz lama	- Simples - Baixo Custo
Oxidação e redução química	- Requer agentes químicos (não universal) - Alto custo energético e formação de subprodutos	- Mineralização
Tratamento eletroquímico	- Para altas concentrações - Custo elevado - Produção de lamas	- Possibilita a recuperação dos metais
Osmose reversa	- Altas pressões - Custo elevado	- Efluente puro
Troca iônica	- Sensível à presença de partículas - Resinas de custo elevado	- Efetivo - Alta capacidade de tratamento - Elevada eficiência de remoção - Rápida cinética - Possível recuperação do metal
Evaporação	- Requer fonte de energia - Custo elevado - Produz lamas	-Obtenção do efluente puro
Adsorção	- Não efetivo para alguns metais	- Sorventes convencionais (carvão ativado) - Método eficaz e econômico - Flexibilidade na concepção e funcionamento

Fonte: Adaptado de Pino (2005).

Os processos de tratamento de oxidação e redução consistem em reações nas quais as moléculas de um reagente perdem elétrons (oxidação) enquanto as do

outro ganham elétrons (redução). Para a realização do processo são utilizados equipamentos simples que visam misturar o efluente com o tratamento químico, sendo, contudo, um processo de difícil operação e de alto custo operacional. Algumas reações ocorrem de forma tão rápida que podem ser conduzidas em reatores tubulares, enquanto outras podem requerer muitas horas, sendo realizadas em bateladas ou em reatores “CSTR” em série com agitação constante (PAIVA DE ALENCAR MOURA, 2001).

Em processos eletroquímicos um potencial elétrico é utilizado para movimentar as partículas iônicas em solução de um meio para outro, conforme a Figura 2.1. Portanto, envolvem o revestimento dos íons metálicos na superfície do cátodo e podem recuperar os metais em seu estado elementar (FU e WANG, 2011). Por variação do potencial elétrico, metais podem ser recuperados de forma seletiva (NAJA e VOLESKY, 2009). Tecnologias eletroquímicas de águas residuais envolvem relativamente grande investimento de capital e o fornecimento de eletricidade. Por isso, não têm sido amplamente aplicados. As tecnologias eletroquímicas incluem a eletrocoagulação, eletroflotação e eletrodeposição (FU e WANG, 2011).

O processo de osmose reversa baseia-se na separação do solvente a partir do fluxo de resíduos por uma pressão em excesso da pressão osmótica da solução (NAJA e VOLESKY, 2009). O processo é esquematizado na Figura 2.2. A osmose reversa utiliza uma membrana semipermeável, que permitem a passagem da água fazendo com que o fluido purificado passe por meio desta e os contaminantes sejam rejeitados (FU e WANG, 2011). O solvente purificado é removido a partir do tubo externo (NAJA e VOLESKY, 2009).

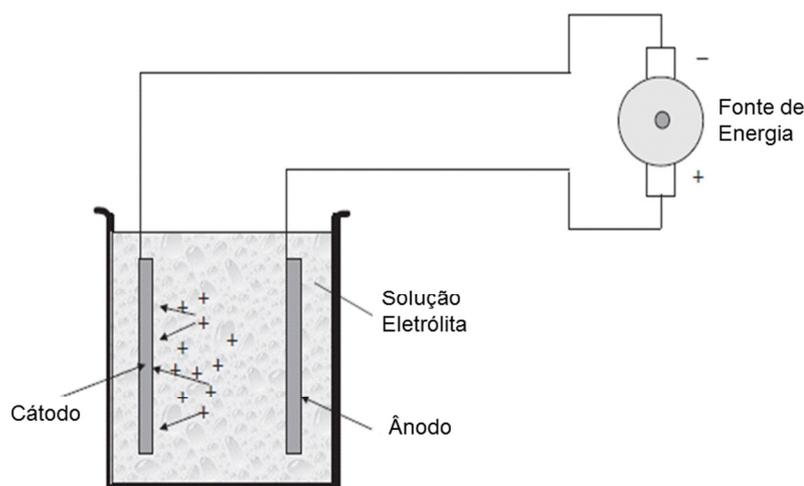


Figura 2.1 Célula Eletroquímica. Direção dos cátions na solução eletrolítica com aplicação de um potencial. Adaptado de Naja e Volesky (2009).

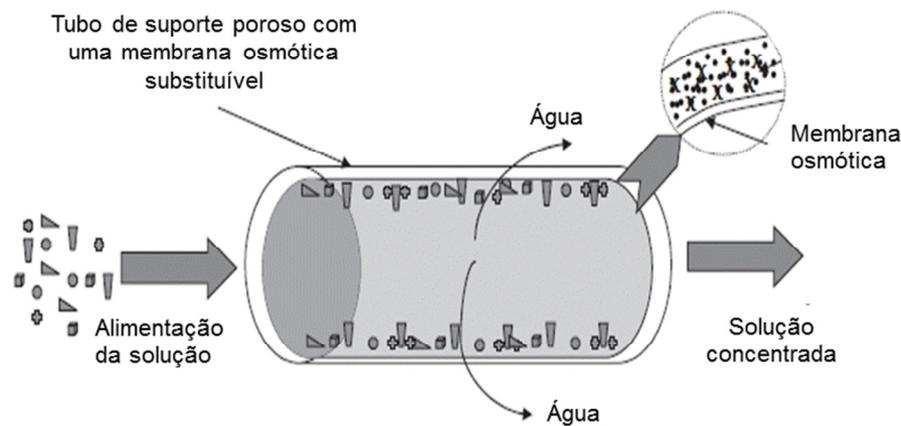


Figura 2.2 Módulo de seção tubular de uma operação de osmose reversa. Adaptado de Naja e Volesky (2009).

A osmose reversa é uma das técnicas capazes de remover uma grande variedade de espécies dissolvidas a partir da água e representa mais de 20 % da capacidade mundial de dessalinização. Este método é cada vez mais popular na engenharia química e ambiental (FU e WANG, 2011). Entretanto, o método de tratamento utilizando a osmose reversa envolve a sensibilidade da membrana (NAJA e VOLESKY, 2009), requer altas pressões e custo elevado de instalação e manutenção (FU e WANG, 2011).

O processo troca iônica tem sido amplamente usado para remoção de metal pesado de efluentes (KURNIAWAN *et al.*, 2006) devido a muitas vantagens, como alta capacidade de tratamento, elevada eficiência de remoção e rápida cinética (KANG *et al.*, 2004 citado por FU e WANG, 2011). A troca iônica é um processo em que os íons difusíveis da resina, seja sintética ou natural, são trocados por íons, de mesmo sinal, presentes originalmente na solução. Esta troca é reversível e estequiométrica (BORBA, 2009). Depois da separação a resina carregada com o metal é recuperada, sendo o metal recuperado em uma forma mais concentrada através de eluição com reagentes adequados (VENEU, 2010). Entre os materiais utilizados no processo de troca iônica, resinas sintéticas são geralmente preferidas porque são eficazes na remoção (ALYÜZ e VELI, 2009). Entretanto, conforme verificamos anteriormente na Tabela 2.7, este método é sensível à presença de partículas em solução e as resinas possuem custo elevado.

O processo de evaporação consiste na evaporação de águas residuais contendo íons metálicos, de modo a concentrar o metal, possibilitando a sua recuperação e reutilização. Este processo é adequado para a grande maioria dos sistemas que geram águas residuais contaminadas, exceto para aquelas em que ocorre deterioração química após o seu uso. Nesta situação, em que todos os constituintes da água residual são retidos no produto concentrado, há a possibilidade de danificação dos evaporadores por corrosão. Além disso, este método requer fonte de energia para que o processo se complete e o custo energético é elevado (VILAR, 2006).

A adsorção é atualmente reconhecida como um método eficaz e econômico para o tratamento de metais pesados de águas residuais. O processo de adsorção oferece flexibilidade na concepção e funcionamento e, em muitos casos produz efluente tratado com alta qualidade. Além disso, porque a adsorção é por vezes reversível, os adsorventes podem ser regenerados (FU e WANG, 2011). Entretanto, o alto custo do adsorvente convencional (carvão ativado) e sua perda durante a regeneração limitam este método (SUD *et al.*, 2008).

Na escolha, desenvolvimento e implementação do tratamento de remoção/recuperação de metais (ou da sequencia de tratamentos), é essencial que o custo e a eficácia do processo sejam levados em consideração, melhorando a competitividade do processamento industrial (VOLESKY e NAJA, 2007).

O tópico a seguir é referente a adsorção, uma vez que é o método empregado neste trabalho para o tratamento da solução sintética que contém os íons cádmio e chumbo.

2.4 ADSORÇÃO

O fenômeno da adsorção foi observado pela primeira vez no século XVIII, no entanto, o desenvolvimento da tecnologia para a aplicação em processos industriais, como a separação e purificação de produtos, é bastante recente. Este desenvolvimento foi realizado baseado na utilização de leitos fixo e fluidizado, colocando o sólido adsorvente em contato com uma alimentação de gás ou líquido (HOMEM, 2001).

A adsorção é um fenômeno que ocorre nas interfaces do fluido-sólido, tendo a transferência de massa como fenômeno físico e que consiste na retenção de íons ou moléculas do fluido na superfície sólida. O elemento que fica retido na parte sólida é denominado de adsorvato, a superfície sólida que retém o adsorvato é denominada de adsorvente e o solvente no qual o adsorvato se encontra dissolvido é chamada de adsortivo.

Quando as fases fluida e sólida entram em contato, o adsorvato se dissolve, indo do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente. A força motriz desta difusão é a diferença de concentração entre o seio da solução e a superfície do material sólido. Se o fluído for multicomponente, alguns dos componentes podem ser adsorvidos mais intensamente do que os outros, o que torna possível fracionar a solução.

Quando o adsorvato atinge a superfície do material sólido são atraídos para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas (forças de van der Waals, interações eletroestáticas, como polarização, dipolo), conhecidas como sítios ativos (MONTEIRO, 2009). O tempo que o adsorvato fica ligado à superfície do adsorvente depende, diretamente, da energia com que o íon é aprisionado, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre esses íons e as forças de campo dos outros íons vizinhos (HOMEM, 2001).

O soluto adsorvido não se dissolve no sólido, mas permanece na superfície do sólido ou nos poros do sólido. O processo de adsorção é muitas vezes reversível, de modo que a modificação da pressão, ou da temperatura pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido. No equilíbrio, o soluto adsorvido tem uma pressão parcial igual à existente na fase fluida em contato, e pela simples modificação da temperatura, ou da pressão da operação, o soluto pode ser removido do sólido (FOUST *et al.*, 1982).

A quantidade total adsorvida normalmente varia entre 5 e 30% do peso do sólido adsorvente, podendo chegar em certos casos até 50%. Uma vez que os componentes se encontram adsorvidos na superfície do sólido, quanto maior for esta superfície por unidade de peso, mais favorável será a adsorção (GOMIDE, 1988).

A grande vantagem que a adsorção possui quando comparada com outros processos de separação, reside no fato desta apresentar uma elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo

energético (RUTHVEN, 1984). Por esta razão, é muito utilizada industrialmente. A seguir são apresentados alguns exemplos (GOMIDE, 1988): desumidificação de gases, recuperação de vapores de solventes valiosos, branqueamento das soluções de açúcar, óleos vegetais e minerais, recuperação de vitaminas e de outros produtos contidos em mostos de fermentação, separação de gases raros, desodorização de esgotos, cozinhas e sanitários, secagem de gases, remoção de contaminantes em efluentes industriais, dentre muitas outras aplicações.

O processo global de adsorção é uma série de etapas, as quais estão descritas a seguir:

1. Transporte no seio da solução: envolve o movimento do material (substância) a ser adsorvido (adsorvato) através do seio da fase fluida para a camada-limite existente ao redor da partícula sólida do adsorvente;

2. Transporte por difusão através da camada limite: corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);

3. Transporte através dos poros: envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de (a) difusão do íon através do líquido contido no interior dos poros (macroporos e microporos) e (b) de difusão ao longo da superfície do adsorvente, difusão interna;

4. Adsorção: ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente, envolvendo vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação ou complexação.

A dessorção acontece no sentido inverso dessas etapas. A Figura 2.3 ilustra as quatro etapas em um adsorvente qualquer.

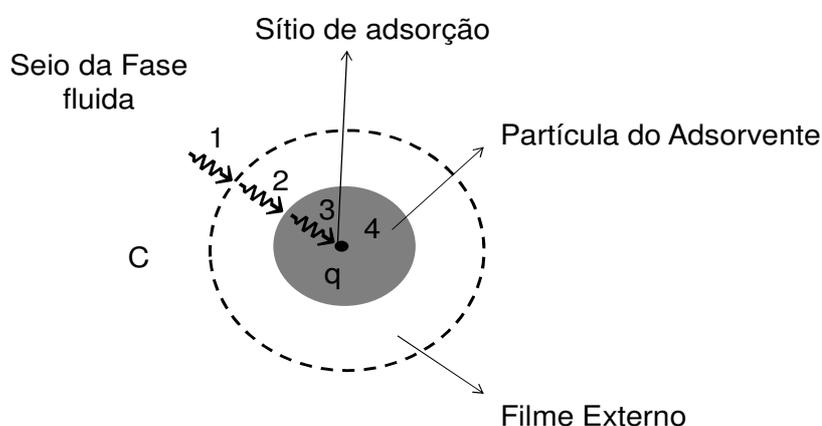


Figura 2.3 Quatro etapas do processo de adsorção. Adaptado de Borba (2009).

Assim, no processo de adsorção sobre adsorventes porosos a resistência à transferência de massa pode ocorrer no filme líquido externo ao redor da partícula (difusão externa), nos poros do adsorvente (difusão nos poros) e na adsorção, propriamente dita, nos sítios ativos do adsorvente. É importante salientar que é possível considerar mais de uma etapa controladora do processo de transferência de massa e que estas, são representadas por equações da taxa de adsorção. Dessa forma, dependendo do sistema e de suas condições, pode-se ter diferentes equações da taxa para representar a transferência de massa em um sistema de adsorção (MARIN, 2013).

As etapas 1 e 4 geralmente são muito rápidas, portanto, a taxa global do processo de adsorção é determinado por difusão no filme (etapa 2) e/ou difusão intraparticular (etapa 3). Uma vez que a difusão no filme e intraparticular acontecem em série, o processo mais lento determina a taxa de adsorção total. Segundo Ruthven (1984), à adsorção de soluto em adsorventes porosos, frequentemente o transporte no interior da rede de poros controla a taxa de adsorção.

É interessante ressaltar os principais fatores de influência nas etapas 2 e 3, e seu impacto sobre a taxa de difusão. A diferença básica entre estas etapas consiste na dependência, da difusão no filme, de condições hidrodinâmicas, em particular, velocidade de agitação em sistema fechado ou da velocidade do fluxo em leito fixo. Essa diferença permite a diferenciação entre os mecanismos de transporte e oferece a oportunidade de influenciar o seu impacto relativo na taxa de adsorção total. Um aumento da velocidade de agitação ou de fluxo aumenta a taxa de difusão do filme devido à redução da espessura da camada limite. Um aumento da concentração de adsorbato também pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido. Em contraste, a difusão intrapartícula é independente da agitação ou da velocidade de fluxo. O diâmetro das partículas influencia a difusão no filme, bem como a difusão intrapartícula devido à alteração da área da superfície e dos caminhos de difusão.

Contudo, para o desenvolvimento de um processo de separação utilizando adsorção, o primeiro passo é, geralmente, a escolha do material adsorvente, ou até mesmo, o desenvolvimento de um adsorvente adequado para a separação desejada.

2.4.1 Material Adsorvente

O material adsorvente escolhido ou desenvolvido deve possuir: elevada seletividade para possibilitar uma boa separação, estabilidade térmica e química para preservar a quantidade de sorvente e as suas propriedades, resistência mecânica para prevenir o esmagamento e erosão e elevada capacidade de adsorção para promover a separação desejada e de maneira econômica (RUTHVEN, 1984).

Para aplicações industriais, além destas características, o adsorvente deve apresentar um custo relativamente baixo. O custo é um importante parâmetro na avaliação de potencialidade de um material na remoção de poluentes. Em geral, um adsorvente pode ser dito de baixo custo se ele requer pouco processo, é abundante na natureza, ou é um subproduto ou material de descarte de outra indústria. É claro que o melhoramento da capacidade de adsorção pode compensar o custo adicional do processo (PIETROBELLI, 2007).

A quantidade de adsorvato que pode ser coletado por unidade de área superficial é pequena. Assim, os adsorventes porosos com grande superfície interfacial são selecionados para aplicações industriais (PIETROBELLI, 2007). Existe um grande número de adsorventes comerciais, entre os quais se incluem adsorventes microporosos tradicionais (como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado), os aluminossilicatos cristalinos (zeólitas), as argilas e diatomita. No entanto, há diferenças fundamentais entre estes materiais, levando a significativas diferenças nas propriedades de adsorção (FONTES, 2010).

Uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre a superfície do sólido (externa ou interna), quanto maior for a superfície por unidade de peso de sólido, tanto mais favorável será a adsorção. Por esta razão, os adsorventes são geralmente sólidos com partículas porosas (MENEZES, 2010). Entretanto, a criação de uma grande área de superfície interna com um volume limitado inevitavelmente dá origem a um grande número de pequenos poros (microporos) entre as superfícies de adsorção, que pode dificultar a acessibilidade das moléculas do adsorvato. Portanto, além da superfície por unidade de peso, a distribuição de tamanho de poros é outra propriedade importante para caracterização da adsorvidade de adsorventes (SUZUKI, 1990).

Nos adsorventes microporosos tradicionais há uma distribuição do tamanho dos poros, sendo que a média do diâmetro dos microporos e distribuição dos valores dos diâmetros ao redor da média são controladas pelo processo de produção. Já nas zeólitas, o tamanho dos microporos é controlado pela estrutura do cristal e não há uma distribuição do tamanho dos poros. Isso resulta em diferenças significativas nas propriedades adsorptivas das zeólitas em relação a outros adsorventes (RUTHVEN, 1984).

É evidente que cada material tem a suas próprias características físicas e químicas, tais como a porosidade, área superficial superfície e força física, além de ter vantagens e desvantagens para sua utilização no processo de separação.

2.4.2 Tipos de Adsorção

A adsorção é classificada de acordo com os tipos de interações que ocorrem durante o processo de atração entre o adsorbato e o adsorvente. Desta forma, segundo Treybal (1981), podemos distinguir dois tipos de fenômeno: físico e químico. A Tabela 2.8 apresenta, de forma resumida, as principais diferenças entre estes fenômenos.

Tabela 2.8 Principais diferenças entre a fisiossorção e a quimiossorção

Fisiossorção	Quimiossorção
Não há transferência de elétrons	Pode haver transferência de elétrons
Energia de adsorção de 2 a 6 kcal mol ⁻¹	Calor de adsorção de 10 a 200 kcal.mol ⁻¹
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e temperatura acima a da adsorção
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Somente há formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas (precisa de ionização para liberação de calor)
Lenta ou rápida	Lenta
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: Foust *et al.*, 1982.

A adsorção física (fisiissorção) é resultado principalmente das forças de van der Waals e forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorbato e os átomos que compõem a superfície do adsorvente (SUZUKI, 1990). É um fenômeno facilmente reversível e a substância adsorvida não penetra na rede cristalina do sólido e não se dissolve nela, mas permanece inteiramente na superfície. Se, no entanto, o sólido é altamente poroso, contendo muitos capilares finos, a substância adsorvida penetrará nestes interstícios (TREYBAL, 1981).

Como a adsorção física é decorrente de forças intermoleculares na superfície do adsorvente, não há formação ou quebra de ligações sendo que a natureza química do adsorbato não é alterada. Outro fato característico deste tipo de adsorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1988).

Segundo Treybal (1981), a adsorção industrialmente aplicada deve ser reversível para a recuperação do adsorvente para reutilização, para a recuperação da substância adsorvida, ou para o fracionamento de misturas. Portanto, a adsorção física é a mais indicada.

A adsorção química (quimiossorção) é o resultado da interação química entre o sólido e da substância adsorvida. O calor libertado durante a quimiossorção é geralmente elevado, da ordem de calor da reação química. O processo é freqüentemente irreversível, e a substância original, geralmente, sofreu alterações químicas. A mesma substância que, sob condição de baixa temperatura, será submetida à apenas adsorção física, por vezes, apresentam quimiossorção a temperaturas superiores, e podem ocorrer os dois fenômenos ao mesmo tempo. Quimiossorção é de particular importância na catálise, mas não serão aqui consideradas (TREYBAL, 1981).

2.4.3 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual os íons metálicos são adsorvidos pelo adsorvente por meio da relação entre a concentração do soluto (ou capacidade de sorção) em função do tempo. Em um sistema fechado e batelada, a concentração do soluto decresce com o tempo até que o equilíbrio seja alcançado, além do qual não ocorre mais a remoção do soluto da solução. O tempo requerido

para atingir esse estado é chamado de tempo de equilíbrio e a quantidade de soluto adsorvida nesse tempo reflete a quantidade máxima de adsorção do componente da fase fluida pelo adsorvente sob condições de operação particulares.

O estudo da cinética produz informações sobre o possível mecanismo de adsorção e os diferentes estados de transição à formação do produto final complexo adsorvato-adsorvente e ajuda a desenvolver modelos matemáticos apropriados para descrever as interações. Uma vez que as taxas de reação e os fatores dependentes são inequivocamente conhecidos, os mesmos podem ser utilizados no desenvolvimento de materiais adsorventes para aplicação industrial e serão úteis para a compreensão das dinâmicas complexas do processo de adsorção (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

A velocidade de adsorção, segundo Foust (1982), depende de vários fatores, tais como: (a) estrutura molecular ou natureza do adsorvente (área superficial, distribuição do tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material); (b) natureza e a concentração do adsorbato (da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade); e (c) condições de adsorção (temperatura, pH, velocidade de agitação e relação sólido-fluído). Outro importante fator é a presença de espécies diferentes do adsorbato, que podem provocar competição por sítios de adsorção.

A cinética de adsorção é importante, pois controla a eficiência do processo, existindo diferentes equações matemáticas (modelos) nas quais se podem ajustar os dados do processo de adsorção em relação ao tempo (FIORENTIN, 2009).

Os modelos abordados serão os modelos pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e o modelo de difusão intrapartícula. Estes modelos têm sido amplamente desenvolvidos e empregados para descrever o processo cinético de adsorção, sendo os modelos empíricos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens os mais comuns (BANAT *et al.*, 2003; SUN e YANG, 2003; PIETROBELLI, 2007; HAMEED, 2008; FIORENTIN, 2009; LAVARDA, 2010).

2.4.3.1 Modelos Cinéticos

Como mencionado anteriormente, os modelos apresentados a seguir são de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, os quais são classificados como

modelos empíricos. Existem ainda, os modelos matemáticos fenomenológicos, os quais são baseados em princípios fundamentais. Estes não serão aplicados aos dados cinéticos em virtude da necessidade de conhecimento de parâmetros como porosidade da partícula, densidade do adsorvente e área específica de transferência de massa.

2.4.3.1.1 Pseudoprimeira Ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898 e apresentou uma equação da taxa de primeira ordem para descrever o processo cinético de adsorção de ácido oxálico e do ácido malônico sobre o carvão vegetal. Acredita-se que este é o modelo mais antigo pertencente à taxa de adsorção com base na capacidade de adsorção. Este modelo recebe a denominação de pseudoprimeira ordem para que possa ser distinguido das taxas de primeira ordem baseados na concentração do soluto (QIU *et al.*, 2009). A Equação da taxa pseudoprimeira ordem proposta é (Equação 2.1):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{pl}(q_{eq} - q_t) \quad (2.1)$$

Em que:

q_{eq} : capacidade de adsorção no equilíbrio (mequiv.g⁻¹); q_t : capacidade de adsorção no tempo t (mequiv.g⁻¹); t : tempo (min); k_{pl} : constante da taxa do modelo pseudoprimeira ordem (min⁻¹).

Integrando a Equação (2.1) com as condições inicial $q_t = 0$ em $t = 0$ e de contorno $q_t = q_t$ em $t = t$, produz (Equação 2.2):

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_{eq} - q_t}\right) = k_{pl} \cdot t \quad (2.2)$$

Que pode ser rearranjada, resultando na Equação (2.3):

$$q_t = q_{eq} \cdot (1 - \exp(-k_{pl}t)) \quad (2.3)$$

Segundo Qiu *et al.* (2009), em recentes anos a Equação Pseudoprimeira ordem tem sido amplamente usada para descrever a adsorção de poluentes de águas residuais em diferentes áreas.

2.4.3.1.2 Pseudosegunda Ordem

A expressão de velocidade de pseudosegunda ordem foi usada para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvido. A vantagem da utilização deste modelo é que não é necessário conhecer a capacidade de equilíbrio experimental, pois pode ser calculada a partir do modelo.

A taxa de adsorção, segundo este modelo, depende da quantidade adsorvida ao quadrado, conforme a Equação (2.4):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ps}(q_{eq} - q_t)^2 \quad (2.4)$$

Em que: k_{ps} é a constante da taxa do modelo de segunda ordem ($\text{g.mequiv}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Separando as variáveis e aplicando as condições limite $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, resulta (Equação 2.5):

$$\frac{1}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_{eq}} + k_{ps} \cdot t \quad (2.5)$$

A Equação (2.5) pode ser rearranjada como (Equação 2.6):

$$q_t = \frac{k_{ps} \cdot q_{eq}^2 t}{1 + k_{ps} \cdot q_{eq} \cdot t} \quad (2.6)$$

Uma das vantagens da equação de pseudosegunda ordem para estimar os valores de q_{eq} é sua pequena sensibilidade para a influência dos erros experimentais aleatórios (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

2.4.3.2 Modelo de Difusão Intrapartícula

Weber e Morris em 1963 estabeleceram que, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011; QIU *et al.*, 2009). Assim, o coeficiente de difusão Intrapartícula (k_{id}) pode ser determinado a partir da seguinte equação (Equação 2.9):

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad (2.9)$$

Em que: k_{id} : é a constante da difusão Intrapartícula ($\text{mequiv.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$); C : é a constante relacionada com a resistência a difusão (mequiv.g^{-1})

O gráfico pode apresentar uma multi-linearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macroporo e difusão no microporo. O valor de k_{id} pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t (mequiv.g^{-1}) versus $t^{0,5}$ ($\text{min}^{0,5}$). Os valores de C estão relacionados com a espessura da camada limite, isto é, quanto maior for o valor de C maior será o efeito da camada limite (FIORENTIN *et al.*, 2010).

2.4.4 Isoterma de adsorção

Após um tempo suficientemente longo de contato do adsorvente com um fluido que possui uma determinada composição específica, o sistema entra em equilíbrio de adsorção (SUZUKI, 1990). Quando o sistema atingiu o equilíbrio, um maior tempo de contato entre o material adsorvente e a espécie a ser adsorvido não resulta em variação na concentração das espécies presentes na solução.

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade do metal que é sorvido por unidade de massa do biossorvente (q_{eq}) e a concentração do metal em solução (C_{eq}) quando o sistema atingiu o equilíbrio a uma determinada temperatura constante. O cálculo da quantidade de metal capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. Esta relação de equilíbrio avalia quantitativamente a adsorção (PINO, 2005), e é caracterizada por certas constantes cujos valores expressam as propriedades de superfície e afinidade da biomassa (SARI e TUZEN, 2009).

A isoterma de sorção indica como o adsorvente efetivamente adsorverá os solutos, se a purificação requerida pode ser obtida, fornece a 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 (MEZZARI, 2002).

O procedimento experimental para obter a isoterma é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração pode-se

obter a concentração de equilíbrio em solução (C , em massa de adsorvato por volume do fluido) e a quantidade de material adsorvido (q , em massa de adsorvato/massa adsorvente).

As isotermas de adsorção são classificadas em cinco formas típicas de curvas, que caracterizam um processo específico de adsorção, sendo elas apresentadas na Figura 2.4. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Isotermas côncavas são desfavoráveis, pois altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações de adsorvato no sólido (McCABE *et al.*, 2001).

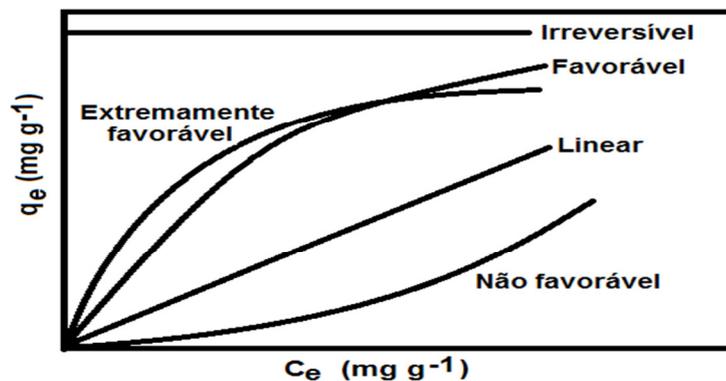


Figura 2.4 Algumas formas típicas de isotermas. Fonte: McCabe *et al.*, 2001.

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido, sendo que a maioria das isotermas de adsorção física pode ser agrupada em cinco tipos, que foram originalmente propostas, em 1940, por S. Brunauer, L. Deming S., W. Deming S. e E. Teller e é conhecida como a classificação BDDT (RUTHVEN, 1984).

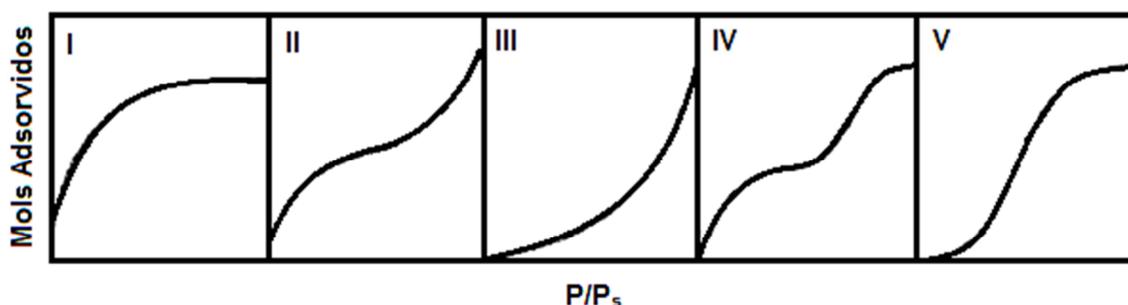


Figura 2.5 Classificação BDDT. Fonte: Ruthven (1984).

As isotermas para sólidos microporosos (microporos < 2 nm), nos quais o tamanho do poro não é muito maior do que o diâmetro da molécula do adsorbato,

são normalmente representas pelo tipo I. Isto acontece porque com estes adsorventes, existe uma saturação limite correspondendo ao enchimento completo dos microporos. Ocasionalmente se os efeitos de atração intermolecular são grandes, a isoterma do tipo V é observada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície plana ou na parede do poro, este muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (mesoporos: 2 a 50 nm e macroporos: > 50 nm). Isothermas do tipo II e III são geralmente observadas em adsorventes que apresentam uma grande faixa de tamanho de poros. Nestes sistemas, existe uma progressão contínua com aumento das camadas levando a uma adsorção de multicamadas e depois para condensação capilar. O aumento na capacidade a altas concentrações acontece devido à condensação capilar nos poros de maior diâmetro (PERRY *et al.*, 1999; RUTHVEN,1984).

Outra classificação mais detalhada das isothermas de adsorção que vem sendo utilizada é a de Giles *et al.* (1970). As isothermas são divididas em quatro classes (S, L, H e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4). Esta classificação é baseada na observação e não revela a ligação entre o processo e a forma da isoterma. As isothermas de Giles *et al.* (1970) são mostradas na Figura 2.6.

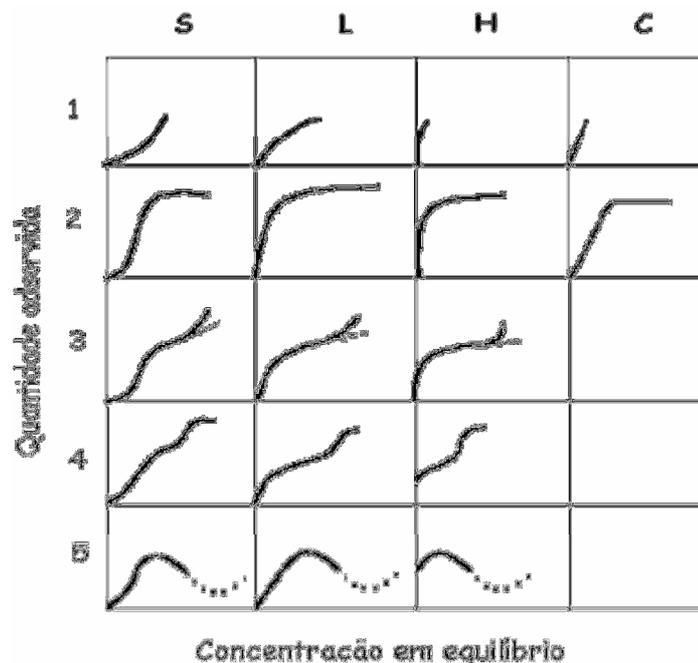


Figura 2.6 Isothermas de Giles. Fonte: Giles *et al.* (1970)

As isothermas do tipo S (sigmoidal) apresenta uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato.

As isotermas do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos.

As isotermas do tipo H (“high affinity”) representam um caso especial de L e aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado.

As isotermas do tipo C (“constant partition”) possuem um início linear indiciando que o número de sítios ativos é constante. As condições que favorecem o aparecimento deste tipo de curva são: o soluto apresenta maior afinidade pelo adsorvente que o solvente; devido à alta afinidade do soluto pelo adsorvente ocorre uma penetração mais forte, isto também é verificado por causa da geometria molecular do adsorvente dentro de sua região cristalina.

Diversas isotermas de adsorção usadas originalmente para a adsorção da fase gasosa são disponíveis e adotadas prontamente para correlacionar equilíbrios da adsorção na biossorção de metais pesados. Algumas são bem conhecidas como a equação de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. As mais amplamente utilizadas entre elas são as equações de Langmuir e de Freundlich (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

Neste trabalho, além das isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, as isotermas de Temkin, Toth, Radke-Praunsnitz e BET são ajustadas aos dados de equilíbrio monocomponente. Para sistema multi-componente binário o modelo de Langmuir estendido modificado é aplicado para descrever os dados do equilíbrio binário. A Tabela 2.9 apresenta o número e quais são os parâmetros ajustáveis das isotermas em sistema monocomponente e multi-componente.

Tabela 2.9 Parâmetros ajustáveis das isotermas monocomponente e multicomponente

Isotermas	Número de Parâmetros	Parâmetros ajustáveis
Monocomponente	ajustáveis	
Langmuir	2	b, q_{max}
Freundlich	2	n_F, k_F
Temkin	2	a, b_T
Sips	3	k_s, n_s, q_{max}
Toth	3	b_{toth}, q_{max}, n_T
Radke-Praunsnitz	3	$q_{max}, b_{radke}, n_{radke}$
Redlich-Peterson	3	a_{RP}, k_{RP}, β
Estendida Modificada de Langmuir	6	$q_{max1}, b_1^L, n_1^L, q_{max2}, b_2^L, n_2^L$

Para que se promova a adequação desses modelos a um comportamento experimental específico torna-se necessário utilizar programas de tratamento de dados capazes de estimar os parâmetros pertencentes a cada modelo, de forma que esse modelo se aproxime o máximo possível do comportamento real.

2.4.4.1 Modelos Monocomponentes

Como dito anteriormente, os modelos monocomponentes aqui abordados são isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Toth, Radke-Praunsnitz, Redlich-Peterson e BET.

2.4.4.1.1 Isoterma de Langmuir

Em 1916, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido. O modelo de Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com formação de uma camada superficial monomolecular, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si (RUTHVEN, 1984).

O modelo baseia-se nas seguintes hipóteses (LANGMUIR, 1918):

- O sistema é ideal;

- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma molécula adsorvida;
- A energia da espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

A equação da isoterma de Langmuir é (Equação 2.10):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (2.10)$$

Em que: C_{eq} é a concentração do adsorvato na solução no equilíbrio (mequiv.L⁻¹); b é a constante de afinidade de Langmuir (L.mequiv⁻¹); q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mequiv.g⁻¹) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente.

A Equação (2.10) mostra que para baixos valores de C_{eq} , o termo ($b \cdot C_{eq}$) no denominador será relativamente pequeno comparado a unidade, e o soluto adsorvido será linearmente dependente da C_{eq} . Para altas concentrações de equilíbrio, o termo $b \cdot C_{eq}$ no denominador da equação será relativamente grande comparada com a unidade, e os sítios ativos do adsorvente estão quase saturados. Neste caso, q_{eq} se aproximará a q_{max} .

Verifica-se que os desvios da idealidade do modelo de Langmuir são devidos à heterogeneidade da superfície e/ou interações laterais, ou seja, a superfície apresenta duas ou mais classes de sítios com diferentes afinidades. Ou então, à medida que um sítio é ocupado por uma molécula, há uma diminuição ou aumento da probabilidade de que a molécula seguinte possa interagir com um sítio vizinho (SILVA, 2010).

Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional, R_L , definido na Equação (2.11):

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (2.11)$$

Em que: C_0 é a concentração inicial do soluto (mequiv.L⁻¹).

Segundo Ortiz (2000), o valor de R_L é um parâmetro muito usado no modelo de Langmuir, uma vez que seu valor corresponde ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção. Para $R_L > 1$, o processo de adsorção é não favorável, para $R_L = 1$ é linear, para $0 < R_L < 1$ é favorável e para $R_L = 0$ é irreversível.

2.4.4.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é uma equação exponencial e, portanto, assume que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorvato. Teoricamente, uma quantidade infinita de adsorção pode ocorrer (FREUNDLICH, 1906). O modelo de isoterma de Freundlich é (Equação 2.12):

$$q_{eq} = k_F \cdot C_{eq}^{1/n_F} \quad (2.12)$$

Em que: k_F é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção ($L \cdot g^{-1}$); e n_F é o expoente de Freundlich (adimensional).

Apesar da habilidade de representar bem em muitos casos, o significado físico do termo $1/n_F$ não é claro em uma série de estudos. Entretanto, dependendo do valor deste termo verifica-se a favorabilidade ou não, do processo de adsorção. Uma adsorção favorável tende a ter $1/n_F$ entre 0,1 e 1. Valores de $1/n_F$ menores que 0,1 implicam em uma interação mais forte entre o metal pesado e o biossorvente; igual a 1 indicam a adsorção linear que conduz a energias idênticas para todos os locais de adsorção e valores mais elevados que a unidade sugerem a presença de isoterma de adsorção desfavorável (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

A isoterma de Freundlich tem a capacidade de se ajustar a quase todos os dados de adsorção-dessorção, e é excelente especialmente para ajuste dos dados a partir de sorventes altamente heterogêneos (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

2.4.4.1.3 Isoterma de Temkin

A equação de Temkin foi primeiramente proposta para descrever a adsorção de hidrogênio nos eletrodos de platina em soluções ácidas. A derivação da isoterma de Temkin baseia-se no pressuposto de que o declínio do calor de adsorção como

função da temperatura é linear em vez de logarítmico, como está implícito na equação de Freundlich. A isoterma de Temkin tem a seguinte forma (FEBRIANTO *et al.*, 2009; FIORENTIN, 2010) (Equação 2.13):

$$q_{eq} = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(k_T \cdot C_{eq}) \quad (2.13)$$

Em que: k_T é a constante de ligação de equilíbrio ($L \cdot g^{-1}$), b_T é relacionada com o calor de adsorção (kJ/mol), R é a constante dos gases ($8,314 \cdot 10^{-3} kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).

A Equação (2.13) pode ser reescrita como (Equação 2.14):

$$q_{eq} = B \cdot \ln(k_T \cdot C_{eq}) \quad (2.14)$$

Em que: $B = \frac{R \cdot T}{b_T}$

A Equação de Temkin, segundo Febrianto *et al.* (2009), é superior na predição de equilíbrio de fases gás. Por outro lado, na adsorção em fase líquida, especialmente na adsorção de metais pesados utilizando biossorvente, este modelo não representa adequadamente os dados de equilíbrio. Isto deve-se ao fato que as bases de derivação da equação de Temkin são simples, não levando em consideração fatores como a presença de moléculas do solvente, formação de micelas de moléculas adsorvidas, pH, solubilidade do adsorbato no solvente, temperatura e química da superfície do adsorvente que aumentam a complexidade da adsorção em fase líquida. Como resultado, esta equação é frequentemente inadequada para representação dos dados experimentais em sistemas complexos.

2.4.4.1.4 Isoterma de Sips

Este modelo é a combinação de isotermas do tipo Langmuir e Freundlich (SIPS, 1948). O modelo de Sips tem a seguinte equação (Equação 2.15):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot (k_s \cdot C_{eq})^{n_s}}{1 + (k_s \cdot C_{eq})^{n_s}} \quad (2.15)$$

Em que: k_s é a constante de Sips relacionada com a constante de afinidade ($L \cdot mequiv^{-1}$); e n_s é o expoente de Sips relacionada a heterogeneidade ($0 < n_s \leq 1$) (adimensional).

Quando o expoente tende a um valor próximo de 0 (zero), o modelo indica a heterogeneidade do sistema e quando o valor tende ao valor unitário, indica um sistema homogêneo, este característico do modelo de Langmuir.

2.4.4.1.5 Isoterma de Toth

Outra equação empírica que é popularmente utilizada é a equação Toth (FEBRIANTO *et al.*, 2009). O modelo de Toth é uma modificação do modelo de Langmuir com introdução do parâmetro n_T , o qual habilita a representação de sólidos heterogêneos. A isoterma de Toth é expressa pela Equação (2.16):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b_{toth} \cdot C_{eq}}{(1 + b_{toth} \cdot C_{eq}^{n_T})^{1/n_T}} \quad (2.16)$$

Em que: b_{toth} é o parâmetro de Toth (L.mequiv⁻¹); n_T é a constante específica para o par de adsorbato-adsorvente ($0 < n_T \leq 1$). Quando n_T é igual a 1 esta isoterma se reduz a equação de Langmuir.

2.4.4.1.6 Isoterma de Radke-Prausnitz

Uma equação empírica de três parâmetros foi proposta por Radke-Prausnitz (1972) para descrever os dados de equilíbrio em fase líquida para uma vasta gama de concentrações. A isoterma de Radke-Prausnitz é uma modificação da equação de Langmuir com a introdução de outro coeficiente para melhorar o ajuste dos dados experimentais, sendo dada pela Equação (2.17):

$$q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b_{radke} \cdot C_{eq}}{(1 + b_{radke} \cdot C_{eq})^{n_{radke}}} \quad (2.17)$$

Em que: b_{radke} é a constante da isoterma de Radke-Prausnitz (L.mequiv⁻¹); n_{radke} é a constante da isoterma de Radke-Prausnitz (adimensional).

Em baixas concentrações de soluto, a Equação (2.17) é reduzida a isoterma linear. Para altas concentrações de soluto, a isoterma é equivalente ao modelo de Freundlich e, no caso específico em que $n_{radke} = 1$, o modelo é equivalente à isoterma de Langmuir.

2.4.4.1.7 Isoterma de Redlich–Peterson

As características das isotermas de Langmuir e Freundlich foram incorporadas em uma única equação geral, descrita por Redlich e Peterson (1959), que propuseram uma equação empírica denominada de equação de três parâmetros. A equação de Redlich-Peterson é capaz de representar o equilíbrio de adsorção sobre uma ampla faixa de concentrações (FEBRIANTO *et al.*, 2009) e tem a seguinte forma (Equação 2.18):

$$q_{eq} = \frac{k_{RP} \cdot C_{eq}}{1 + a_{RP} \cdot C_{eq}^{\beta}} \quad (2.18)$$

Em que: k_{RP} , a_{RP} , β são parâmetros de Redlich-Peterson ($0 < \beta \leq 1$), com unidades de (L.g⁻¹), (L.mequiv⁻¹) e adimensional, respectivamente.

A Equação (2.18) pode ser reduzida para uma isoterma linear no caso de baixa cobertura na superfície e para isoterma de Langmuir quando β é igual a 1.

2.4.4.1.8 Isoterma BET

Anteriormente, no modelo de Langmuir, assumiu-se que a adsorção ocorre apenas nos locais de adsorção não ocupadas. No modelo BET, essa restrição é removida. Este modelo é baseado na hipótese simplificativa de cada molécula adsorvida na primeira camada, serve como sítio de adsorção de uma molécula na segunda camada, e assim sucessivamente. O mesmo conceito proposto por Langmuir é aplicado a este processo de camadas múltiplas, ou seja, que a taxa de adsorção sobre qualquer camada é igual à taxa de dessorção nesta camada (FEBRIANTO *et al.*, 2009). A forma simplificada da equação BET pode ser escrita da seguinte forma:

$$q_{eq} = \frac{q_{max} B \cdot C_{eq}}{(C_s - C_{eq}) \left(1 + (B - 1) \left(\frac{C_{eq}}{C_s} \right) \right)} \quad (2.19)$$

Em que: C_s é a concentração de saturação do soluto (mequiv.L⁻¹); B é a constante relacionada com a energia de adsorção.

2.4.4.2 Modelos Multicomponentes

Entre os modelos multicomponentes, destaca-se o modelo de Langmuir estendido e modificado, o qual é representado pelas Equações (2.20) e (2.21) para os componentes 1 e 2 do sistema binário, respectivamente (MÓDENES *et al.*, 2012):

$$q_{eq\ 1} = \frac{q_{max1} \cdot \frac{b_1^L}{n_1^L} \cdot C_{eq\ 1}}{1 + \frac{b_1^L}{n_1^L} \cdot C_{eq\ 1} + \frac{b_2^L}{n_2^L} \cdot C_{eq\ 2}} \quad (2.20)$$

$$q_{eq\ 2} = \frac{q_{max2} \cdot \frac{b_2^L}{n_2^L} \cdot C_{eq\ 2}}{1 + \frac{b_1^L}{n_1^L} \cdot C_{eq\ 1} + \frac{b_2^L}{n_2^L} \cdot C_{eq\ 2}} \quad (2.21)$$

Em que: $q_{eq\ i}$ (mequiv.g⁻¹) é o componente de adsorção do metal *i*, $C_{eq\ i}$ (mequiv.L⁻¹) é a concentração de equilíbrio para cada componente *i*, b_i^L (L.mequiv⁻¹) e $q_{max\ i}$ (mequiv.g⁻¹) são os parâmetros de Langmuir a serem determinados, n_i^L é o parâmetro de correção da espécie *i*, que é característica de cada espécie e depende da concentração de todos os outros componentes em solução.

2.5 BIOSSORÇÃO

As desvantagens dos métodos convencionais, juntamente com a necessidade de métodos mais econômicos e eficazes para a recuperação de metais a partir de águas residuais resultou no desenvolvimento de tecnologias de separação alternativas, como a biossorção.

A biossorção é a utilização de materiais sólidos de origem natural (biomassa) para realização da remoção de metais ou outras moléculas de um ambiente aquoso (FREITAS, 2007). Pode-se dizer que o processo de biossorção envolve uma fase sólida (biossorvente) e uma fase líquida (solvente, normalmente a água) contendo uma espécie dissolvida a ser sorvida (sorbato, íons metálicos). Devido à maior afinidade do sorvente à espécie sorbato, este é atraído e ligado ao sorvente por diferentes mecanismos. Materiais disponíveis localmente em grande quantidade, tais

como materiais naturais, resíduos agrícolas ou subprodutos industriais podem ser utilizados como biossorvente com um reduzido processamento.

A biossorção se constitui em uma tecnologia de separação alternativa que se desenvolveu nos anos noventa (DAS e KARTHIKA, 2008; SUD *et al.*, 2008), e que permite a recuperação e/ou descarte de poluentes em condições ambientalmente aceitáveis. A maior vantagem da biossorção sobre métodos convencionais de tratamento inclui:

- baixo custo de operação;
- alta eficiência na desintoxicação de muitos efluentes diluídos;
- minimização de lodo químico ou biológico para ser descarregada;
- não exige adicional de nutrientes;
- regeneração de biossorventes; e
- possibilidade de recuperação de metal.

A eficiência da biossorção no tratamento de efluente depende de muitos fatores, incluindo a capacidade, afinidade e especificidade dos biossorventes e suas condições físicas e químicas nos efluentes (AHLUWALIA E GOYAL, 2007). Resultados, entretanto, têm sido convincentes e a capacidade de ligação de certas biomassas é comparável a de resinas comerciais de troca catiônica.

Algas, bactérias, fungos e leveduras têm-se revelado biossorventes metálicos potenciais, devido às propriedades dos sequestrantes de metais e poder de diminuir a concentração de íons de metais pesados em solução (DAS e KARTHIKA, 2008). Além destes biomateriais citados, a atenção foi desviada também para biomateriais que são subprodutos ou resíduos de operações industriais e de materiais agrícolas (SUD *et al.*, 2008).

A biomassa oferece vários grupos químicos que atraem e retêm os metais: grupos acetamido de quitina, polissacarídeos estruturais de fungos, grupos amino e fosfato em ácidos nucleicos, amido, amino, grupos sulfidril e carboxil em proteínas, hidroxilas em polissacarídeos e principalmente, carboxil e sulfatos em polissacarídeos de algas marinhas que pertencem ao grupo de Feofitas, Rodófitas e Clorófita. Contudo, não significa necessariamente que a presença de alguns grupos funcionais garante a biossorção, talvez devido a obstáculos estéricos, conformacionais ou outro (AHALYA *et al.*, 2003).

Alguns bioissorventes servem para uma ampla variedade de metais sem nenhuma atividade específica, enquanto outros são específicos para determinados metais (AHALYA *et al.*, 2003).

A capacidade da biomassa para concentrar e imobilizar estes metais depende do(a): tipo da biomassa, mistura em solução, tipo de preparação da biomassa e ambiente de processo químico-físico. É importante notar que, a concentração de um metal específico pode ser alcançada quer durante a adsorção por meio da manipulação das propriedades de sorção do bioissorvente, ou na dessorção durante o ciclo de regeneração (VOLESKY, 2001).

Em suma, a bioissorção, está se tornando um componente importante em métodos integrados para o tratamento de efluentes aquosos. No entanto, há uma necessidade de investigar e desenvolver mais bioprocessos a fim de perceber os sistemas que são flexíveis, confiáveis e de baixo custo no tratamento de águas (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997). A pesquisa significativa para biomateriais adsorventes de metal seria muito acelerada se o fenômeno da bioissorção de metal fosse melhor compreendido, pois com o atual estado da técnica, triagem experimental de tipos selecionados de biomassa é a base para a descoberta de novos bioissorventes. Considerando o número de biomassa disponível e o número de metal de interesse, multiplicado pelo número de variáveis experimentais ou parâmetros do processo, o âmbito da tarefa de prospecção de novos bioissorventes de metais potencialmente viáveis é bastante grande (VOLESKY e HOLAN, 1995).

2.5.1 Mecanismo de Bioissorção

Devido à complexidade da estrutura dos organismos, os processos de bioissorção/acumulação implicam na existência de muitos caminhos (mecanismos) para as células capturarem o metal (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997). O estado da biomassa (viva ou morta), tipo de bio-material, propriedades da solução química do metal, condições ambiente/ambiental como o pH, influenciam o mecanismo de bioissorção do metal (DAS e KARTHIKA, 2008).

De acordo com a dependência do metabolismo da biomassa, o mecanismo de bioissorção pode ser classificado em dependente ou não dependente (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997). Como os processos dependentes envolvem o metabolismo

celular, dependem de energia da biomassa que deve estar ativa (células vivas). Neste tipo de processo há o transporte do metal através da membrana celular que resulta em acumulação intracelular, e é muitas vezes associada a um sistema de defesa ativa da biomassa, que reage na presença de metais tóxicos (AHALYA *et al.*, 2003). Obviamente, neste caso a bioissorção não é imediata, uma vez que requer o tempo para a reação da biomassa. Por sua vez, o processo independente, não é afetado pelo metabolismo da biomassa, podendo ocorrer em biomassas vivas ou mortas (FREITAS, 2007). Segundo Ahalya *et al.* (2003) durante este processo, também chamado de bioissorção passiva, a sorção do metal é por interação físico-química entre o metal e os grupos funcionais presentes na superfície da célula da biomassa e se baseia em adsorção física, troca iônica e adsorção química. Do ponto de vista da terminologia, o termo bioacumulação é normalmente aplicado para processos que envolvem o metabolismo celular e bioissorção para processo passivo com células mortas.

A bioacumulação se dá em duas etapas. Na primeira, os íons metálicos são adsorvidos à superfície de células através de interações entre os metais e os grupos funcionais da superfície das células. Este processo é independente do metabolismo e prossegue rapidamente, por qualquer um dos mecanismos de ligação do metal: complexação, troca iônica, adsorção física ou microprecipitação (DAS e KARTHIKA, 2008). Devido à complexidade de biomateriais utilizados, é possível que haja mais de um mecanismo agindo simultaneamente em diferentes graus, dependendo do bioissorvente e do ambiente de solução (VOLESKY, 2001). A bioissorção passiva é um equilíbrio dinâmico reversível de adsorção-dessorção (DAS e KARTHIKA, 2008).

Os íons metálicos, antes de chegarem a membrana e ao citoplasma celular, se deparam com a parede celular, que é constituída por uma variedade de polissacarídeos e proteínas e, portanto, oferece sítios ativos para ligação do metal. Diferenças na composição da parede celular entre os diferentes grupos de microrganismos, algas, bactérias, fungos e cianobactérias, causam diferenças significativas no tipo e quantidade de íon metálico ligado (DAS e KARTHIKA, 2008).

O segundo passo, devido a bioissorção ativa, os íons metálicos penetram na membrana celular e entram na célula (DAS e KARTHIKA, 2008). O mecanismo exato é difícil de ser identificado, pois o metal é transportado através da membrana

celular e pode sofrer o mesmo processo que os metais essenciais tais como o potássio, magnésio e sódio.

Vantagens da utilização da biomassa morta, em relação à biomassa viva: não há necessidade do controle de toxicidade, nem a adição de nutrientes para sobrevivência da biomassa, sendo a remoção do metal, frequentemente, muito eficiente. Além disso, pelo fato da biomassa morta comportar-se como um trocador iônico, o processo é muito rápido variando de alguns minutos a poucas horas. O metal pode ser desorvido prontamente e então recuperado se o valor e a quantidade de metal recuperado forem significantes e se a biomassa for abundante. A biomassa carregada de metal pode ser incinerada, desse modo eliminando um tratamento adicional. As desvantagens são: quando ocorre a saturação da biomassa, é necessário que seja realizada a dessorção do metal antes de reutilizá-la. O potencial para melhorias de processos biológicos é limitado porque não há controle biológico sobre a característica de bioissorvente durante o seu crescimento (AHLUWALIA e GOYAL, 2007).

2.5.2 Diferentes Tipos de Biomassa Utilizada na Biossorção

Existem vários requisitos necessários para conferir competitividade técnica e econômica ao processo de biossorção, tais como (MARTINS, 2004):

- a) A biomassa deve apresentar uma capacidade de acumulação elevada;
- b) A biomassa deve ser naturalmente abundante e apresentar baixo custo;
- c) As etapas da biossorção devem ser rápidas e eficientes;
- d) A biomassa deve ser reutilizável;
- e) Deve ser facilmente adaptável a diferentes tipos de reatores;
- f) O metal retido pelo bioissorvente deve ser de fácil recuperação a custo reduzido.

Em seguida será feita uma breve revisão dos principais tipos de biomassa passíveis de ser usados em processos de biossorção. Esta breve revisão englobará o grupo de algas, fungos e leveduras, resíduos biológicos e bactérias.

2.5.2.1 Algas

As algas compreendem vários grupos de seres vivos aquáticos e autotróficos, ou seja, que produzem a energia necessária ao seu metabolismo através da fotossíntese. A maior parte das espécies de algas é unicelular e, mesmo as mais complexas – algumas com tecidos diferenciados – não possuem verdadeiras raízes, caules ou folhas.

As algas oferecem diversas vantagens para bioissorção em função de sua área de superfície. Esta característica oferece uma conveniente base para a produção de partículas de bioissorvente adequadas para o processo de sorção. Elas contêm muitos polifuncionais sítios de ligação de metal, tanto para cátions ou ânions, sendo a bioissorção geralmente atribuída à parede celular, composta de um esqueleto fibrilar e de uma matriz amorfa. Sítios potenciais de ligação de metais catiônicos em componentes da célula de algas incluem carboxila, amina, fosfato, sulfato, sulfidrilo, hidroxila e grupos funcionais químicos contidos em proteínas celulares e açúcares (ALLURI *et al.*, 2007; DAS e KARTHIKA, 2008).

No entanto, deve notar-se que as algas não são consideradas resíduo. Na verdade, elas são a única fonte para a produção de ágar, alginato e do polissacarídeo carragenina. Portanto, deve-se ter muito cuidado durante a seleção de algas à bioissorção (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

2.5.2.2 Fungos e Leveduras

Os fungos são um vasto grupo de organismos classificados como um reino pertencente ao domínio Eukaryota, segundo a taxonomia de Lineu, desenvolvida por Carolus Linnaeus, no século XVIII. Estão incluídos neste grupo organismos de dimensões consideráveis, como os cogumelos, mas também muitas formas microscópicas, como os bolores. Foram já descritas umas 70.000 espécies, mas muitas estão ainda para serem identificadas e descritas.

Na natureza, o principal papel dos fungos é a decomposição de materiais orgânicos, fazendo com que os nutrientes retornam ao ciclo biogeoquímico. Em outros casos, pode ser visto como um ser patogênico, afetando animais e plantas e como organismos deteriorantes de materiais sintéticos e naturais como madeira,

tintas, couro, alimentos e tecidos. Além de serem usados em processos para produção de alimentos, antibióticos, polissacarídeos, enzimas e vitaminas (GADD, 1993).

Embora os fungos sejam um grupo grande e diverso de microorganismos eucariontes, dois grupos são de interesse e muitas pesquisas são relatadas e analisadas no campo da bio sorção: bolores e leveduras. Os bolores são fungos filamentosos e as leveduras são fungos unicelulares, sendo a maior parte delas classificadas como *Ascomycetes* (WANG e CHEN, 2009).

A retenção de metal pesado pelo fungo se dá através dos grupos químicos funcionais das células e em especial da parede celular, a qual contém grandes quantidades de polissacarídeos e proteínas. Os grupos funcionais capazes de sequestrar íons metálicos são diversos, tais como carboxila, hidroxila, sulfatos, fosfatos e grupos amina (QUINTELAS, 2007).

Os fungos crescem facilmente, produzem elevada quantidade de biomassa e podem ser facilmente manipulados geneticamente e morfológicamente. Estes fatores aliados ao fato de alguns processos industriais produzirem, como subproduto, elevadas quantidades de biomassa fúngica e de vários autores sugerirem que esta apresenta características que a tornam capaz de remover metais pesados, torna a biomassa fúngica um bio sorvente a ser levado em conta (WANG e CHEN, 2009).

A revisão na literatura sobre bio sorção do metal mostra que muitos estudos foram realizados utilizando biomassa fúngica, tais como *Rhizopus arrhizus*, *Saccharomyces cerevisiae* e *Aspergillus niger* (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

2.5.2.3 Resíduos Biológicos

Materiais biológicos, particularmente aqueles que contêm celulose, apresentam potencial capacidade de bio sorção. Os componentes básicos da biomassa de resíduos agrícolas incluem a hemicelulose, lignina, extrativos, lipídios, proteínas, açúcares simples, hidrocarbonetos com água, amido contendo uma variedade de grupos funcionais. Os grupos funcionais normalmente associados aos resíduos biológicos incluem álcoois, aldeídos, cetonas, grupos carboxílicos, fenólicos e outros grupos (SUD *et al.*, 2008). Estes grupos apresentam capacidade para sequestrar/acumular metais pesados por substituição de íons de hidrogênio por íons

metálicos em solução ou por doação de um par de elétrons de maneira a formar complexos com os íons metálicos presentes em solução (DEMIRBAS, 2008).

Resíduos biológicos são econômicos devido sua composição química única, abundante disponibilidade, são renováveis, apresentam baixo custo e são eficientes, sendo portanto, uma opção viável para remediação de metais pesados (SUD *et al.*, 2008).

2.5.2.4 Bactérias

As bactérias são as mais abundantes e versáteis de microorganismos e constituem uma parte significativa de toda a vida terrestre (WANG e CHEN, 2009). Uma bactéria é um organismo unicelular, procarionte, que pode ser encontrado na forma isolada ou em colônias e pertencente ao Reino Monera.

Bactérias são utilizadas como biossorventes devido ao pequeno tamanho, ubiquidade, capacidade de crescer em condições controladas e capacidade de resistência a uma vasta gama de condições ambientais (WAN e CHEN, 2009; QUINTELAS, 2007). Espécies de bactéria como *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Streptomyces*, *Escherichia*, *Micrococcus*, etc., têm sido testadas para remoção de metais ou orgânicos (WANG e CHEN, 2009)

As paredes celulares de bactérias são principalmente compostas pelo heteropolissacarídeo peptido-glicano, o qual é formado pelo ácido N-acetilmurâmico e a N-acetilglucosamina (DAS e KARTHIKA, 2008). Este polímero estrutural fornece grupos funcionais acídicos como os carboxílicos, fosforílicos e grupos amino, que são diretamente responsáveis pela reatividade das células bacterianas (KULCZYCKI *et al.*, 2002 citado por QUINTELAS, 2007).

2.5.3 Aplicação de Biossorventes na Remoção de Contaminantes

Como destacado, uma grande variedade de materiais biológicos podem ser utilizados para a remoção de metais pesados ou outras moléculas, baseada na capacidade de captação das biomassas ou seus derivados, a um baixo custo. A seguir, alguns trabalhos serão referenciados, os quais se encontram resumidos na Tabela 2.10.

A biossorção dos íons Cd, Pb e Cu, presentes em águas residuárias, pela biomassa seca fúngica *Phanerochaete chryosporium* na faixa de concentrações de 5 a 500 mg L⁻¹ foi estudada por Say *et al.* (2001). A máxima adsorção dos diferentes íons metálicos na biomassa fúngica foi obtida no pH 6,0 e o equilíbrio foi atingido depois de cerca de 6 h. Os dados experimentais da biossorção dos íons Cd (II), Pb (II) e Cu (II) tiveram boa concordância com os dados calculados pelo modelo de Langmuir.

Tabela 2.10 Resumo dos trabalhos de biossorção referenciados

Biomassa	Íons/molécula em estudo	Referência
<i>Phanerochaete chryosporium</i>	Cd (II), Pb (II) e Cu (II)	Say <i>et al.</i> (2001).
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	Hg (II), Cd (II) e Pb (II)	Tuzun <i>et al.</i> (2005)
Caule de uva	Cd (II) e Pb (II)	Martínez <i>et al.</i> (2006)
Lama seca ativada	Cd (II) e Pb (II)	Wang <i>et al.</i> (2006).
<i>Cephalosporium aphidicola</i>	Pb (II)	Tunali <i>et al.</i> (2006).
Casca de arroz, espigas de milho e serragem	Pb (II)	Abdel-Ghani <i>et al.</i> (2007)
<i>Egeria densa</i>	Cd (II), Cu (II) e Zn (II), corante reativo azul 5G	Pietrobelli (2007), Pietrobelli <i>et al.</i> (2009), Módenes <i>et al.</i> (2009a), Módenes <i>et al.</i> (2009b), Módenes <i>et al.</i> (2011b) e Módenes <i>et al.</i> (2012)
<i>Sargassum filipendula</i>	Cu (II) e Cd (II)	Fagundes-Klen <i>et al.</i> (2007)
Resina de valonia de tanino	Pb (II)	Özacar <i>et al.</i> (2008).
Resíduo de pinhão	Cr (VI)	Vaggetti <i>et al.</i> (2008)
<i>Laminaria hiperborea</i> , <i>Bifurcaria bifurcata</i> , <i>Sargassum muticum</i> e <i>Fucus spiralis</i>	Cd (II), Zn (II) e Pb (II)	Freitas <i>et al.</i> (2008)
<i>Ceramium virgatum</i>	Cd (II)	Sarı e Tuzen (2008)
<i>Amanita rubescens</i>	Pb (II) e Cd (II)	Sarı e Tuzen (2009).
Bagaço de laranja	Pb (II), Cu (II), Zn (II) e Ni (II)	Montanher (2009)
Bagaço de laranja	Corante reativo 5G	Fiorentin <i>et al.</i> (2010)

continua

Tabela 2.10 Resumo dos trabalhos de bioissorção referenciados

Biomassa	Íons/molécula em estudo	Referência
<i>Eichhornia crassipes</i>	Cu (II), Cd (II) e Zn (II)	Lavarda (2010), Módenes et al. (2011a), Módenes et al. (2011c), Módenes et al. (2012)
Sargassum filipendula	Cu (II), Cd (II) e Zn (II)	Fagundes-Klen et al. (2011)
Resíduos de macadâmia	Cu (II)	Boas et al. (2012)
Carvão ativado	azul turquesa QG e amarelo reativo 3R	Borba et al. (2012)
Clinoptilolite e Erionite	ácido azul 25, básico azul 9, básico violeta 3, íons Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ e Cd ²⁺	Hernández-Montoya et al. (2013)

Tuzun *et al.* (2005) utilizaram a microalga *Chlamydomonas reinhardtii* para a bioissorção dos íons Hg (II), Cd (II) e Pb (II). A adsorção máxima dos íons Hg (II) e Cd (II) na biomassa *Chlamydomonas reinhardtii* foi observada em pH 6,0 e o valor correspondente para o Pb (II) foi de 5,0. A bioissorção de Hg (II), Cd (II) e Pb (II) na biomassa da microalgas aumentou quando a concentração inicial dos íons Hg (II), Cd (II) e Pb (II) foi aumentada no meio. As capacidades máximas de bioissorção da microalga para Hg (II), Cd (II) e Pb (II) foram de $72,2 \pm 0,67$, $42,6 \pm 0,54$ e $96,3 \pm 0,86$ mg.g⁻¹ de biomassa seca, respectivamente. A ordem de afinidade para a biomassa foi Pb (II) > Hg (II) > Cd (II). O equilíbrio de bioissorção foi atingido em aproximadamente 60 min e foi bem descrito pela isoterma de Freundlich. A mudança de temperatura na faixa de 5 - 35 °C não afetou a capacidade de bioissorção.

Martínez *et al.* (2006) investigaram o potencial de caule de uva gerado no processo de produção de vinho na remoção do cádmio e chumbo a partir de soluções aquosa. Os efeitos do tempo de contato, pH da solução, meio iônico, a concentração inicial do metal, presença de outros íons metálicos foram estudados em sistema fechado e batelada a 20°C. Adsorção máxima para ambos os metais ocorreram em pH inicial em torno de 5,5. O processo de equilíbrio foi bem descrito pelo modelo de Langmuir, com máxima capacidade de sorção do caule de uva de

0,241 e 0,248 mmol.g⁻¹ para o Pb (II) e Cd (II), respectivamente, com pH em torno de 5,5. Estudos cinéticos mostraram bom coeficiente de correlação para modelo cinético de pseudosegunda ordem. A presença de NaCl e NaClO₄ na solução causou a diminuição de sorção de Pb e Cd, sendo a adsorção do último mais fortemente reduzida. A presença de outros metais no processo de adsorção não afetou a remoção de Pb, enquanto que a de Cd foi muito reduzida. Assim, para o Cd parece ser um caso de concorrência de sorção, e portanto, os locais de ligação do sorvente não são específicos para cada íon de metal. Os resultados mostraram que este biossorvente pode ser uma alternativa para materiais mais caros como o carvão ativado no tratamento de resíduos líquidos contendo metais.

A remoção de íons de Cd (II) e Pb (II) a partir de soluções aquosas, utilizando lama seca ativada em sistema fechado e batelada tem sido investigada por Wang *et al.* (2006). A lama ativada é um complexo de micro-organismos principalmente contendo bactérias que foram derivadas de um sistema de tratamento biológico de tratamento de efluente municipal, que após coleta foi centrifugada a 2000 rpm por 5 minutos, lavada duas vezes com água deionizada para remoção de materiais em suspensão, seca a 60°C até peso constante e em seguida, triturado até uma consistência arenosa para produzir amostras granulares de biossorvente. O efeito do pH da solução, concentração inicial de íons metálicos, e temperatura sob a remoção dos íons Cd (II) e Pb (II) foram determinados. Os resultados dos estudos cinéticos mostraram que os processos de absorção dos dois íons metálicos seguem a expressão de velocidade de pseudosegunda ordem. Os dados de equilíbrio se ajustam muito bem tanto para o modelo de Langmuir como de Freundlich. A análise FT-IR mostraram que o principal mecanismo de biossorção de Cd (II) e Pb (II) na lama seca ativada era a sua ligação com o grupo amida primária.

A biossorção de Pb (II) pela *Cephalosporium aphidicola* foi examinada por Tunali *et al.* (2006). Os efeitos do pH, tempo de contato, concentração de biossorvente e do chumbo (II) e temperatura na biossorção foram avaliados. A biossorção do Pb (II) foi rápida e o equilíbrio foi atingido em 30 min. Verificou-se que o processo global de biossorção foi melhor descrito pelo modelo cinético de pseudosegunda ordem. Dados obtidos a partir de estudos em sistema fechado batelada se ajustaram bem aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-

Radushkevich (D-R). A capacidade máxima de adsorção (q_{max}) do Pb(II) na *C. aphidicola* foi de $4,46 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$.

Abdel-Ghani *et al.* (2007) avaliou a remoção de chumbo (II) de águas residuais por diferentes adsorvente de baixo custo. Casca de arroz, espigas de milho e serragem foram usadas em diferentes proporções de adsorventes por quantidade de íon. A influencia do pH, tempo de contato, concentração de metal, concentração do adsorvente em relação a seletividade e sensibilidade de remoção foi investigado. A eficiência de adsorção é função do pH, e aumenta com o elevação do pH na faixa de 2,5 a 6,5. O tempo de equilíbrio foi atingido após 120 min e a porcentagem máxima de remoção foi obtida a um peso de adsorvente de 1,5 g. As isothermas de Langmuir, Freundlich e Temkin foram ajustadas aos dados do equilíbrio, sendo o modelo de Temkin o que melhor se ajustou.

Pietrobelli (2007) avaliou o potencial da macrófita aquática, *Egeria densa*, seca, na remoção dos íons metálicos Cd (II), Cu (II) e Zn (II). A pesquisadora realizou testes para verificação da influência do pH, temperatura de secagem do biossorvente, temperatura de biossorção e tamanho das partículas a serem utilizados nos testes cinéticos e de equilíbrio. No teste cinético, em pH 5, a autora verificou um tempo de equilíbrio de 45 min para o Cd (II) e Zn (II) e de 2 horas para o íon Cu(II), com taxa de remoção de 70%. O modelo cinético que melhor se ajustou aos dados foi de pseudosegunda ordem para todos os íons metálicos. No estudo de equilíbrio da biossorção dos íons metálicos, monocomponentes, a autora realizou experimentos à temperatura controlada, sob agitação constante e com pH ajustados em 4, 5 e 6 e sem ajuste. Aos dados experimentais de equilíbrio, o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir, com pH ótimo 5, cujos parâmetros q_{max} e b para os íons de Cd, Cu e Zn foram: $1,28 \text{ mequiv.g}^{-1}$ e $0,40 \text{ l.g}^{-1}$, $1,47 \text{ mequiv.g}^{-1}$ e $3,73 \text{ L.g}^{-1}$, $0,922 \text{ mequiv.g}^{-1}$ e $0,829 \text{ L.g}^{-1}$, respectivamente. Assim, pelos resultados obtidos a pesquisadora conclui que a biomassa da macrófita aquática *Egeria densa* possui grande potencial para o tratamento de efluentes contendo metais pesados.

Fagundes-Klen *et al.* (2007) estudaram o processo de biossorção dos íons cobre-cádmio, em mistura binária utilizando algas marinhas *Sargassum filipendula*. Um conjunto de experimentos, em sistema fechado e batelada, foi feito para obtenção dos dados de equilíbrio nas condições operacionais de 30°C e pH 5. A interpretação dos dados de equilíbrio foi baseada nas isothermas de adsorção binária

nas formas de Langmuir e Freundlich. Para avaliar os parâmetros do modelo, procedimento não linear de identificação foi utilizado baseado no método estatístico dos mínimos quadrados e otimização local SIMPLEX. Uma análise dos resultados obtidos demonstrou, segundo os autores, que a alga marinha biomassa tem maior afinidade para os íons cobre do que cádmio. A capacidade máxima de adsorção para o sistema binário foi aproximadamente $1,16 \text{ mequiv.g}^{-1}$.

A adsorção de chumbo em resina de valonia de tanino, em sistema fechado e batelada, foi estudada por Özacar *et al.* (2008). O objetivo do estudo foi compreender os mecanismos que governam a remoção do chumbo e de encontrar uma isoterma de equilíbrio e modelo cinético para a remoção do chumbo. Modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich foram aplicados para descrever a isoterma de biossorção do íon chumbo, sendo o modelo de Langmuir o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Aos dados experimentais cinéticos foram ajustados por quatro modelos de adsorção: as equações pseudoprimeira e segunda ordem, a equação de Elovich e equação de difusão intrapartícula. Os resultados mostram que a equação de pseudosegunda ordem fornece a melhor correlação para o processo de adsorção.

Vagheti *et al.* (2008) avaliaram a viabilidade do revestimento de frutas brasileiras de pinho, o resíduo do pinhão, como biossorvente para remoção do metal pesado cromo (VI) de soluções aquosas. A biossorção foi realizada usando sistema fechado e batelada, com estudo do efeito do pH, tempo de contato, dosagem de biossorvente sobre a capacidade de adsorção. Os dados cinéticos de biossorção melhor se ajustaram ao modelo de quimissorção de Elovich, obtendo-se a taxa de adsorção inicial de 284,9, 396,9 e 461,5 $\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ utilizando como concentração inicial de Cr(VI) de 500, 700 e 1000 mg.L^{-1} , respectivamente. A capacidade máxima de adsorção do biossorvente foi de 240 mg.g^{-1} , colocando este biossorvente como um dos melhores adsorventes para a remoção do Cr (VI) a partir de efluentes aquosos.

Segundo Freitas *et al.* (2008), espécies específicas de macro algas marinhas *Laminaria hiperborea*, *Bifurcaria bifurcata*, *Sargassum muticum* e *Fucus spiralis* mostraram-se eficazes para a remoção de metais tóxicos Cd (II), Zn (II) e Pb (II) a partir de solução aquosa. As concentrações inicial de metais em solução foram entre 75 e 100 mg L^{-1} . As capacidades de biossorção observados para os íons de zinco,

cádmio e chumbo estavam na faixa de 23,9 - 39,5 mg.g⁻¹, 18,6 - 32,0 mg.g⁻¹ e 32,3 - 50,4 mg.g⁻¹, respectivamente. Estudos cinéticos mostraram que a taxa de adsorção do metal é rápida, com redução de 75% da quantidade total ocorrendo nos primeiros 10 minutos para todas as espécies de algas. Os dados experimentais cinéticos foram bem ajustados por uma equação de taxa de pseudosegunda ordem. A contribuição do mecanismo de difusão interna foi significativa apenas para a fase inicial de bioadsorção. Os resultados indicam que todas as espécies de macro algas estudadas podem fornecer uma tecnologia eficiente e de custo eficaz para a eliminação de metais pesados a partir de efluentes industriais.

As características de bioadsorção do Cd (II) utilizando a alga vermelha *Ceramium virgatum* foram investigadas por Sarı e Tuzen (2008). Parâmetros experimentais que afetam o processo de bioadsorção tais como pH, tempo de contato, dosagem de biomassa e temperatura foram estudados. Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) foram aplicados para descrever as isotermas de bioadsorção. A capacidade de bioadsorção de Cd (II) pela *C. virgatum* foi de 39,7 mg.g⁻¹ e a avaliação dos dados experimentais em termos da cinética demonstraram que a bioadsorção do Cd (II) se ajustaram bem a cinética de pseudosegunda ordem.

As características de bioadsorção de Pb (II) e Cd (II) a partir de uma solução aquosa de íons utilizando biomassa do macrofungo (*Amanita rubescens*) foram investigadas por Sarı e Tuzen (2009). Os pesquisadores avaliaram a bioadsorção em função do pH, dosagem de biomassa, tempo de contato e temperatura. Modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) foram aplicados para descrever a isoterma de bioadsorção dos íons metálicos pela biomassa *A. rubescens*. Os dados se ajustaram melhor ao modelo de D-R, com coeficiente de correlação (R²) de 0,995 e 0,991 para o Pb (II) e Cd (II), respectivamente. A capacidade máxima de bioadsorção do *A. rubescens* para o Pb (II) e Cd (II) foi de 38,4 e 27,3 mg.g⁻¹, respectivamente, em condições ótimas de pH 5,0, tempo de contato 30 min, dosagem de biomassa de 4 g.L⁻¹, e temperatura de 20°C. Os dados experimentais foram também testados em termos da cinética de bioadsorção utilizando os modelos cinéticos pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem. Os resultados mostraram que os processos de bioadsorção do Pb (II) e Cd (II) seguem cinética de pseudosegunda ordem. Baseado em todos os resultados, os autores concluem que

o fungo *A. rubescens* pode ser utilizado como uma alternativa para o tratamento de efluente contendo Pb (II) e Cd (II), pois é de baixo custo e possui elevada capacidade de bioadsorção.

A biomassa de bagaço de laranja *in natura* e modificada com solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ foi avaliada por Montanher (2009) como bioadsorvente de íons Pb (II), Cu (II), Zn (II) e Ni (II) presentes em soluções aquosas. Parâmetros como pH, força iônica, concentração da biomassa, concentração dos íons metálicos e temperatura foram avaliados em sistema fechado e batelada de modo a encontrar as melhores condições para a sorção dos íons metálicos. As maiores eficiências de sorção foram alcançadas entre pH 4 e 7. A cinética de sorção é rápida (30min) e foi melhor descrita pelo modelo de pseudosegunda ordem, que aponta para um processo de sorção química. O modelo de isoterma que se adequou melhor aos dados experimentais foi o de Langmuir, que forneceu a constante de equilíbrio do processo de sorção e a capacidade máxima de cada íon metálico que pode ser retido no sorvente. Com estes dados concluiu-se que o bagaço de laranja modificado com solução de NaOH é mais eficiente na sorção dos íons metálicos do que o bagaço *in natura*.

Pietrobelli *et al.* (2009) estudaram o potencial de remoção dos íons Cd, Cu, Zn pela macrófita morta *Egeria densa*. A cinética e equilíbrio de adsorção destes metais na *E. densa* foram realizados em regime descontínuo com temperatura controlada e agitação constante. Segundo os autores, a taxa de adsorção de todos os metais aumentou com a elevação do pH. Para os testes cinéticos de adsorção, o tempo de equilíbrio para todos os metais foi em torno de 45 a 60 min. Os dados de equilíbrio em pH 5 foi melhor descrito pela isoterma de Langmuir que de Freundlich, com taxa de adsorção e capacidade máxima de adsorção de 0,43 L.g⁻¹ e 1,25 mequiv.g⁻¹ para o Cd, 4,11 L.g⁻¹ e 1,43 mequiv.g⁻¹ para Cu, e 0,83 L.g⁻¹ e 0,93 mequiv.g⁻¹ para Zn. Estes parâmetros de adsorção para *E. densa* sugerem que a macrófita *E. densa* tem um bom potencial de remoção de metal para aplicações em tratamento de efluentes.

Módenes *et al.* (2009a) estudaram a capacidade de bioadsorção da macrófita aquática *Egeria densa* seca na remoção do íon zinco. Os testes cinético e de equilíbrio foram realizados em sistema fechado e batelada com temperatura, agitação e pH controlados. Os resultados obtidos na cinética de bioadsorção demonstram uma rápida remoção do zinco (II), com tempo de equilíbrio em torno de

45 minutos e taxa de remoção superior a 70%. O modelo cinético de pseudosegunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais. No estudo do equilíbrio, verificou-se que o modelo de Langmuir ajustou-se melhor aos dados experimentais, com capacidade máxima de sorção de $0,92 \text{ mequiv.g}^{-1}$ e razão entre as taxas de sorção e dessorção de $0,829 \text{ L.g}^{-1}$ em pH 5. Os resultados obtidos, segundo os autores, demonstram que a macrófita *E. densa* tem potencial para ser utilizada em sistemas de tratamento de efluentes industriais.

Módenes *et al.* (2009b) estudaram o potencial de remoção de Cd^{2+} pela biomassa morta *Egeria densa*. A influência do pH da solução de metal, a secagem da planta e a temperatura da solução de metal e tamanho da partícula do bioissorvente foi previamente estudados em sistema fechado e batelada. A taxa de adsorção do cádmio aumentou com o aumento do pH. A remoção do cádmio foi em torno de 70% em temperatura de secagem e temperatura de solução de 30°C , assumindo como melhores condições de temperatura. O efeito do tamanho da partícula não teve influência significativa na remoção do cádmio. Os dados cinéticos de bioissorção foram melhor ajustados pelo modelo de pseudosegunda ordem. O tempo de equilíbrio nos experimentos foi ao redor de 45 minutos com remoção de 70% de cádmio. Os dados de equilíbrio em pH 5 foram melhor descritos pela isoterma de Langmuir que de Freundlich, com uma taxa de adsorção e capacidade máxima de sorção do metal de $0,40 \text{ L.g}^{-1}$ e $1,28 \text{ mequiv.g}^{-1}$, respectivamente. Os valores dos parâmetros cinéticos foram próximos de outros bioissorventes, indicando que a macrófita *E. densa* pode ser utilizada como material bioissorvente em sistema de tratamento de efluente.

Fiorentin *et al.* (2010) utilizou o bagaço de laranja como uma alternativa para remoção do corante reativo 5G de solução aquosa. A influência do pH da solução de corante, a secagem bioissorvente, a temperatura da solução de corante e tamanho de grão bioissorvente foi estudada em sistemas fechado e batelada, de modo a melhorar a cinética de bioissorção e as condições experimentais de equilíbrio. Experimentos cinéticos em sistema fechado e batelada foram realizados com diferentes concentrações de corante a duas temperaturas. Os dados cinéticos de bioissorção foram bem ajustados pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. Os dados de equilíbrio de adsorção foram interpretados por meio da aplicação de um modelo agregado formado pelos modelos isotérmicos e

modelo de BET, e os seus parâmetros ajustáveis foram determinados pelo método do PSO. Os modelos de isotermas com comportamento em forma de “s”, tais como a isoterma combinada de Langmuir-BET, descreveram satisfatoriamente os dados de equilíbrio, o que sugere que a remoção de corante baseia-se num processo de adsorção de multi-camadas para a bagaço de laranja.

Lavarda (2010) avaliou a capacidade da macrófita *Eichhornia crassipes* e investigou o equilíbrio e a cinética de adsorção dos íons cobre, cádmio e zinco, em sistemas monocomponentes, multicomponentes binário e ternário de sorção. Para tanto, testes preliminares foram realizados a fim de determinar a temperatura de secagem da planta (30 e 50°C), a temperatura de sorção (25, 30, 40 e 45°C) e o tamanho dos grânulos do biossorvente (0,147, 0,295 e 0,589 mm) ótimos para a realização do teste cinético e teste de equilíbrio. A temperatura de secagem da macrófita que obteve um maior desempenho na remoção dos íons metálicos foi a de 30°C. Para as temperaturas de sorção, a porcentagem mais elevada de remoção dos metais foi observada em 30°C. Por outro lado, os experimentos de sorção em várias granulometrias não mostraram diferenças significativas na remoção dos íons metálicos em relação à mistura delas ou entre as diferentes granulometrias testadas.

Os resultados dos testes cinéticos monocomponentes de Lavarda (2010) mostraram que o tempo de equilíbrio, em pH 5, foi alcançado em torno de 2 h, 1 h e 45 min para Zn (II), Cu (II) e Cd (II), respectivamente. No entanto, no sistema binário Zn (II) – Cd (II), os tempos de equilíbrio foram de 1 e 2 h para o Zn (II) e para o Cd (II), respectivamente. De maneira similar, tempos de equilíbrio de 1 e 2 h também foram alcançados para o Cu (II) e para o Cd (II), respectivamente, no sistema binário Cu (II) – Cd (II) e de 45 min para ambos os íons Zn (II) e Cu (II) no sistema binário Zn (II) – Cu (II).

Segundo Lavarda (2010), a partir do teste cinético ternário foi possível observar que o tempo de equilíbrio para os íons Zn (II) e Cd (II) foram de 45 min, enquanto que para o Cu (II) o tempo de equilíbrio foi de 1h. Os dados experimentais da cinética em pH 5 foram, segundo o autor, melhor ajustados pelo modelo cinético de pseudosegunda ordem de acordo com o valor do coeficiente de correlação obtido. Os dados de equilíbrio para os sistemas monocomponentes foram melhor descritos pela isoterma de Langmuir em pH 5 para todos os íons metálicos, obtendo-se os valores das capacidades máximas de sorção (q_{max}) em torno de $0,6\text{mequiv.g}^{-1}$

para todos os metais. Os dados de sorção para os sistemas binários foram avaliados por meio das isotermas de superfície de resposta pelo modelo de Langmuir e os parâmetros ajustáveis foram determinados pelo método PSO (*Particle Swarm Optimization*). A partir dos resultados obtidos na modelagem dos dados binários as capacidades máximas de sorção dos íons metálicos foram: 0,49 e 0,21 mequiv.g⁻¹ para o Zn (II) e o Cu (II), respectivamente, no sistema binário Zn (II) – Cu (II); 0,42 e 0,17 mequiv.g⁻¹ para o Cu (II) e o Cd (II), respectivamente, no sistema Cu (II) – Cd (II) e 0,46 e 0,17 mequiv.g⁻¹ para o Zn (II) e o Cd (II), respectivamente, no sistema Zn (II) – Cd (II). Enquanto que, para o sistema ternário, as capacidades máximas de sorção foram de 0,27; 0,65 e 0,30 mequiv.g⁻¹ para o Zn (II), o Cu (II) e o Cd (II), respectivamente. Segundo o pesquisador, os resultados obtidos na cinética de adsorção e de equilíbrio sugerem que a biomassa da *E. crassipes* pode ser utilizada com um baixo custo e é um bioissorvente alternativo para o uso em sistemas de tratamento de efluentes industriais.

Fagundes-Klen *et al.* (2011) estudaram a bioissorção, em solução monocomponente, dos íons Cu²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ pela alga marinha *Sargassum filipendula* pré-tratada com CaCl₂ 0,5 M. Os experimentos foram realizados em sistema fechado e batelada, em diferentes pHs fixos (3,0; 4,0; 5,0 e 6,0) e 30°C. Todos os dados de equilíbrio obtidos foram representados empregando dois modelos de isotermas de adsorção dependentes do pH, baseados na isoterma de Langmuir. Redes neurais artificiais também foram utilizadas para representar o efeito do pH sobre o equilíbrio da bioissorção, sendo as variáveis de entrada da rede a concentração de equilíbrio do metal e o respectivo pH e, como variável de saída, a quantidade adsorvida pela biomassa. Os resultados mostraram que a modelagem utilizando as redes neurais artificiais foi mais eficiente do que a modelagem através das isotermas de adsorção.

Módenes *et al.* (2011a), estudaram a capacidade de sorção do cobre (II) e cádmio (II) em sistema monocomponente e bicomponente pela *Eichhornia crassipes*. Experimentos em sistema fechado e batelada em temperatura controlada, agitação constante e pH 5 foram realizados para obtenção de dados cinéticos e de equilíbrio para a biomassa seca da planta *Eichhornia crassipes*. Um tempo de equilíbrio de 60 min foi atingido para os íons Cu (II) e Cd (II) nos sistemas monocomponente e multicomponente. Os autores verificaram que os dados experimentais cinéticos

foram melhor descritos pelo modelo de pseudosegunda ordem. Aos dados de equilíbrio foram ajustados seis modelos de isoterma, sendo o modelo de Langmuir o que melhor se ajustou. Para prever a adsorção do sistema binário, um modelo de Langmuir expandido a multicomponente foi aplicado, e os parâmetros ajustáveis foram estimados pelo método de PSO. Por fim, os resultados demonstraram que a afinidade de cada íon de metal sobre a superfície do biossorvente *E. crassipes* é influenciada pela presença do outro.

Módenes *et al.* (2011b), avaliaram o potencial de biossorção da biomassa seca da macrófita aquática *Egeria densa* na remoção do corante reativo azul 5G presente em efluentes de indústrias têxteis. O teste cinético e de equilíbrio foram realizados em sistema fechado e batelada sob agitação constante, com pH e temperatura controlados. Os resultados obtidos na cinética de biossorção demonstram uma rápida remoção do corante reativo azul 5G, com tempo de equilíbrio em torno de 120 minutos e taxa de remoção de aproximadamente 95%. O modelo cinético de pseudosegunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais. No estudo do equilíbrio, verificou-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando capacidade máxima de biossorção de 29,12 mg g⁻¹ e razão entre as taxas de sorção e dessorção de 0,13 L g⁻¹. Os resultados obtidos demonstram, segundo os autores, que a macrófita *E. densa* tem potencial para ser utilizada em sistemas de tratamento de efluentes industriais.

Módenes *et al.* (2011c) avaliaram a capacidade de sorção dos íons zinco e cádmio em sistema binário pela *Eichornia crassipes* em reator batelada. O efeito de duas temperaturas de secagem do biossorvente (30 e 50 °C), temperatura da solução (faixa de 25 a 45 °C), tamanho de partícula (0,147, 0,295 e 0,589 mm) e com tamanho do biossorvente não uniforme, e pH da solução (3 a 5) no desempenho do processo de biossorção foram investigados em sistema monocomponente. Um aumento na remoção de Zn (II) e Cd (II) foram atingidos em temperatura de 30 °C e com tamanhos de partícula não uniformes. Tempo de equilíbrio de 60 min foi atingido para os íons Zn (II) e Cd (II). Além disso, verificou-se que os dados cinéticos globais foram melhores descritos pelo modelo de pseudosegunda ordem. Isotermas de adsorção multicomponente clássicas foram testadas bem como a isoterma estendida de Langmuir, mostrando boa concordância com os dados binários de

equilíbrio. A capacidade máxima associada a *E. crassipes* foi em torno de 0,65 mequiv.g⁻¹, e o biossorvente mostrou maior afinidade de adsorção para os íons zinco do que para o cádmio em sistema binário.

Boas *et al.* (2012) analisaram a eficiência de resíduos de macadâmia (mesocarpo e endocarpo) com e sem modificações químicas na biossorção de íons cobre II. As modificações químicas no biossorvente foram realizadas com hidróxido de sódio (NaOH) e com NaOH mais ácido cítrico e comprovadas por espectroscopia na região do infravermelho, como também pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) observando-se aumento da rugosidade na superfície.

Borba *et al.* (2012) avaliaram o desempenho do carvão ativado na adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R. Para tanto, foram obtidos dados experimentais da cinética e do equilíbrio de adsorção para cada corante individualmente. Os experimentos foram conduzidos em sistema fechado e batelada sob temperatura e agitação controlada. Para descrever o equilíbrio de adsorção foi utilizado o modelo de isoterma de Langmuir. Para descrever a cinética de adsorção foram utilizados modelos matemáticos baseados nos mecanismos de transferência de massa que ocorrem no processo de adsorção (difusão no filme externo, adsorção na superfície, difusão nos poros). Os dados experimentais de equilíbrio mostraram que o processo de adsorção dos corantes pelo carvão ativado é favorável, sendo que a isoterma de Langmuir descreveu satisfatoriamente o equilíbrio de adsorção dos sistemas investigados. Os dados experimentais da cinética de adsorção mostraram que o tempo de equilíbrio foi de 800 e 1200 min para os corantes azul e amarelo, respectivamente. Na descrição da cinética de adsorção, os três modelos testados representaram de forma eficiente o processo.

Módenes *et al.* (2012) investigaram, em sistema fechado e batelada, a adsorção dos íons Zn (II) e Cu (II) em duas macrófitas secas: *Egeria densa* e *Eichhornia crassipes*. Todos os experimentos em mono e bicomponente foram realizados sob agitação constante, pH 5, com mistura de tamanho de partículas e temperaturas de secagem e de sorção de 30 °C. Um tempo de equilíbrio no intervalo de 20 a 45 min foi obtido com a macrófita *E. densa*, enquanto que para a *E. crassipes* tempo de 30 a 60 min. Constatou-se também que o conjunto de dados cinéticos foi melhor descrito pelo modelo de pseudosegunda ordem, e que o modelo de difusão Intrapartícula foi envolvido no processo de sorção. Finalmente, o modelo

multicomponente estendido de Langmuir e os parâmetros de identificação baseados no método PSO foram efetivamente usados na reprodução dos dados experimentais e previsão da capacidade máxima de sorção dos íons Zn (II) e Cu (II) em solução binária. Finalmente, os resultados têm mostrado que a capacidade máxima para cada íon é um parâmetro dependente da outra espécie de uma mistura, sendo que a soma da capacidade de adsorção dos metais assume um valor constante.

Hernández-Montoya *et al.* (2013) estudaram a adsorção do ácido azul 25, básico azul 9, básico violeta 3, íons Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} em soluções únicas e binária corante-metal utilizando dois materiais minerais: clinoptilolite (CL) e ER (Erionite). Os dois materiais zeólitos foram caracterizados por espectroscopia FT-IR, titulação potenciométrica e isoterma de adsorção de nitrogênio em 77 K. Resultados indicam que o ER tem um caráter ácido e alta superfície específica ($401 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) em contraste com a zeólita CL ($21 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). A remoção de corante foi muito similar para as duas zeólitas e mostrou uma considerável seletividade de corantes básicos em comparação com corantes ácidos. No caso de metais pesados, ER foi mais efetiva no processo de adsorção mostrando uma seletividade de $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$. Em multicomponentes a adsorção teve um efeito antagônico entre a remoção de corantes básicos e metais pesados. Particularmente, a quantidade adsorvida de violeta básico 3 diminuiu mais significativamente quando o metal pesado estava presente em contraste com o azul básico 9.

2.6 SOJA

A importância do agronegócio na economia brasileira é indiscutível. A relevância deste segmento está representada por sua participação no produto interno bruto de aproximadamente 22,5% em 2011 (CEPEA, 2011). O agronegócio se destaca não apenas por sua grande produção ou geração de empregos, mas também pela sua importância na pauta de exportações e por sua contribuição para o saldo comercial brasileiro. As exportações brasileiras do agronegócio de 2012 somaram o valor de US\$ 95,81 bilhões, incremento de 1% (US\$ 846 milhões) em relação a 2011, quando as exportações atingiram US\$ 94,97 bilhões. As informações são da Secretaria de Relações Internacionais do Agronegócio, do

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa), a partir dos dados do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (Mdic)³.

No contexto do agronegócio, o complexo soja representa a mais expressiva cadeia produtiva nacional. Na safra de 2012/2013, a produção de soja teve crescimento de 25,7% em relação a safra anterior e produção estimada em 83,42 milhões de toneladas. Em relação à área cultivada, o aumento da soja foi de 10,4%, passando de 25 para 27,6 milhões de hectares⁴. Os estados brasileiros que se destacam na produção de soja são o Mato Grosso e o Paraná.

A cadeia produtiva da soja envolve as atividades de produção agrícola propriamente dita (lavoura, pecuária, extração de óleo vegetal) e aquelas relacionadas ao fornecimento de insumos. A partir das fazendas, a soja em grão segue por ferrovias, rodovias ou hidrovias, com destino a armazenagem, para sofrer algum tipo de processamento industrial (produção de farelo para alimentação de aves e suínos, indústria de alimentos ou indústria de biodiesel) ou para ser direcionada para exportação (TAVARES, 2004).

2.6.1 Breve Histórico do Cultivo de Soja no Brasil

Os primeiros registros do cultivo da soja no Brasil são do início do século XX, nos Estados de São Paulo e Rio Grande do Sul. Até os anos 1940, a produção concentrava-se no Sul e era destinada à alimentação de suínos. Na década seguinte, o governo elegeu a soja como cultura a ser rotacionada com o trigo, e seu plantio cresceu. A partir dos anos 60, ela ganhou escala comercial com a mecanização pesada e os agrotóxicos. A partir daí, a soja foi ganhando o espaço que antes era de lavouras de subsistência e pequenas plantações voltadas para o mercado interno de alimentos, reduzindo áreas plantadas com feijão, milho e mandioca. A safra da soja saltou de uma média anual de 0,5 milhão de toneladas na década de 60 para 7,3 milhões de toneladas na década seguinte (FOCUS, 2010).

³ Informações obtidas no seguinte site: RuralBR agricultura. Postado em 10/01/2013. Disponível em: <<http://agricultura.ruralbr.com.br/noticia/2013/01/exportacoes-do-agronegocio-atingem-novo-recorde-em-2012-4006923.html>> Acesso em: 22/04/2013 9:25 h.

⁴ Informações obtidas no seguinte site: RuralBR agricultura. Postado em: 07/02/2013. Disponível em: <<http://agricultura.ruralbr.com.br/noticia/2013/02/safra-de-graos-bate-novo-recorde-com-185-milhoes-de-toneladas-aponta-conab-4037393.html>> Acesso em: 22/04/2013 às 09:36 h

Nos anos 1970, o cenário internacional contribuiu significativamente para a ampliação da cultura em outras regiões do Brasil. O crescimento da avicultura no mundo provocou um aumento da demanda pelo farelo de soja, principalmente na Europa e Japão. Ao mesmo tempo, fatores climáticos afetaram a produção de ração animal à base do farelo de peixe e a solução encontrada foi o estímulo à produção da soja em países sul-americanos, em especial, no Brasil (FOCUS, 2010).

Entre 1970 e 1989, os investimentos em programas de melhoramento e adaptação das sementes da soja ao clima tropical e estímulos à mecanização da agricultura do Cerrado influenciaram sua rápida expansão, provocando um crescimento de 1,72 para 8,77 milhões de hectares plantados. Em paralelo, a queda do preço do café no mercado internacional fez com que o governo oferecesse empréstimos a juros baixos, incentivando a erradicação dessa cultura e a sua substituição pela soja (FOCUS, 2010).

A partir dos anos 1980, a soja ocupou o Centro-Oeste brasileiro, região que responde até hoje pela maior parte da produção do país. A década de 1990 foi marcada pela liberalização dos mercados e a queda das barreiras às importações, reforçando a importância do setor nas exportações brasileiras (FOCUS, 2010).

2.6.2 Casca de Soja como Subproduto da Produção de Óleo de Soja

A Figura 2.7 apresenta um esquema simplificado de produção de óleo de soja, com enfoque à etapa de recebimento dos grãos (subetapas de recepção, pré-limpeza, secagem e armazenagem); e subetapas de quebra e descasque da etapa do preparo dos grãos à extração do óleo de soja, as quais são anteriores ao subproduto casca de soja.

Os grãos de soja, com composição média apresentada na Tabela 2.11, colhidos nos campos de produção ou armazenados nos centros de distribuição são transportados por via rodoviária, ferroviária ou hidroviária até as indústrias de esmagamento. Visto que a colheita de grãos é sazonal, com época determinada pelo clima da região produtora, todo o produto a ser trabalhado no ano é, durante um curto período do ano, recebido e armazenado. Para que o produto não sofra deterioração é realizada a pré-limpeza e a secagem dos grãos até uma umidade

pré-determinada (em torno de 14% à soja) à 38 °C, para então ser armazenada sob condições controladas.

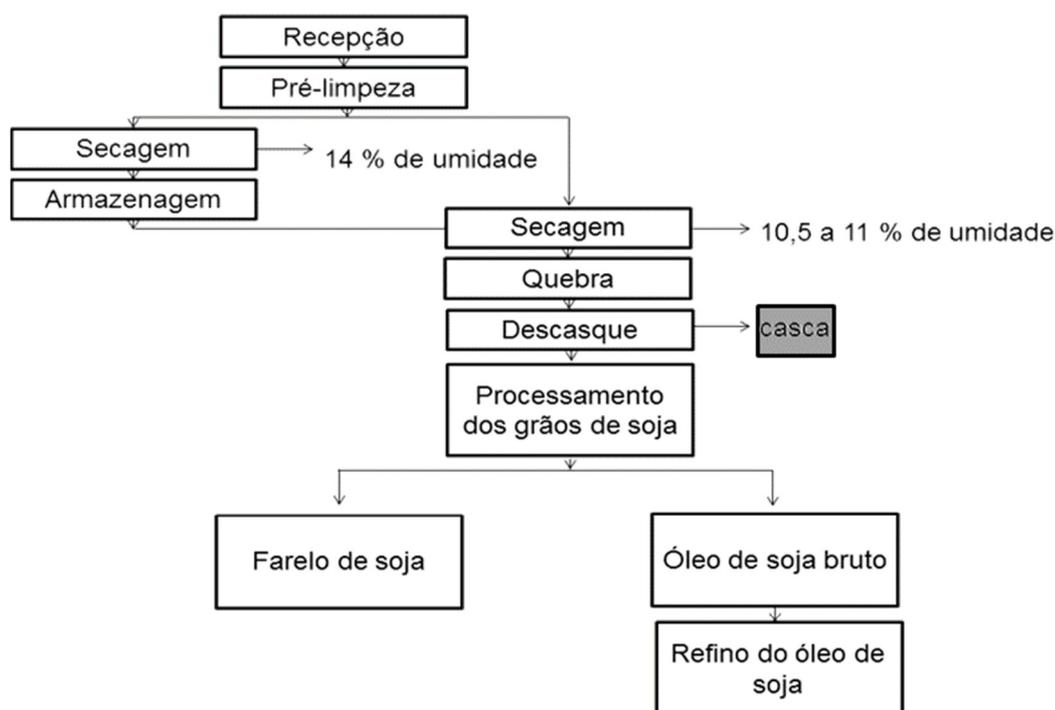


Figura 2.7 Esquema simplificado da produção de óleo de soja bruto e farelo de soja. Adaptado de Mandarinó e Roessing (2001).

Tabela 2.11 Composição média da soja em grãos.

Componente	Valor (g/100 g)
Umidade	11,0
Proteínas	38,0
Lipídios	19,0
Carboidratos	23,0
Fibra Alimentar Solúvel H ₂ O	1,8
Fibra Alimentar Não-Solúveis H ₂ O	15,3
Fibra Alimentar* Total	17,1

*A fibra alimentar é constituída pelo teor das fibras propriamente ditas e pelo teor dos carboidratos insolúveis.

Fonte: Adaptado de KAWAGA, 1995.

As condições do armazenamento do grão de soja incidem diretamente no rendimento e na qualidade do produto final. Quando as sementes oleaginosas são armazenadas em más condições, podem ocorrer problemas, tais como: aquecimento da semente, chegando até a carbonização, caso esteja com umidade acima da crítica; aumento de acidez; escurecimento do óleo contido na semente, tornando difícil a refinação e a clarificação; modificações organoléticas, influenciando no

sabor e no aroma dos farelos e óleos produzidos, e modificações estruturais, como a diminuição do índice de iodo após armazenamento prolongado da semente de soja (MANDARINO e ROESSING, 2001). Após o armazenamento, os grãos podem ser novamente secos para que a umidade esteja em torno de 10,5%. As etapas posteriores são quebra e descascamento dos grãos de soja.

Os grãos de soja, dos quais se deseja separar os cotilédones (polpas) dos tegumentos (cascas), não devem sofrer compressão durante o descascamento, pois nesse caso, parte do óleo passaria para a casca e se perderia. Os descascadores são máquinas relativamente simples, onde as cascas (Figura 2.8) são quebradas por batedores ou facas giratórias, e são separadas dos cotilédones por peneiras vibratórias e insuflação de ar (MANDARINO e ROESSING, 2001). Na sequência, a casca é moída em moinho do tipo martelo e é expedida para posterior reincorporação ao farelo de soja ou como aditivo de fibras para pães e cereais.

Os grãos de soja são recobertos em média com 7 a 8% de cascas. A composição química e energética da casca de soja apresenta variação significativa, pois não há padrão nas indústrias de moagem de soja. Além disso, a presença de maior ou menor quantidade de vagem, de resíduos de caule, de partes da planta e de outros resíduos pode contribuir para aumentar essas variações (MOREIRA *et al.*, 2009).



Figura 2.8 Casca de soja.⁵

A polpa, por conseguinte, é submetida às demais etapas de preparo (condicionamento, trituração, laminação e cozimento); etapa de extração do óleo de

⁵ Imagem obtida no seguinte site: <<http://www.farmpoint.com.br/radares-tecnicos/nutricao/por-que-utilizar-a-casca-de-soja-na-alimentacao-do-rebanho-33654n.aspx>> Acesso em: 05/05/2013 às 08:35 h

soja, resultando em “flake” úmidos e óleo (ambos com solvente); etapa de recuperação do solvente e etapas de acabamento final para resultar em óleo bruto e farelo de soja.

No ano de 2011, o Brasil processou 169 mil toneladas de soja⁶. A cada tonelada de soja que entra para ser processada, cerca de 2% é transformada em resíduo, ou seja, casca do grão de soja (GERON, 2007).

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial da casca de soja no processo de bio-sorção em sistema fechado e batelada das espécies metálicas cádmio (II) e chumbo (II) em soluções monocomponente e bicomponente.

⁶ Informação disponível no seguinte site:
<<http://revistagloborural.globo.com/Revista/Common/0,,EMI324182-18077,00-OCIOSIDADE+DA+INDUSTRIA+PROCESSADORA+DE+SOJA+E+DE+DIZ+ABIOVE.html>>
Acessado em: 26/05/2013 às 19:09 h.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Preparo dos Biossorventes

Neste tópico, a metodologia utilizada no preparo da casca de soja, da fibra de pseudocaule de bananeira, do carvão ativado de osso e da *Salvinia sp* é descrita.

3.1.1.1 Casca de Soja

Neste trabalho, a casca de soja foi utilizada como biossorvente, oriunda de uma indústria de extração de óleo de soja na região Oeste do Paraná (Toledo-PR). A casca de soja *in natura* foi moída com o auxílio de moinho de facas tipo Willye modelo TE 648, e a quantidade obtida foi dividida em 4 (quatro) partes.

Uma das partes foi, diretamente, armazenada em embalagem plástica. Com a segunda parte, foi realizada a distribuição granulométrica e selecionadas as frações com diâmetro médio de partícula de 0,600, 0,354 e 0,178 mm, as quais apresentaram maior massa. Outra parte foi lavada em água corrente e enxaguada sucessivas vezes em água destilada. Posteriormente, a amostra foi submetida à secagem a 30, 50 e 70°C (tratamento térmico) em estufa Cienlab, por 24 horas, tempo este suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio. A seguir, foi armazenada em embalagem plástica. A quarta parte, por sua vez, foi submetida ao tratamento químico. O tratamento químico consistiu no aquecimento a 80°C, durante 30 minutos, da massa de adsorvente impregnada em solução de ácido fosfórico (1 M e 2 M) ou hidróxido de sódio (1 M e 2 M) em excesso. Em seguida, a amostra foi submetida ao processo de desidratação a 110°C, em estufa Cienlab, até completa evaporação da massa líquida. Procedeu-se, a seguir, a lavagem do biossorvente com água destilada a 100°C a fim de retirar o excesso de reagente, a qual foi realizada até que o pH da água de lavagem atingisse o pH inicial da água destilada. E, por fim, a secagem do biossorvente em estufa Cienlab a 100°C para, na sequência, ser armazenado em embalagem plástica.

A Figura 3.1 é um esquema simplificado das etapas de preparo da casca de soja.

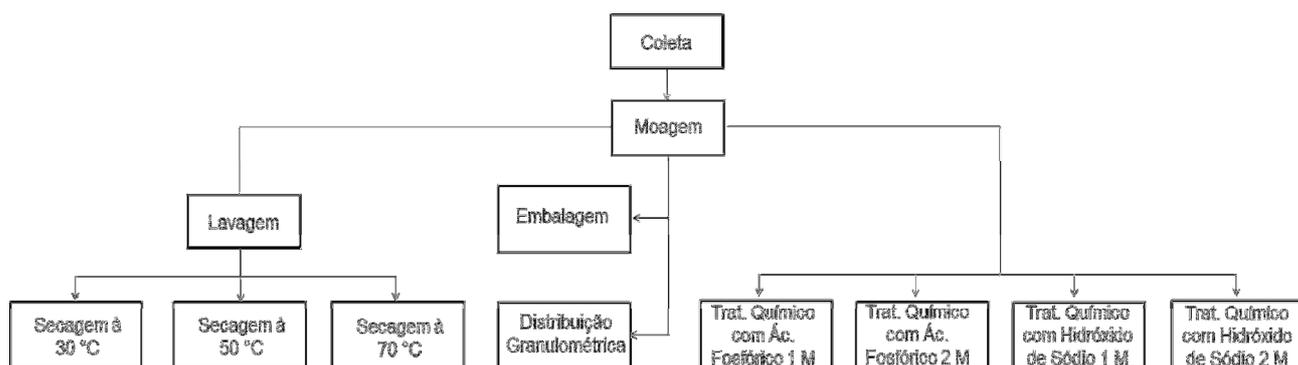


Figura 3.1 Esquema simplificado das etapas de preparo da casca de soja

3.1.1.2 Fibra de Pseudocaule de Bananeira

O pseudocaule de bananeira adulta, já com frutos maduros, foi colhido na região oeste do Paraná, e foi cortado em pedaços com aproximadamente 1 metro de comprimento e separadas as capas. As capas, por sua vez, foram prensadas na prensa TECNAL modelo TE-098, lavadas em água corrente e novamente prensadas. A biomassa foi, em seguida, exposta à secagem ao ar livre ($\approx 30^{\circ}\text{C}$) em contato direto com a luz solar durante 4 dias. As fibras secas foram trituradas em moinho Tecnal modelo TE 680 e armazenadas em saco plástico.

3.1.1.3 Carvão Ativado de Osso

O carvão ativado de osso de origem bovina apresenta as seguintes especificações fornecidas pelo fabricante Bonechar – Carvão Ativado do Brasil:

Tabela 3.1 Especificações do carvão ativado de osso fornecido pelo fabricante Bonechar – Carvão Ativado do Brasil

Especificação	Valor
Granulometria	8 x 12 mesh Tyler
Umidade máxima	5%
Teor de fosfato de cálcio	73%
Teor de carbonato de cálcio	8%
Teor de carbono	8%
Teor de sulfato de cálcio	0,3%
Teor de sulfato de cálcio máximo	0,2%
Cinza solúvel em ácido	5% (máximo)
Ferro	< 0,5%

O carvão de osso recebido do fabricante foi moído com auxílio de moinho de facas tipo Willye modelo TE 648 para utilização nos experimentos.

3.1.1.4 *Salvinia sp.*

A macrófita *Salvinia sp.* foi coletada em tanques de peixes do Centro de Pesquisas Avançadas em Aquicultura – CPAA, na cidade de Toledo – PR.

Inicialmente, lavou-se a macrófita em água corrente e água destilada. Em seguida, a macrófita foi seca em estufa a 60 °C, por um período de 24 horas, e moída com auxílio de moinho de facas tipo Willye modelo TE 648. A metodologia utilizada foi a mesma empregada por Cervelin (2010), que avaliou a remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando macrófita *Salvinia sp.*

3.1.2 Preparo das Soluções Sintéticas dos Íons Metálicos

Para a realização dos experimentos em sistema fechado e batelada foram preparadas soluções de cádmio e chumbo (dissolução em água milli-Q Plus®, Milipore, 18,2 MΩ.cm a 25 °C) a partir dos sais de cloreto de cádmio ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e cloreto de chumbo (PbCl_2). Os reagentes apresentavam grau analítico. O pH inicial da solução preparada foi ajustado com ácido clorídrico (1 M) e hidróxido de sódio (1 M) por meio do pHmetro mPa – 210 versão 7.0 e as concentrações iniciais de cádmio e chumbo em solução foram expressas em termos de mequiv.L⁻¹.

A partir de soluções padrões de Cd e Pb (100 e 1000 mg.L⁻¹, respectivamente, Merck), foram preparadas soluções para obtenção da curva de calibração no espectro de absorção atômica. A solução padrão do íon Cd foi diluída na faixa de 0,1 a 5 mg.L⁻¹, enquanto que a solução padrão de Pb, na faixa de concentração de 1 a 25 mg.L⁻¹, faixas de concentrações estas de detecção do equipamento.

3.1.3 Análises no Espectrofotômetro de Absorção Atômica

Para a leitura das amostras no espectrofotômetro de absorção atômica, foi feita, primeiramente, a curva de calibração, a qual relaciona a concentração do padrão (mg.L⁻¹) com o valor da leitura da absorbância no comprimento de onda de 228,8 e 283,3 nm para o cádmio e chumbo, respectivamente. Para tanto, foram utilizadas as soluções preparadas anteriormente por meio da diluição das soluções padrões.

O coeficiente de determinação (R^2) de todas as curvas de calibração utilizadas na leitura das amostras apresentaram valor maior ou igual a 0,990. Além disso, a diferença entre os valores da concentração medida e o esperado não foi superior a 5%.

Uma representação de curva de calibração para os íons cádmio e chumbo é apresentada na Figura 3.2, e os parâmetros do ajuste linear feito pelo *software* WinVis® do espectro de absorção atômica Perkinelmer® AAnalyst 700, para os íons cádmio e chumbo, são apresentados na Tabela 3.2, sendo o parâmetro “a” o coeficiente linear e o parâmetro “b”, o coeficiente angular do ajuste.

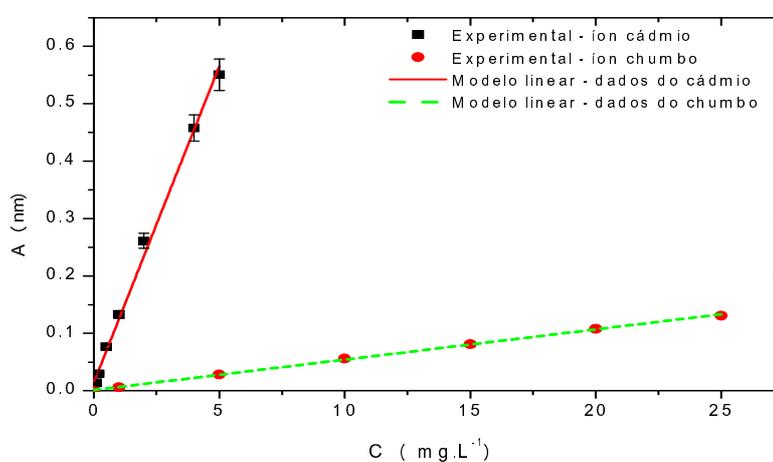


Figura 3.2 Curva Padrão do Cádmio e Chumbo

Tabela 3.2 Valores dos parâmetros da curva padrão do cádmio e chumbo

Íon metálico	Parâmetro		
	a	b	R ²
Cádmio	0,01269	0,11062	0,997890
Chumbo	0,00127	0,00527	0,999646

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Testes Preliminares

Os testes preliminares consistem no(a): determinação do ponto de carga zero do adsorvente, diagrama de especiação, testes do tratamento no biossorvente, do pH inicial da solução, da temperatura de biossorção, da granulometria do

biossorvente, da velocidade de agitação durante a biossorção. Desta forma, foram obtidas as melhores condições experimentais para a biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja, as quais foram utilizadas no teste dos adsorventes.

3.2.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero do Adsorvente

Para a determinação do pH_{PCZ} do adsorvente, fez-se uma titulação potenciométrica, seguindo-se a metodologia proposta por Davranche *et al.* (2003). Para tanto, utilizou-se dois erlenmeyers contendo, cada um, inicialmente, 5 g de adsorvente casca de soja e 100 mL de solução de $NaNO_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, titulou-se a solução de um erlenmeyer com $NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e do outro com HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O valor do pH foi verificado antes e durante a titulação, anotando-se o volume da solução titulante que foi adicionado para cada alteração do pH até que este se mantivesse constante. A carga superficial total do adsorvente (c) é obtida pela Equação 3.1:

$$c = \frac{C_{\text{Ácido}} - C_{\text{base}} + [OH^-] - [H^+]}{C_{\text{Ads}}} \quad (3.1)$$

$$[OH^-] = 10^{-(pH-14)} \quad (3.2)$$

$$[H^+] = 10^{-(pH)} \quad (3.3)$$

Em que: $C_{\text{Ácido}}$ e C_{base} as concentrações de ácido e base (mol L^{-1}), respectivamente, $[OH^-]$ e $[H^+]$ as concentrações de equilíbrio dos íons básicos e ácidos, respectivamente (mol L^{-1}) e C_{Abs} a concentração do adsorvente na suspensão (g L^{-1}).

3.2.1.2 Diagrama de Especiaçãoção

Visando determinar as diferentes espécies iônicas em meio aquoso, foram simulados diagramas de especiação para os elementos cádmio e chumbo em função do pH utilizando o software HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium-Constant Database*). Este *software* utiliza o modelo de Debye e Hückel para o cálculo do coeficiente de atividade das espécies na solução. Os diagramas foram simulados para cada mistura considerando a concentração de 4 mequiv.L^{-1} . A concentração de 4 mequiv.L^{-1} ($2,0 \text{ mM}$) corresponde a máxima concentração de equilíbrio das

espécies em solução. A especiação foi feita levando-se em conta as razões estequiométricas para o CdCl_2 e PbCl_2 e conforme as misturas descritas abaixo:

Sistema 1: Cd – Cl

Sistema 2: Pb – Cl

Sistema 3: Pb – Cd – Cl

3.2.1.3 Tratamentos na Biomassa

Foram testadas as biomassas: casca de soja *in natura*, casca tratada termicamente (30 °C, 50 °C e 70 °C) e casca tratada quimicamente (H_3PO_4 1 M e 2 M, NaOH 1 M e 2 M). Para isto, foram colocados 300 mg de casca de soja tratada em contato com 50 mL de solução em frasco erlenmeyer de 125 mL, nas concentrações de 3,947 e 3,940 mequiv.L⁻¹ para os íons cádmio e chumbo, respectivamente e pH 4. As amostras foram realizadas em duplicata e permaneceram no agitador orbital (“shaker”) à 100 rpm e 30 °C por um período de 4 horas, sem correção de pH. Após o término, as soluções foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação a concentração dos íons inicialmente presentes na solução (cádmio ou chumbo) em espectrofotômetro de absorção atômica Perkinelmer® AAnalyst 700. Em seguida, a porcentagem de remoção do íon pelo biossorvente foi determinada por meio da Equação (3.4):

$$\%R = 100. \left(1 - \frac{C_{eq}}{C_0} \right) \quad (3.4)$$

Em que: %R é a porcentagem de remoção do íon em estudo; C_{eq} é a concentração final do íon em solução (mequiv.L⁻¹); C_0 é a concentração inicial do íon em solução (mequiv.L⁻¹).

3.2.1.4 Teste do pH Inicial da Solução

Para verificar o efeito do pH inicial da solução de cádmio e chumbo, os pHs 1, 2, 3, 4 e 5 foram testados. Para isto, 300 mg do biossorvente *in natura* moído foram colocadas em contato com 50 mL de solução em frasco erlenmeyer de 125 mL. A concentração inicial das soluções sintéticas de cádmio e chumbo nos pHs testados estão apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Concentração inicial das soluções sintéticas de cádmio e chumbo

pH	Concentração inicial das soluções sintéticas (mequiv.L ⁻¹)	
	Cádmio	Chumbo
1	4,383	4,310
2	4,214	4,310
3	4,049	3,940
4	3,934	3,940
5	3,947	4,009

As amostras, realizadas em duplicata, permaneceram no agitador orbital (“shaker”) à 100 rpm e 30 °C por um período de 4 horas, sem correção de pH. Após o término, o pH foi medido, as soluções foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 µm e analisadas em relação a concentração dos íons inicialmente presentes na solução (cádmio ou chumbo) em espectrofotômetro de absorção atômica Perkinelmer® AAnalyst 700.

3.2.1.5 Teste da Temperatura de Biossorção

Este teste consistiu na determinação da melhor temperatura de biossorção entre as temperaturas de 30, 40 e 50°C. A avaliação foi realizada em erlenmeyers de 125 mL contendo 300 mg casca de soja *in natura* moída em contato com 50 mL de solução sintética dos íons metálicos chumbo e cádmio em sistema monocomponente. As concentrações iniciais das soluções sintéticas para esse teste foram 3,947 e 3,940 mequiv.L⁻¹ para os íons cádmio e chumbo, respectivamente. O pH inicial das soluções foi ajustado em 4. As amostras, realizadas em duplicata, permaneceram no agitador orbital (“shaker”) à 100 rpm por um período de 4 horas, sem correção de pH, em temperatura de 30, 40 ou 50°C. Após o término, as soluções foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação a concentração dos íons originalmente presentes na solução inicial (cádmio ou chumbo) em espectrofotômetro de absorção atômica Perkinelmer® AAnalyst 700.

3.2.1.6 Teste da Granulometria do Biossorvente

Para realizar o teste da influência da granulometria da casca de soja na porcentagem de remoção dos íons cádmio e chumbo (em sistema monocomponente), foi testada como biossorvente a casca de soja *in natura* moída com tamanho de partícula de 0,600, 0,354 e 0,178 mm, bem como a mistura de todas as granulometrias. Para isto, 300 mg da casca foi colocada em contato com 50 mL de solução sintética em erlenmeyers de 125 mL, com concentração de 3,947 mequiv.L⁻¹ e 3,940 para os íons cádmio e chumbo, respectivamente e pH 4. As amostras permaneceram sob agitação orbital (“shaker”) de 100 rpm, à 30°C durante 4 horas, sem correção de pH. Após o término, as soluções foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação a concentração dos íons originalmente presentes na solução inicial (cádmio ou chumbo) em espectrofotômetro de absorção atômica Perkinelmer® AAnalyst 700. As amostras foram realizadas em duplicata.

3.2.1.7 Teste da Velocidade de Rotação Durante a Biossorção

A fim de avaliar a influência da velocidade de agitação durante o processo de biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja, 300 mg de casca de soja *in natura* moída (mistura granulométrica) foi adicionada à 50 mL de solução sintética dos íons metálicos cádmio e chumbo em erlenmeyers de 125 mL. As soluções dos íons em estudo apresentavam concentração inicial de 3,947 e 3,940 mequiv.L⁻¹ para os íons cádmio e chumbo, respectivamente, e pH 4. As amostras permaneceram sob agitação orbital (“shaker”) (50, 100 ou 150 rpm), à 30°C durante 4 horas, sem correção de pH. Em seguida, as soluções foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação a concentração dos íons inicialmente presentes na solução (cádmio ou chumbo) em espectrofotômetro de absorção atômica Perkinelmer® AAnalyst 700. As amostras foram realizadas em duplicata.

3.2.1.8 Teste dos Adsorventes

Este teste consiste na avaliação da porcentagem de remoção dos íons cádmio e chumbo pelo carvão ativado osso, pela *Salvinia sp.* e pela fibra de pseudocaule de bananeira, utilizando as melhores condições dos testes realizados anteriormente realizados. Para isto, 300 mg de biossorvente foi adicionada à 50 mL de solução sintética de cádmio e chumbo (em sistema monocomponente) em erlenmeyers de 125 mL. As soluções dos íons em estudo apresentavam concentração inicial de 4,069 mequiv.L⁻¹ e 4,000 mequiv.L⁻¹, para os íons cádmio e chumbo, respectivamente e pH 4. As amostras permaneceram sob agitação orbital (“shaker”) em 100 rpm, à 30°C durante 4 horas, sem correção de pH. Após o término, as soluções foram filtradas em membrana com tamanho dos poros de 0,45 µm, diluídas e analisadas em relação a concentração dos íons inicialmente presentes na solução (cádmio ou chumbo) em espectrofotômetro de absorção atômica Perkinelmer® AAAnalyst 700 As amostras foram realizadas em duplicata.

3.2.2 Teste Cinético Monocomponente

Com os testes preliminares foram determinados o melhor tipo de tratamento da casca de soja e as melhores condições de pH inicial da solução sintética, temperatura de biossorção, granulometria do biossorvente e velocidade de rotação durante a biossorção e por conseguinte, utilizados no teste cinético monocomponente.

A avaliação da cinética de biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja foi realizada em erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 mL da solução sintética em estudo e 300 mg de biomassa. O teste cinético foi realizado na concentração de 4,069 mequiv.L⁻¹ e 3,9254 mequiv.L⁻¹ para os íons cádmio e chumbo, respectivamente, e pH 4. O teste foi realizado em temperatura controlada de 30 °C, sob agitação constante em agitador orbital (“shaker”) a 100 rpm. Em intervalos de tempo pré-determinados (1 a 420 min) foram retiradas amostras, as quais foram filtradas com membrana (0,45 µm), diluídas e analisadas em relação à concentração dos íons inicialmente presentes na solução em espectrofotômetro de absorção

atômica. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Em seguida, a capacidade de sorção (q) foi determinada, conforme a Equação (3.5):

$$q = \frac{V \cdot (C_0 - C)}{m} \quad (3.5)$$

Em que: V : volume de solução (L); C_0 : concentração inicial do íon em solução (mequiv.L⁻¹); C : concentração do íon em solução (mequiv.L⁻¹); m : massa de biossorvente (g)

3.2.3 Teste de Equilíbrio

3.2.3.1 Sistema Monocomponente

Para realizar o estudo de equilíbrio da sorção monocomponente dos íons cádmio e chumbo pela biomassa casca de soja *in natura* e moída foram realizadas as seguintes etapas. Em uma série de frascos erlenmeyer de 125 mL foram colocados em contato 50 a 1000 mg de biomassa com 50 mL de solução metálica, com concentração de 4,0690 mequiv.L⁻¹ e 4,0000 mequiv.L⁻¹ para os íons cádmio e chumbo, respectivamente em pH 3. Os frascos foram mantidos sob agitação constante em agitador orbital (“shaker”) à 100 rpm, e temperatura controlada de 30°C. O tempo de duração dos ensaios de equilíbrio foi de 2 e 3 horas para o cádmio e chumbo, respectivamente. Ao final, a fase líquida foi separada do biossorvente por meio de filtração em membrana (0,45 µm). As concentrações iniciais e de equilíbrio de cada íon metálico foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica PerkinElmer® AAnalyst 700, e a capacidade de sorção calculada por meio da Equação (3.5). O procedimento descrito acima, foi repetido utilizando valores de pH inicial de 4 e 5 para o cádmio e 4 para o chumbo.

3.2.3.2 Sistema Multicomponente

Para realizar o estudo de equilíbrio da sorção binária dos íons cádmio e chumbo pela biomassa casca de soja foram feitos três testes de equilíbrio, conforme a Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Teste do equilíbrio de sorção em sistema binário

Teste	Concentração do íon em Solução (mequiv.L ⁻¹)		Proporção do íon em Solução (%)	
	Cádmio	Chumbo	Cádmio	Chumbo
1	4,0750	4,0690	50	50
2	1,0225	2,970	25	75
3	3,0768	1,0245	75	25

Em uma série de frascos erlenmeyer de 125 mL foram colocados em contato 50 a 1000 mg de biomassa com 50 mL de solução metálica com concentração de 4,0750 e 4,0690 mequiv.L⁻¹ (teste 1) para os íons cádmio e chumbo, respectivamente, em pH 4. Os frascos foram mantidos sob agitação constante em “shaker” à 100 rpm e temperatura controlada de 30 °C. O tempo de duração dos ensaios de equilíbrio foi de 3 horas. Ao final, a fase líquida foi separada do bioissorvente por meio de filtração em membrana (0,45 µm). As concentrações iniciais e de equilíbrio de cada íon metálico foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica Perkinelmer® AAnalyst 700, e a capacidade de sorção de cada íon metálico calculada por meio da Equação (3.5). A metodologia foi repetida para as concentrações inicial dos íons apresentadas na Tabela 3.3 referentes aos testes 2 e 3.

3.2.4 Estimação de Parâmetros pelo Método de Enxame de Partículas - PSO

Neste trabalho, os parâmetros das equações dos modelos cinéticos e de equilíbrio foram estimados pelo método denominado PSO. O método de Otimização por Enxame de Partículas (PSO) foi proposto por Kennedy e Eberhart em 1995. A descrição do algoritmo PSO é basicamente a seguinte: cada partícula individual a partir de uma população enxame está associada com um vetor posição e de velocidade no espaço de busca, com uma dimensão igual ao número total de parâmetros do sistema, resultando assim que o tamanho do enxame é igual ao número de partículas. A posição da partícula vetor se comporta sob a restrição de três condições, que permitem delimitar um espaço de busca de acordo com uma combinação vetorial geográfica linear, trazendo a partícula para assumir uma nova partícula vetor posição (TRIGUEROS *et al.*, 2010a; TRIGUEROS *et al.*, 2010b; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009).

Além disso, os valores máximo e mínimo dos parâmetros foram inicialmente assumidos como sendo aqueles relatados na literatura relacionada a adsorção e foram escolhidos de modo a criar uma primeira restrição física no espaço de busca. Partindo desse pressuposto, uma população inicial de enxame foi gerada, evitando assim resultados inferiores ou sem significado físico. Começando pelo limite inferior do enxame, cada trajetória da partícula é calculada de forma iterativa, para a obtenção de um novo vetor posição da partícula (TRIGUEROS *et al.*, 2010a; TRIGUEROS *et al.*, 2010b; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009).

De acordo com Trigueros *et al.* (2010a) e Trigueros *et al.* (2010b), o desempenho de cada partícula está relacionado com uma função objetivo (FO), determinada pelo método estatístico dos mínimos quadrados, como mostrada pela Equação (2.21):

$$FO = \sum (q_{exp} - q_{pred})^2 \quad (2.21)$$

Em que: q_{exp} é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio obtida experimentalmente (mequiv.g^{-1}); e q_{pred} é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio predita pelo modelo (mequiv.g^{-1}).

Quando um dado número de iteração é atingido existe um conjunto de valores de parâmetros para o sistema modelado. Este conjunto de valores é utilizado como uma nova restrição para pesquisa de espaço no processo de minimização global, mantendo sob controle os parâmetros de alta sensibilidade. Entre todas as posições visitadas pelo enxame, a solução para qual a função objetivo tem um valor mínimo sobre todos os pressupostos é chamada a melhor posição visitada ou designada a melhor posição global (TRIGUEROS *et al.*, 2010a; TRIGUEROS *et al.*, 2010b).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 TESTES PRELIMINARES

4.1.1 Determinação do Ponto de Carga Zero do Adsorvente

O pH_{pcz} da casca de soja *in natura* foi obtido a partir de um gráfico da carga superficial da casca em função do pH, como mostrado na Figura 4.1. A carga superficial foi calculada pela Equação (3.1), juntamente com Equações (3.2) e (3.3). De acordo com o procedimento proposto por Davranche *et al.* (2003), o valor do pH_{pcz} corresponde a pH onde a curva intercepta o eixo das abscissas em $c = 0$. Baseado neste método, observa-se na Figura 4.1, que o pH_{pcz} encontra-se aproximadamente em 5,7.

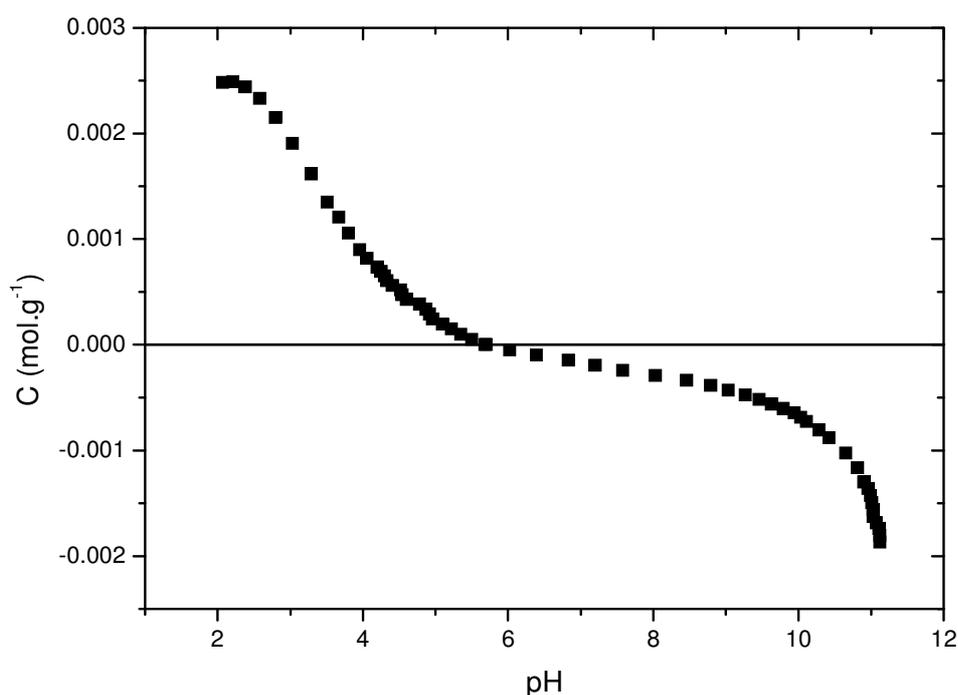


Figura 4.1 Ponto de carga zero do adsorvente

Pode-se observar pela Figura 4.1 que a carga total da superfície decresce com o aumento do pH. Em uma faixa de pH menor que o pH_{pcz}, a superfície da casca de soja encontra-se positivamente carregada, favorecendo a adsorção de ânions, enquanto que em pH maior que o pH_{pcz}, a superfície da casca encontra-se

negativamente carregada, favorecendo a adsorção de cátions, como os íons cádmio e chumbo.

4.1.2 Diagrama de Especação

Visando determinar as diferentes espécies iônicas em meio aquoso, foram simulados diagramas de especiação para os elementos cádmio e chumbo utilizando o software HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium-Constante Database*). Os diagramas consistem na relação entre a fração da espécie e o pH da solução aquosa, e foram simulados considerando as seguintes misturas em meio aquoso:

Sistema 1: Cd – Cl

Sistema 2: Pb – Cl

Sistema 3: Pb – Cd – Cl

Na construção dos diagramas a concentração de 4 mequiv.L⁻¹ foi utilizada para cada mistura. A especiação foi feita levando-se em conta as razões estequiométricas para o CdCl₂ e PbCl₂. Os diagramas dos sistemas 1 e 2 são apresentados na Figura 4.2, enquanto que o sistema 3 é apresentado na Figura 4.3.

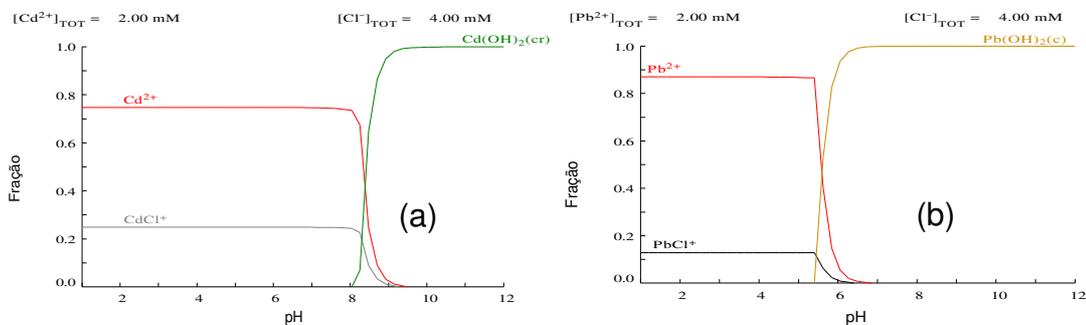


Figura 4.2 Diagrama de especiação (a) sistema 1 e (b) sistema 2

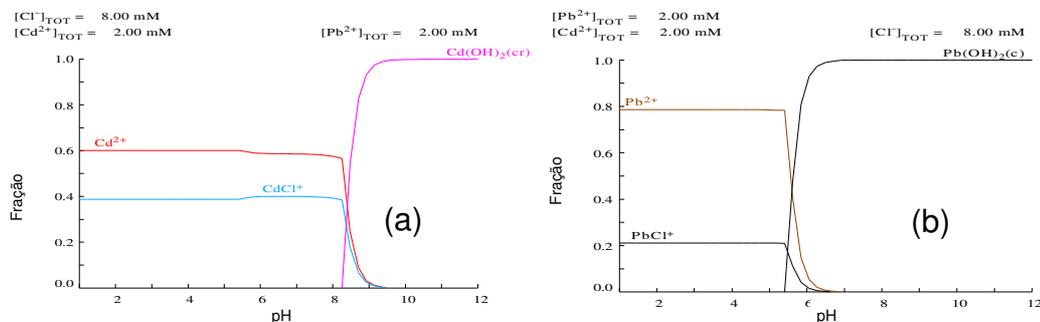


Figura 4.3 Diagrama de especiação do sistema 3 (binário) para o (a) cádmio e (b) chumbo

Pela Figura 4.2 (a) verifica-se que até o pH 7 há 75% do íon cádmio (Cd^{2+}) e 25% de CdCl^+ , a partir do qual se inicia a precipitação com formação do hidróxido de cádmio $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Portanto, para se evitar precipitação durante experimentos de sorção, uma vez que a distinção entre sorção e precipitação na remoção metálica seria difícil, deve-se evitar pH maior que 7. Pela Figura 4.2 (b) verifica-se que até o pH 5,5 há aproximadamente 87% do íon Pb^{2+} e 13% de PbCl^+ , a partir do qual se inicia a precipitação com formação do hidróxido de chumbo $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Portanto, para se evitar precipitação do chumbo durante experimentos de sorção deve-se evitar pH maior que 5,5. Pela Figura 4.3 (a) nota-se que até pH 7 há aproximadamente 60% do íon Cd^{2+} e aproximadamente 40% de CdCl^+ da fração de cádmio em solução. Posteriormente a este pH inicia-se a formação de hidróxido de cádmio. Pela Figura 4.3 (b) nota-se que há aproximadamente 80% de Pb^{2+} e 20% de PbCl^+ da fração de chumbo em solução até pH 5,5, a partir do qual inicia-se a formação do hidróxido de chumbo ($\text{Pb}(\text{OH})_2$). Kleinübing (2006), ao determinar o pH no qual ocorre a precipitação dos metais cádmio e chumbo, obteve resultado semelhante.

De acordo com teste do ponto de carga zero do adsorvente, pHs superiores a 5,7 favoreceriam a adsorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja *in natura*. Entretanto, verifica-se que, para o chumbo, esta faixa de pH se encontra na faixa de formação do hidróxido de chumbo. Portanto, a faixa de estudo selecionada foi de pH 1 a 5 para o chumbo, e a fim de padronizar esta condição, a mesma faixa foi escolhida para o cádmio.

4.1.3 Tratamentos na Biomassa

Foram testadas as biomassas: casca de soja *in natura*, casca tratada termicamente (30 °C, 50 °C e 70 °C) e casca tratada quimicamente (H_3PO_4 1 M e 2 M, NaOH 1 M e 2 M). A Tabela 4.1 apresenta a porcentagem de remoção dos íons cádmio e chumbo pelas biomassas testadas.

Tabela 4.1 Porcentagem de remoção do cádmio e chumbo pelas biomassas testadas (pH 4, temperatura de adsorção: 30 °C, velocidade orbital: 100 rpm)

Biomassa	% de Remoção	
	Cádmio	Chumbo
In natura	52,23 ± 2,61	73,08 ± 3,65
Tratada com hidróxido de sódio 1M	42,92 ± 2,14	52,82 ± 2,64
Tratada com hidróxido de sódio 2M	28,74 ± 1,43	37,33 ± 1,86
Tratada com ácido fosfórico 1M	39,76 ± 1,98	56,01 ± 2,80
Tratada com ácido fosfórico 2M	17,62 ± 0,88	30,13 ± 1,50
Lavada e seca a 30 °C	50,81 ± 2,54	57,88 ± 2,89
Lavada e seca a 50 °C	52,19 ± 2,61	61,45 ± 3,07
Lavada e seca a 70 °C	54,08 ± 2,70	59,90 ± 2,99

As maiores porcentagens de remoção do íon cádmio, conforme a Tabela 4.1, foram obtidas utilizando a casca de soja *in natura* e a casca lavada e seca a 30, 50 e 70 °C. O valor da remoção, para ambas as biomassas, foi em torno de 53%. Assim, para maior praticidade e a fim de evitar gastos energéticos na secagem, casca de soja *in natura* deve ser utilizada nos testes subsequentes. Nota-se ainda, que a porcentagem de remoção do Cd (II) pela casca de soja tratada quimicamente com hidróxido de sódio 1 M é superior que com a casca de soja tratada com hidróxido de sódio 2 M, valores estes de 42,92 ± 2,14 e 28,74 ± 1,43 , respectivamente. A porcentagem de remoção do Cd(II) pela casca de soja tratada quimicamente com ácido fosfórico 1 M também foi superior que com a casca de soja tratada com ácido fosfórico 2 M, valores estes iguais a 39,76 ± 1,98 e 17,62 ± 0,88, respectivamente.

Para o íon chumbo, a maior porcentagem de remoção, em comparação com os demais tipos de tratamento, foi obtida utilizando a casca de soja *in natura* (73,08 ± 3,65 %), e, portanto esta biomassa é a utilizada nos testes subsequentes, evitando gastos com reagentes para tratamento químico da casca e gastos energéticos para realização do tratamento térmico (secagem). A porcentagem de remoção do Pb (II) pela casca de soja tratada quimicamente com hidróxido de sódio 1 M é superior que com a casca de soja tratada com hidróxido de sódio 2 M, valores estes de 52,82 ± 2,64% e 37,33 ± 1,86%, respectivamente. Além disso, a porcentagem de remoção do Pb (II) pela casca de soja tratada quimicamente com ácido fosfórico 1 M também foi superior que com a casca de soja tratada com ácido fosfórico 2 M, valores estes iguais a 56,01 ± 2,80% e 30,13 ± 1,50%, respectivamente. Verifica-se ainda, pela

Tabela 4.1, que não há diferenças significativas entre as porcentagens de remoção do íon chumbo utilizando casca de soja lavada e seca a 30, 50 e 70°C, mantendo-se em torno de 60%.

Resultados semelhantes foram obtidos por Módenes *et al.* (2011a) e Módenes *et al.* (2011c), que estudaram o efeito da temperatura de secagem da macrófita *Eichhornia crassipes* na porcentagem de remoção de íons metálicos. Módenes *et al.* (2011a) avaliaram a remoção dos íons metálicos Cu (II) e Cd (II), e Módenes *et al.* (2011c), dos íons Cd (II) e Zn (II). Para tanto, duas temperaturas foram testadas: 30 e 50°C. Os resultados mostraram uma remoção mais acentuada com a planta seca na temperatura de 30°C, com valor de aproximadamente 52, 60 e 41% para os íons cobre, zinco e cádmio, respectivamente.

Módenes *et al.* (2009a) e Módenes *et al.* (2009b) estudaram o efeito da temperatura de secagem da macrófita *Egeria densa* na remoção dos íons zinco e cádmio, respectivamente, sendo testadas duas temperaturas: 30 e 50°C. Para o metal zinco, a remoção foi significativamente maior na temperatura de secagem de 30°C, enquanto para o cádmio constataram que a temperatura de secagem não interfere na remoção do metal.

4.1.4 Teste do pH Inicial da Solução

O pH da solução tem uma influência pronunciada na adsorção de íons metálicos, especialmente de biossorventes oriundos de resíduos industriais (AHMARUZZAMAN, 2011). Este fato se dá, em parte, devido o íon hidrogênio ser um adsorbato capaz de competir com o metal (LEE *et al.*, 1998 citado por PAIVA DE ALENCAR MOURA, 2001). O pH afeta também a dissociação de grupos funcionais na superfície do adsorbente, que conduz a uma mudança na cinética da reação e nas características de equilíbrio do processo de adsorção (SRIVASTAVA *et al.*, 2005).

A Tabela 4.2 apresenta a porcentagem de remoção dos íons metálicos cádmio e chumbo pela biomassa casca de soja *in natura* em função do pH inicial da solução.

Tabela 4.2 Porcentagem de remoção do íon cádmio e chumbo pela casca de soja *in natura* em função do pH (temperatura de adsorção: 30 °C, velocidade orbital: 100 rpm)

pH	% de Remoção	
	Cádmio	Chumbo
1	11,18 ± 0,55	0,42 ± 0,02
2	12,09 ± 0,60	13,66 ± 0,68
3	48,70 ± 2,43	58,09 ± 2,90
4	52,99 ± 2,64	72,83 ± 3,64
5 ⁷	56,67 ± 2,83	-

Para o íon cádmio nota-se, analisando a Tabela 4.2, que a porcentagem de remoção em pH 1 é igual, dentro da margem de erro, que o valor obtido em pH 2, com remoção de aproximadamente 12%. Verifica-se ainda, que a remoção do íon cádmio é igual nos pHs inicial de 3, 4 e 5, apresentando valor em torno de 53%.

Para o íon chumbo verifica-se, pela Tabela 4.2, um aumento da porcentagem de remoção com o aumento do pH inicial da solução. A menor porcentagem de remoção foi de 0,42 ± 0,02% para pH 1, e a maior porcentagem foi de 72,83 ± 3,64% para pH 4.

O pH 4 foi o utilizado em testes subsequentes para ambos os íons. Para a bioadsorção do íon chumbo, este foi o pH que apresentou a maior porcentagem de remoção e no caso da adsorção do cádmio, foi o pH selecionado entre os pHs 3, 4 e 5, a fim de padronizar a condição operacional para os íons em estudo.

Resultados semelhantes foram obtidos por Módenes *et al.* (2011c), que observaram uma elevação da remoção dos íons zinco e cádmio pela *Eichhornia crassipes* de 20 a 60% quando os valores de pH das soluções foram aumentadas de 3 a 5. Sari e Tuzen (2009) estudando o efeito do pH na bioadsorção de Pb (II) e Cd (II) pela *A. rubescens* verificaram um aumento da bioadsorção de 40 a 80% para o íon Pb (II) e de 35 a 70% para o íon Cd (II), quando o pH foi aumentado de 2 a 4.

Freitas *et al.* (2008) verificaram que a adsorção dos metais Cd (II), Zn (II) e Pb (II) pela biomassa de algas (*Laminaria hiperborea*, *Bifurcaria bifurcata*, *Sargassum muticum* e *Fucus spiralis*) aumentou com o pH (no intervalo de 4,0 – 5,0), devido à competição dos prótons e cátions metálicos. O mesmo resultado foi obtido por

⁷ O resultado do pH 5 do chumbo foi omitido, pois o pH final da solução (5,4) se aproximou do pH de precipitação (5,5) e a distinção entre sorção e precipitação na remoção metálica seria difícil.

Vasudevan *et al.* (2003) ao estudar a capacidade de adsorção do cádmio (II) pela levedura *Saccharomyces cerevisiae* pré-tratada.

4.1.5 Teste da Temperatura de Biossorção

Para avaliar o efeito da temperatura de biossorção na remoção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja *in natura* foram realizados experimentos em pH 4 e velocidade de agitação de 100 rpm nas temperaturas de 30, 40 e 50°C. A Tabela 4.3 apresentam os valores de remoção dos íons em função da temperatura durante o processo de biossorção.

Tabela 4.3 Porcentagem de remoção do íon cádmio e chumbo pela casca de soja *in natura* em diferentes temperaturas de biossorção (pH 4, velocidade orbital: 100 rpm)

Temperatura (°C)	% de Remoção	
	Cádmio	Chumbo
30	56,86 ± 2,84	71,00 ± 3,55
40	56,04 ± 2,80	60,26 ± 3,01
50	54,62 ± 2,73	60,68 ± 3,03

Para o íon cádmio, constata-se pela Tabela 4.3, que não é observada diferença significativa na remoção entre as três temperaturas avaliadas, valor este em torno de 56%. Para testes subsequentes optou-se por temperatura de 30°C, a fim de reduzir gastos energéticos para aquecimento da solução dos íons metálicos contida nos reatores batelada.

Para o íon chumbo, constata-se, que utilizando a temperatura de adsorção de 30°C há maior porcentagem de remoção (em torno de 71,00%) em comparação com a obtida nas temperaturas de 40 e 50°C (em torno de 60%). Portanto, é a temperatura utilizada nos testes subsequentes.

Normalmente com a elevação da temperatura há uma redução na adsorção física, o que se deve, em parte, as moléculas adsorvidas terem maiores energias vibracionais sendo, conseqüentemente, dessorvidas da superfície (PAIVA DE ALENCAR MOURA, 2001). Sari e Tuzen (2009), ao estudarem a remoção dos íons Pb (II) e Cd (II) pela *A. rubescens*, constataram a natureza exotérmica do processo.

Módenes *et al.* (2009a) e Módenes *et al.* (2009b) estudaram o efeito da temperatura na eficiência de remoção dos íons zinco e cádmio, respectivamente,

pela macrófita *Egeria densa*. As temperaturas avaliadas, em ambos os trabalhos, foram de 25 a 45°C com incremento de 5°C, e obtiveram maior percentual de remoção de metal na temperatura de 30°C.

Módenes *et al.* (2011a) avaliaram o efeito da temperatura na remoção dos íons Cu (II) e Cd (II) e Módenes *et al.* (2011c), dos íons Cd (II) e Zn (II), ambos pela *Eichhornia crassipes*, e observaram um alto percentual de remoção de metal em 30°C, com taxa de remoção de aproximadamente 49, 63 e 60% para os íons cobre, cádmio e zinco.

4.1.6 Teste da Granulometria do Biossorvente

Para avaliar o efeito da granulometria do biossorvente na remoção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja *in natura* foram realizados experimentos em pH 4, velocidade de agitação de 100 rpm e temperatura de 30°C. A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos no teste.

Tabela 4.4 Influência do tamanho das partículas do biossorvente na remoção de cádmio e chumbo (temperatura de adsorção: 30°C, pH 4 e velocidade orbital: 100 rpm)

Abertura da peneira (mm)	% de Remoção	
	Cádmio	Chumbo
0,600	58,72 ± 2,93	68,75 ± 3,43
0,354	55,80 ± 2,79	69,34 ± 3,46
0,178	55,73 ± 2,78	67,18 ± 3,35
Mistura	57,22 ± 2,86	73,13 ± 3,65

A capacidade de adsorção de resíduos depende da área de superfície do adsorvente acessível ao soluto. Desta forma, com a diminuição do tamanho da partícula há aumento da área e espera-se que a capacidade também aumente (AHMARUZZAMAN, 2011). Além disso, a redução do tamanho de partícula resulta na redução do comprimento do caminho de difusão interna, reduzindo assim a resistência à transferência de massa Intrapartícula.

Entretanto, pela Tabela 4.4, verifica-se que não houve diferenças significativas na porcentagem de remoção do íon cádmio e chumbo em função do tamanho de partícula utilizado, porcentagem esta que se manteve em torno de 56,50% e 69,00%, respectivamente. Portanto, pela facilidade, eficiência e viabilidade numa

futura aplicação industrial, os experimentos foram realizados utilizando a biomassa sem ser peneirada (mistura).

Resultados semelhantes foram obtidos por Módenes *et al.* (2011a) e Módenes *et al.* (2011c). Aqueles avaliaram a remoção dos íons Cu (II) e Cd (II) e estes, dos íons Cd (II) e Zn (II), ambos os trabalhos utilizando tamanhos de partícula de 0,147 a 0,589 mm da *Eichhornia crassipes*. Não houve diferenças significativas na remoção dos íons utilizando os tamanhos testados em comparação com a obtida da mistura granulométrica, mantendo-se em torno de 63, 44 e 52%, para os íons zinco, cobre e cádmio, respectivamente.

Pietrobelli *et al.* (2009) ao avaliar a remoção dos íons Cd, Cu e Zn utilizando três tamanhos de partículas entre 0,1 e 0,6 mm da macrófita *Egeria densa*, constataram que para fins práticos o efeito de tamanho de partícula pode ser considerado insignificante, uma vez que os resultados mostraram pequena diferença (menos de 5%) na remoção quando os diferentes tamanhos de partículas foram comparados. O valor da remoção de metal ficou, em média, 70%.

4.1.7 Teste da Velocidade de Rotação Durante a Biossorção

Para avaliar o efeito da velocidade de rotação durante a sorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja *in natura* foram realizados experimentos em pH 4, temperatura da solução de 30°C e velocidade de rotação de 50, 100 e 150 rpm. A Tabela 4.5 apresenta os resultados do teste.

Tabela 4.5 Teste da velocidade de rotação para adsorção do íon cádmio e chumbo (temperatura de adsorção: 30°C, pH 4)

Velocidade de rotação (rpm)	% de Remoção	
	Cádmio	Chumbo
50	44,36 ± 2,21	76,33 ± 3,81
100	56,65 ± 2,83	73,72 ± 3,68
150	56,18 ± 2,81	73,12 ± 3,65

Para o íon cádmio, verifica-se pela Tabela 4.5, que o aumento da velocidade de rotação de 50 a 100 rpm resultou em uma elevação na porcentagem de remoção, possivelmente devido a eliminação do gradiente de concentração no seio da

solução. Por conseguinte, o aumento da velocidade de 100 a 150 rpm não trouxe mudanças significativas na remoção, que manteve-se em torno de 56%.

Para o íon chumbo, constata-se pela Tabela 4.5, que a velocidade de rotação não resultou em mudanças significativas na porcentagem de remoção, que se manteve em torno de 74,2%.

A fim de padronizar as condições de operação dos íons cádmio e chumbo para futuros testes em sistema binário, a velocidade de rotação selecionada foi 100 rpm.

4.1.8 Teste dos Adsorventes

Para comparar a eficiência de remoção de diferentes adsorventes com a casca de soja, dados foram obtidos nas melhores condições dos testes posteriores (pH 4, temperatura de sorção de 30°C, velocidade de rotação 100 rpm). A Figura 4.4 apresenta a porcentagem de remoção dos íons cádmio e chumbo.

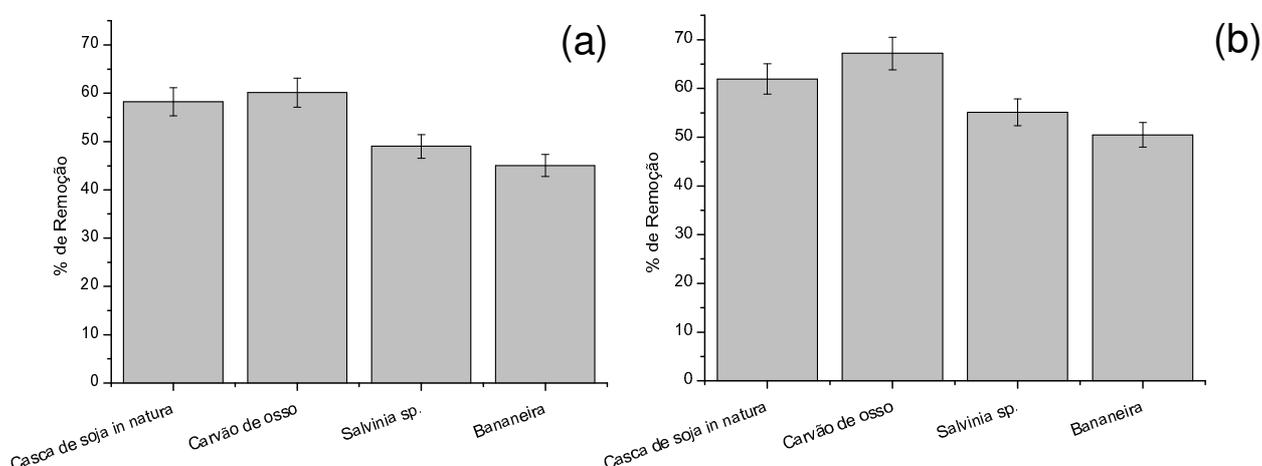


Figura 4.4 Teste dos adsorventes para solução do íon (a) cádmio (b) chumbo (pH 4, temperatura de adsorção: 30 °C, velocidade orbital: 100 rpm)

Pela Figura 4.4, nota-se que a porcentagem de remoção do cádmio e do chumbo utilizando casca *in natura* é semelhante à obtida utilizando carvão ativado de osso, o que é positivo, uma vez que se busca o substituto para o carvão ativado que seja eficiente e economicamente viável. Além disso, a casca de soja *in natura* apresenta porcentagem de remoção do cádmio e chumbo superior à da *Salvinia sp.*, e à fibra de pseudocaule de bananeira, evidenciando a eficiência da casca de soja na remoção destes metais pesados.

4.2 TESTE CINÉTICO MONOCOMPONENTE

Com a finalidade de avaliar a cinética de adsorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja *in natura*, amostras foram obtidas em temperatura de 30°C, agitação orbital de 100 rpm e pH 4, as quais foram filtradas em intervalos de tempo pré-determinados (1 a 420 min). Nas Tabelas 4.6 e 4.7, são apresentados os resultados da cinética de biossorção dos íons cádmio e chumbo, respectivamente, pela casca de soja.

Verifica-se, pela Tabela 4.6, que há uma remoção do íon cádmio de aproximadamente 46% nos primeiros 15 minutos, diminuindo a concentração até que o equilíbrio seja alcançado em 120 minutos, com taxa de remoção de aproximadamente 55%. E pela Tabela 4.7, verifica-se que há uma remoção do íon chumbo de aproximadamente 40% nos primeiros 30 minutos, diminuindo a concentração até que o equilíbrio seja alcançado em torno de 180 minutos, com taxa de remoção de aproximadamente 64%.

Tabela 4.6 Dados cinéticos da biossorção do íon cádmio pela casca de soja *in natura*. (pH 4, Temperatura de adsorção: 30°C, velocidade orbital: 100 rpm)

Tempo (min)	Concentração (C_t) (mequiv.L ⁻¹)	Remoção (%)	Capacidade de sorção (q_t) (mequiv.g ⁻¹)
0	4,069 ± 0,203	0	0
1	2,997 ± 0,150	26,34 ± 1,317	0,178 ± 0,009
2	2,925 ± 0,146	28,11 ± 1,406	0,190 ± 0,010
4	2,628 ± 0,131	35,41 ± 1,771	0,240 ± 0,012
5	2,615 ± 0,131	35,72 ± 1,786	0,242 ± 0,012
10	2,277 ± 0,114	44,03 ± 2,202	0,298 ± 0,015
15	2,167 ± 0,108	46,74 ± 2,337	0,317 ± 0,016
30	1,946 ± 0,097	52,16 ± 2,608	0,353 ± 0,018
45	1,924 ± 0,096	52,70 ± 2,635	0,357 ± 0,018
60	1,830 ± 0,092	55,01 ± 2,751	0,373 ± 0,019
120	1,821 ± 0,091	55,23 ± 2,762	0,374 ± 0,019
180	1,811 ± 0,091	55,48 ± 2,774	0,376 ± 0,019
240	1,791 ± 0,090	55,98 ± 2,799	0,379 ± 0,019
300	1,800 ± 0,090	55,75 ± 2,788	0,378 ± 0,019
360	1,810 ± 0,091	55,51 ± 2,776	0,376 ± 0,019
420	1,818 ± 0,091	55,32 ± 2,766	0,375 ± 0,019

Tabela 4.7 Dados cinéticos da bioadsorção do íon chumbo pela casca de soja *in natura* (pH 4, Temperatura de adsorção: 30°C, velocidade orbital: 100 rpm)

Tempo (min)	Concentração (C_t) (mequiv.L ⁻¹)	Remoção (%)	Capacidade de sorção (q_t) (mequiv.g ⁻¹)
0	3,925 ± 0,196	0	0
1	3,130 ± 0,157	20,27 ± 1,014	0,132 ± 0,007
2	2,935 ± 0,147	25,22 ± 1,261	0,165 ± 0,008
4	2,785 ± 0,139	29,05 ± 1,453	0,190 ± 0,010
5	2,832 ± 0,142	27,85 ± 1,393	0,182 ± 0,009
10	2,742 ± 0,137	30,13 ± 1,507	0,220 ± 0,011
15	2,532 ± 0,127	35,49 ± 1,775	0,216 ± 0,011
30	2,336 ± 0,117	40,49 ± 2,025	0,295 ± 0,015
45	2,173 ± 0,109	44,63 ± 2,232	0,310 ± 0,016
60	1,948 ± 0,097	50,37 ± 2,519	0,329 ± 0,016
120	1,618 ± 0,081	58,78 ± 2,939	0,384 ± 0,019
180	1,411 ± 0,071	64,06 ± 3,203	0,419 ± 0,021
240	1,415 ± 0,071	63,95 ± 3,198	0,418 ± 0,021
300	1,410 ± 0,071	64,08 ± 3,204	0,419 ± 0,021
360	1,409 ± 0,070	64,10 ± 3,205	0,419 ± 0,021
420	1,408 ± 0,070	64,13 ± 3,207	0,419 ± 0,021

A bioadsorção de cada metal, portanto, aumentou acentuadamente em um curto tempo de contato e tornou-se gradualmente lenta até que o equilíbrio foi atingido. Segundo Módenes *et al.* (2011a), este tipo de comportamento não caracteriza reação de troca de energia, e sim que a remoção do metal é governada por interação puramente físico-química entre o bioadsorvente e o metal.

Resultados semelhantes foram obtidos por Pietrobelli *et al.* (2009) que estudaram a cinética de remoção dos íons Cd, Cu, Zn pela macrófita *Egeria densa* em pH 5. Os autores obtiveram uma bioadsorção rápida com tempo de equilíbrio em torno de 45 a 60 minutos, com remoção de 70%. Módenes *et al.* (2011a), estudaram a cinética de adsorção do Cu (II) e Cd (II) pela *Eichhornia crassipes* em pH 5 e temperatura de 30°C, e obtiveram uma bioadsorção rápida, com tempo de equilíbrio de 60 min e taxa de remoção de 52 e 58% para os íons Cu e Cd, respectivamente.

Aos dados cinéticos foram ajustados os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, cuja estimativa dos parâmetros foi obtida utilizando o método PSO, codificado no Software Maple® 11. Para a aplicação deste método, foi usado um enxame de 500 partículas com 25 interações, os quais foram considerados suficientes para atingir uma boa convergência durante a busca do valor ótimo do parâmetro. Os parâmetros estão apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Parâmetros dos modelos cinéticos do cádmio e chumbo

Modelos	Parâmetro	Cádmio	Chumbo
Pseudoprimeira ordem	q_{eq} (mequiv.g ⁻¹)	0,36004 ± 0,01053	0,36920 ± 0,02117
	k_{pl} (min ⁻¹)	0,30911 ± 0,04813	0,10669 ± 0,02603
	R^2	0,96015	0,90218
	FO	0,01471	0,05349
Pseudosegunda ordem	q_{eq} (mequiv.g ⁻¹)	0,37503 ± 0,00631	0,39660 ± 0,01784
	k_{ps} (g.mequiv ⁻¹ .min ⁻¹)	1,38071 ± 0,17501	0,38919 ± 0,10136
	R^2	0,98742	0,94428
	FO	0,00431	0,02862

Conforme a Tabela 4.8, para a bioadsorção do cádmio e do chumbo, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudosegunda ordem, de acordo com R^2 e FO, com valor da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{eq}) de $0,37503 \pm 0,00631$ e $0,39660 \pm 0,01784$ mequiv.g⁻¹, para o cádmio e chumbo, respectivamente. Os valores da quantidade adsorvida no equilíbrio por meio do modelo é equivalente, dentro da margem de erro, ao valor da quantidade adsorvido no equilíbrio obtido experimentalmente, este apresentando valor de $0,37461 \pm 0,01873$ e $0,41934 \pm 0,020967$ mequiv.g⁻¹ para o cádmio e chumbo, respectivamente.

Nas Figuras 4.5 e 4.6 são apresentados a capacidade de sorção dos íons cádmio e chumbo, respectivamente, pela casca de soja *in natura* em função do tempo, bem como o ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem aos dados.

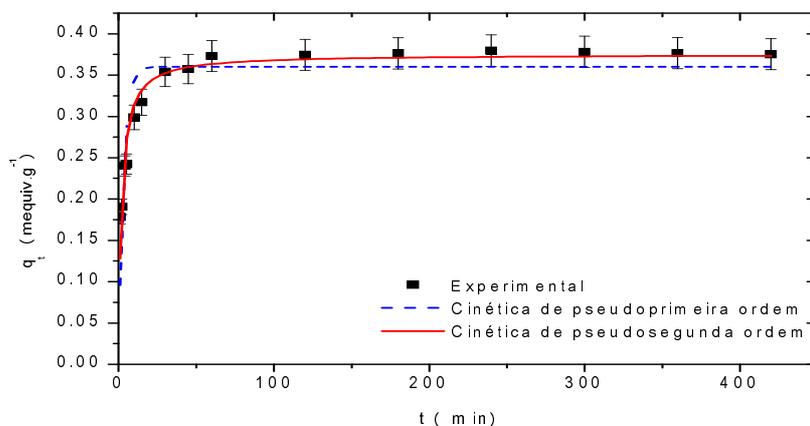


Figura 4.5 Dados cinéticos da remoção de cádmio pela casca de soja *in natura* (pH 4, temperatura da solução: 30 °C, velocidade orbital: 100 rpm)

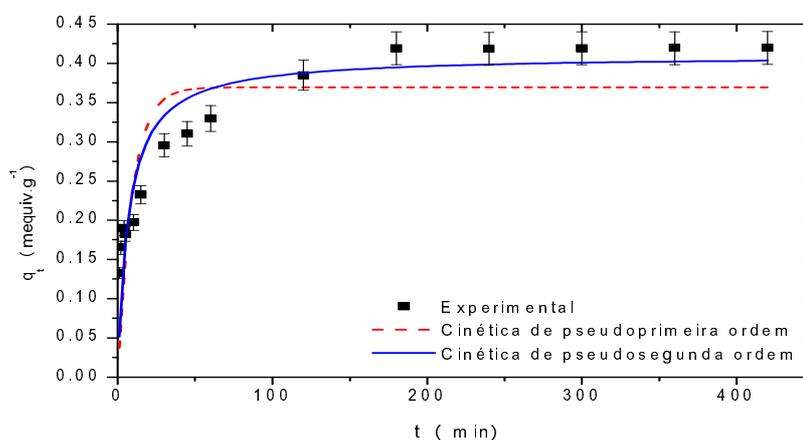


Figura 4.6 Dados cinéticos da remoção de chumbo pela casca de soja *in natura* (pH 4, temperatura da solução: 30 °C, velocidade orbital: 100 rpm)

Módenes *et al.* (2009a) ajustaram aos dados cinéticos de sorção do Zn pela *Egeria densa* os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. Obtiveram melhor ajuste pelo modelo de pseudosegunda ordem, com valores da constante de velocidade (k_{ps}) e da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{eq}) de $0,51 \pm 0,40 \text{ g mequiv}^{-1}\text{min}^{-1}$ e $0,64 \pm 0,04 \text{ mequiv.g}^{-1}$, respectivamente.

Módenes *et al.* (2011a) ajustaram aos dados cinéticos de sorção dos íons Cu e Cd pela *Eichhornia crassipes* os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem. O modelo de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados. Para o sistema monocomponente do íon cádmio, a capacidade de sorção no equilíbrio e a constante da taxa de sorção foram respectivamente de, $0,507 \pm 0,005 \text{ (mequiv. g}^{-1}\text{)}$ e $0,717 \pm 0,132 \text{ (g mequiv}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{)}$.

Para determinar se a difusão intrapartícula é o fator limitante na biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja *in natura*, graficou-se a capacidade de sorção *versus* raiz quadrada do tempo, conforme as Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente.

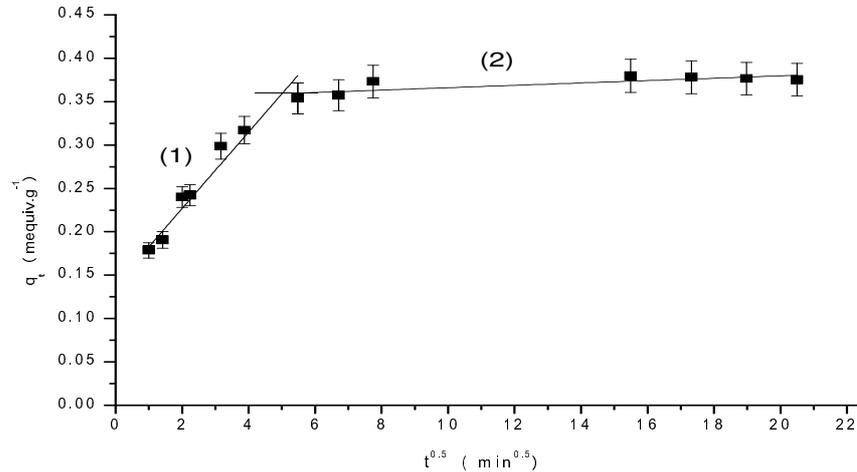


Figura 4.7 Capacidade de sorção do íon cádmio pela casca de soja *in natura* versus raiz quadrada do tempo.

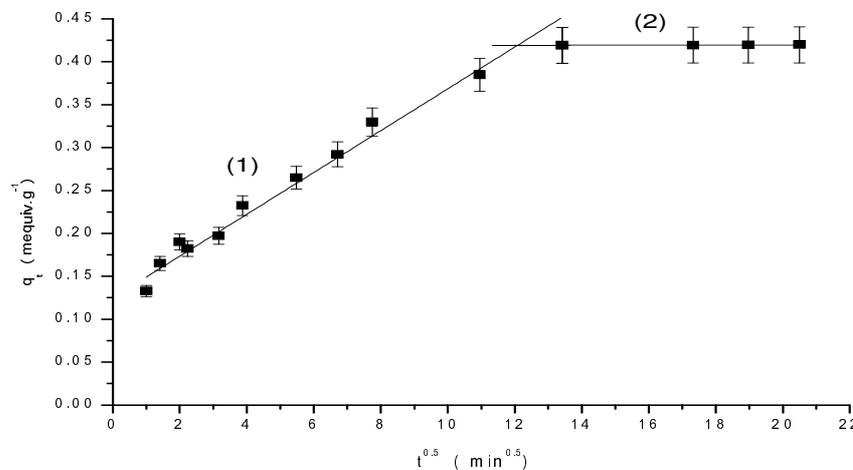


Figura 4.8 Capacidade de sorção do íon chumbo pela casca de soja *in natura* versus raiz quadrada do tempo

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam duas regiões definidas, não sendo observada a região referente a difusão do metal à superfície externa do adsorvente. Foram traçadas, nas regiões, retas cuja inclinação (coeficiente angular) corresponde a taxa de adsorção da região (k_{id}), sendo apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Taxa de adsorção para os íons cádmio e chumbo

Região	Taxa de adsorção (k_{id}) (mequiv.g ⁻¹ .min ^{-0,5})		Coeficiente de correlação (R^2)	
	Cádmio	Chumbo	Cádmio	Chumbo
1	0,04404 ± 0,00366	0,02437 ± 0,00115	0,94352	0,9635
2	0,00137 ± 0,00118	0,00005 ± 0,00397	0,59981	0,85995

A região 1, das Figuras 4.7 e 4.8, é atribuída a difusão macroporo, onde a difusão intrapartícula é a taxa controladora na etapa de adsorção, sendo o valor da taxa de 0,04404 ± 0,00366 e 0,00137 ± 0,00118 mequiv.g⁻¹.min^{-0,5} para os íons cádmio e chumbo, respectivamente.

A região 2 é atribuída a difusão no microporo, considerado um estágio de equilíbrio, em que a difusão Intrapartícula começa a diminuir. Nesta região, a concentração de metal remanescente em solução é extremamente ou a adsorção máxima foi atingida.

4.3 TESTE DE EQUILÍBRIO

4.3.1 Sistema Monocomponente

Para avaliar o efeito do pH na remoção dos íons metálicos foram obtidos dados de equilíbrio da biossorção dos íons cádmio (II) e chumbo (II) pela casca de soja *in natura*, a 30°C, em diferentes pHs. Para a biossorção do íon cádmio, os pHs avaliados foram 3, 4 e 5, enquanto que para o íon chumbo, 3 e 4.

Aos dados de equilíbrio foram ajustadas as isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Toth, Radke-Praunsnitz, Redlich–Peterson e BET, sendo a estimativa dos parâmetros realizada utilizando o método PSO, codificado no *Software Maple®* 11. Para a aplicação deste método foi usado, para o modelo com três parâmetros ajustáveis, um enxame de 750 partículas e 25 iterações e, para modelo com dois parâmetros ajustáveis, um enxame de 500 partículas e 25 iterações, números estes considerados suficientes para atingir uma boa convergência durante a pesquisa do valor ótimo do parâmetro. As Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam os valores dos parâmetros das oito isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio de biossorção do cádmio e chumbo, respectivamente.

Tabela 4.10 Parâmetros das isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio da biossorção do cádmio

Modelo	Parâmetros	pH		
		3	4	5
Langmuir $q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}}$	q_{max} (mequiv.g ⁻¹):	0,41699 ±0,00612	0,48450 ±0,00582	0,50910 ±0,0054
	b (L.mequiv ⁻¹):	1,19266 ±0,05030	1,27972 ±0,04253	1,16236 ±0,03242
	R^2 :	0,99756	0,99826	0,99870
	FO	0,00066	0,00059	0,00050
	<hr/>			
Freundlich $q_{eq} = k_F \cdot C_{eq}^{1/n_F}$	k_F (L.g ⁻¹):	0,22415 ±0,00312	0,26238 ±0,00312	0,26448 ±0,00325
	n_F :	2,87368 ±0,14446	2,75915 ±0,14446	2,61867 ±0,10628
	R^2 :	0,99202	0,99115	0,99392
	FO	0,00251	0,00323	0,26448
	<hr/>			
Temkin $q_{eq} = (RT/b_T) \ln(k_T C_{eq})$	k_T (L.mequiv ⁻¹):	11,21323 ±0,00306	11,27818 ±0,0023	10,21131 ±0,00233
	b_T (kJ/mol):	26,98016 ±1,06713	22,79007 ±0,67737	21,58298 ±0,53441
	R^2 :	0,99300	0,99443	0,99755
	FO:	0,00119	0,00115	0,00086
	<hr/>			
Sips $q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot (k_s \cdot C_{eq})^{n_s}}{1 + (k_s \cdot C_{eq})^{n_s}}$	q_{max} (mequiv.g ⁻¹):	0,41693 ±0,03004	0,48451 ±0,00582	0,50911 ±0,00540
	k_s (L.mequiv ⁻¹):	1,19309 ±0,19043	1,27968 ±0,04253	1,16228 ±0,03242
	n_s :	1,00000 ±0,14787	1,00000 ±0,05003	1,00000 ±0,05002
	R^2 :	0,99756	0,99826	0,99870
	FO	0,00066	0,00059	0,00050
	<hr/>			
Toth $q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b_{toth} \cdot C_{eq}}{(1 + b_{toth} \cdot C_{eq}^{n_T})^{1/n_T}}$	q_{max} (mequiv.g ⁻¹):	0,41702 ±0,0439	0,48448 ±0,00582	0,50910 ±0,0054
	b_{toth} : (L.mequiv ⁻¹)	1,19253 ±0,10141	1,27990 ±0,04253	1,16222 ±0,03242
	n_T :	1,00000 ±0,17866	1,00000 ±0,05002	1,0000 ±0,05001
	R^2 :	0,99756	0,99826	0,99870
	FO	0,00066	0,00059	0,00050
	<hr/>			

continua

Tabela 4.10 Parâmetros das isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio da biossorção do cádmio

		continuação		
Modelo	Parâmetros	pH		
		3	4	5
Radke-Praunsnitz $q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b_{radke} \cdot C_{eq}}{(1 + b_{radke} \cdot C_{eq})^{n_{radke}}}$	q_{max} (mequiv.g ⁻¹):	0,41702 ±0,16152	0,48457 ±0,00582	0,50915 ±0,09179
	b_{radke} (L.mequiv ⁻¹):	1,19226 ±0,50978	1,27925 ±0,04253	1,16214 ±0,26086
	n_{radke} :	1,00000 ±0,18318	1,00000 ±0,04900	1,00000 ±0,08539
	R^2 :	0,99756	0,99826	0,99870
	FO	0,00066	0,00059	0,00050
	k_{RP} (L.g ⁻¹)	0,49733 ±0,05677	0,61991 ±0,01392	0,59256 ±0,03864
	a_{RP} (L.mequiv ⁻¹)	1,19260 ±0,25150	1,27933 ±0,04274	1,16523 ±0,14595
Redlich-Peterson $q_{eq} = \frac{k_{RP} \cdot C_{eq}}{1 + a_{RP} \cdot C_{eq}^\beta}$	β :	1,00000 ±0,06130	1,00000 ±0,04800	1,00000 ±0,04013
	R^2 :	0,99756	0,99826	0,99870
	FO:	0,00066	0,00059	0,00050
BET $q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot B \cdot C_{eq}}{(C_s - C_{eq}) \left(1 + (B - 1) \left(\frac{C_{eq}}{C_s} \right) \right)}$	q_{max} (mequiv.g ⁻¹):	0,41375 ±0,02068	0,44931 ±0,02917	0,49030 ±0,02451
	B :	900,18078 ±45,00903	100,0866 ±0,0495	168,22386 ±8,41119
	C_s (mequiv.L ⁻¹):	745,40029 ±37,27001	69,5273 ±3,58912	137,15890 ±6,85794
	R^2 :	0,99754	0,99653	0,99873
	FO:	0,00067	0,00128	0,00052

Tabela 4.11 Parâmetros das isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio da biossorção do chumbo

Modelo	Parâmetros	pH	
		3	4
Langmuir $q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}}$	q_{max} (mequiv.g ⁻¹):	0,56573±0,02054	0,65773±0,02181
	b (L.mequiv ⁻¹):	0,90889±0,07232	0,74735±0,09479
	R^2 :	0,99759	0,99617
	FO:	0,00243	0,00354

continua

Tabela 4.11 Parâmetros das isotermas ajustadas aos dados de equilíbrio da biossorção do chumbo

		continuação	
Modelo	Parâmetros	pH	
		3	4
Freundlich $q_{eq} = k_F \cdot C_{eq}^{1/n_F}$	k_F (L.g ⁻¹):	0,26956±0,00710	0,27383±0,00913
	n_F :	2,53121±0,18211	2,10002±0,23852
	R^2 :	0,99366	0,98775
	FO:	0,00633	0,01071
Temkin $q_{eq} = (RT/b_T) \ln(k_T C_{eq})$	k_T (L.mequiv ⁻¹):	6,61338±0,70560	5,87885±1,13685
	b_T (kJ/mol):	17,94764±0,00661	15,79564±0,00828
	R^2 :	0,98652	0,99420
	FO:	0,00395	0,00416
Sips $q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot (k_s \cdot C_{eq})^{n_s}}{1 + (k_s \cdot C_{eq})^{n_s}}$	q_{max} (mequiv.g ⁻¹):	0,56551±0,08355	0,65768±0,08757
	k_s (L.mequiv ⁻¹):	0,90973±0,28883	0,74741±0,31199
	n_s :	1,00000±0,20626	1,00000±0,21832
	R^2 :	0,99759	0,99617
	FO:	0,00243	0,00354
Toth $q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b_{toth} \cdot C_{eq}}{(1 + b_{toth} \cdot C_{eq}^{n_T})^{1/n_T}}$	q_{max} (mequiv.g ⁻¹):	0,56579±0,08130	0,65764±0,11131
	b_{toth} : (L.mequiv ⁻¹):	0,90866±0,15258	0,74754±0,17856
	n_T :	1,00000±0,3665	1,00000±0,37991
	R^2 :	0,99759	0,99617
	FO:	0,00243	0,00354
Radke-Praunsnitz $q_{eq} = \frac{q_{max} \cdot b_{radke} \cdot C_{eq}}{(1 + b_{radke} \cdot C_{eq})^{n_{radk}}}$	q_{max} : (mequiv.g ⁻¹):	0,56576±0,33090	0,65733±0,32623
	b_{radke} (L.mequiv ⁻¹):	0,90878±0,57551	0,74829±0,66056
	n_{radke} :	1,00000±0,29117	1,00000±0,26387
	R^2 :	0,99759	0,99617
	FO:	0,00243	0,00354
Redlich–Peterson $q_{eq} = \frac{k_{RP} \cdot C_{eq}}{1 + a_{RP} \cdot C_{eq}^\beta}$	k_{RP} (L.g ⁻¹):	0,51429±0,10073	0,49148±0,13206
	a_{RP} (L.mequiv ⁻¹):	0,90921±0,38064	0,74716±0,44370
	β :	1,00000±0,15767	1,00000±0,15622
	R^2 :	0,99759	0,99617
	FO:	0,00243	0,00354
	q_{max} (mequiv.g ⁻¹):	0,56316±0,02815	0,62895±0,03144
BET $q_{eq} = \frac{q_{max} B \cdot C_{eq}}{(C_S - C_{eq}) \left(1 + (B-1) \left(\frac{C_{eq}}{C_S} \right) \right)}$	B:	1409,04214±70,45210	110,79412±5,58152
	C_S (mequiv.L ⁻¹):	1539,70364±77,00514	139,88186±7,00578
	R^2 :	0,99757	0,99594
	FO	0,00245	0,00380

Para o cádmio, constata-se que o modelo de Langmuir se ajustou bem aos dados de equilíbrio nos pHs avaliados, de acordo com R^2 e FO expostos na Tabela 4.10. Nos três pHs avaliados, os parâmetros n_s , n_T , n_{radke} e β dos modelos de Sips, Toth, Radke-Praunsnitz e Redlich-Peterson, respectivamente, são iguais a unidade, sendo conseqüentemente reduzidos ao modelo de Langmuir, sugerindo que a adsorção do íon cádmio na casca de soja ocorre em monocamada.

Para o chumbo, constata-se que o modelo de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados de equilíbrio nos pHs avaliados, de acordo com R^2 e FO expostos na Tabela 4.11. Nos dois pHs avaliados os parâmetros n_s , n_T , n_{radke} e β dos modelos de Sips, Toth, Radke-Praunsnitz e Redlich-Peterson, respectivamente, são iguais a unidade, sendo conseqüentemente reduzidos ao modelo de Langmuir, sugerindo que a adsorção do íon chumbo na casca de soja também ocorre em monocamada.

Nas Figuras 4.9 e 4.10 são apresentados os dados de equilíbrio do cádmio e do chumbo, respectivamente, bem como o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET aos dados. Os demais modelos não foram apresentados graficamente justamente porque se reduziram ao modelo de Langmuir.

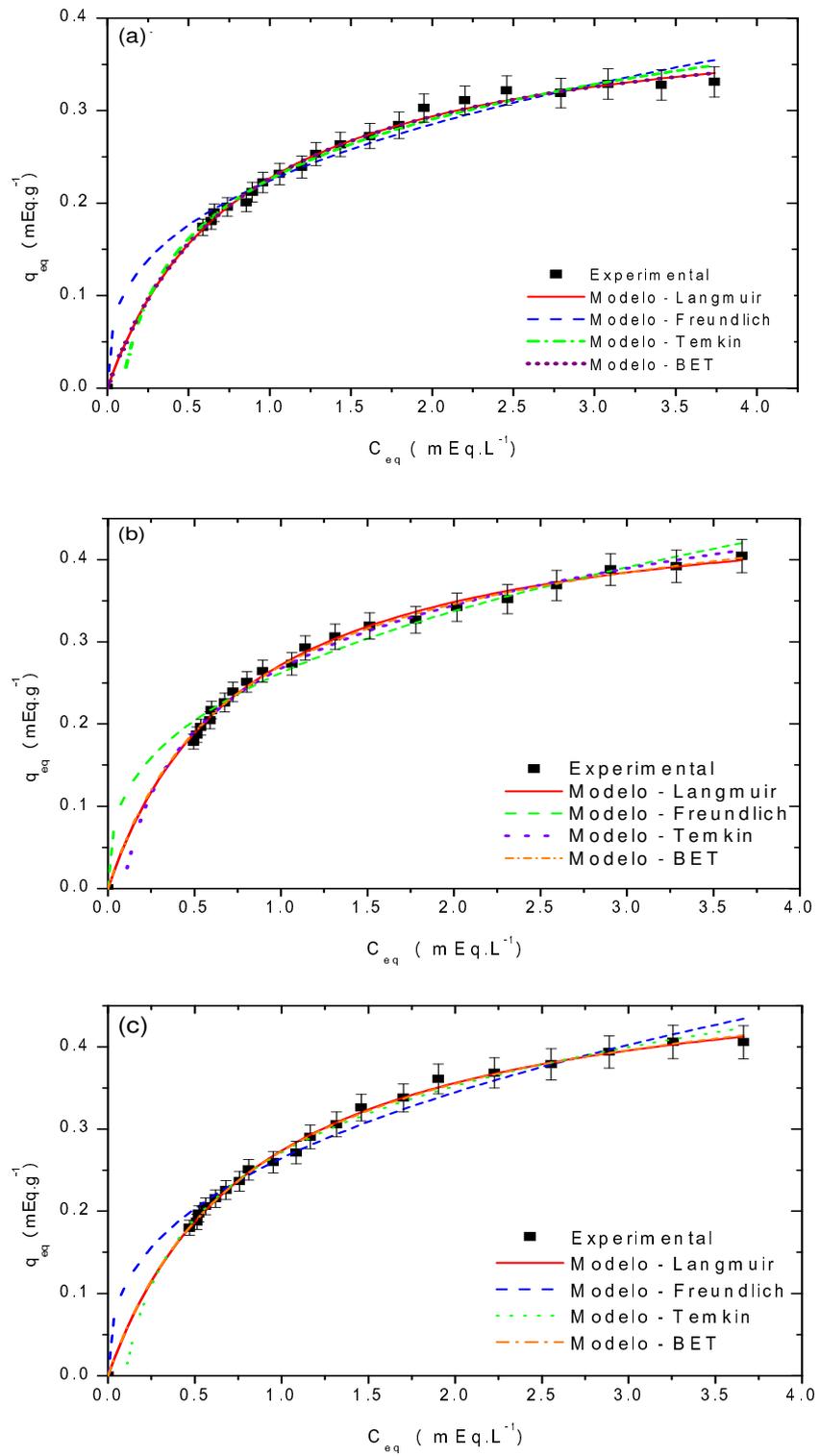


Figura 4.9 Dados de equilíbrio do cádmio e ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich, Temkin e BET para Cd (II) pela casca de soja (a) pH 3 (b) pH 4, e (c) pH 5.

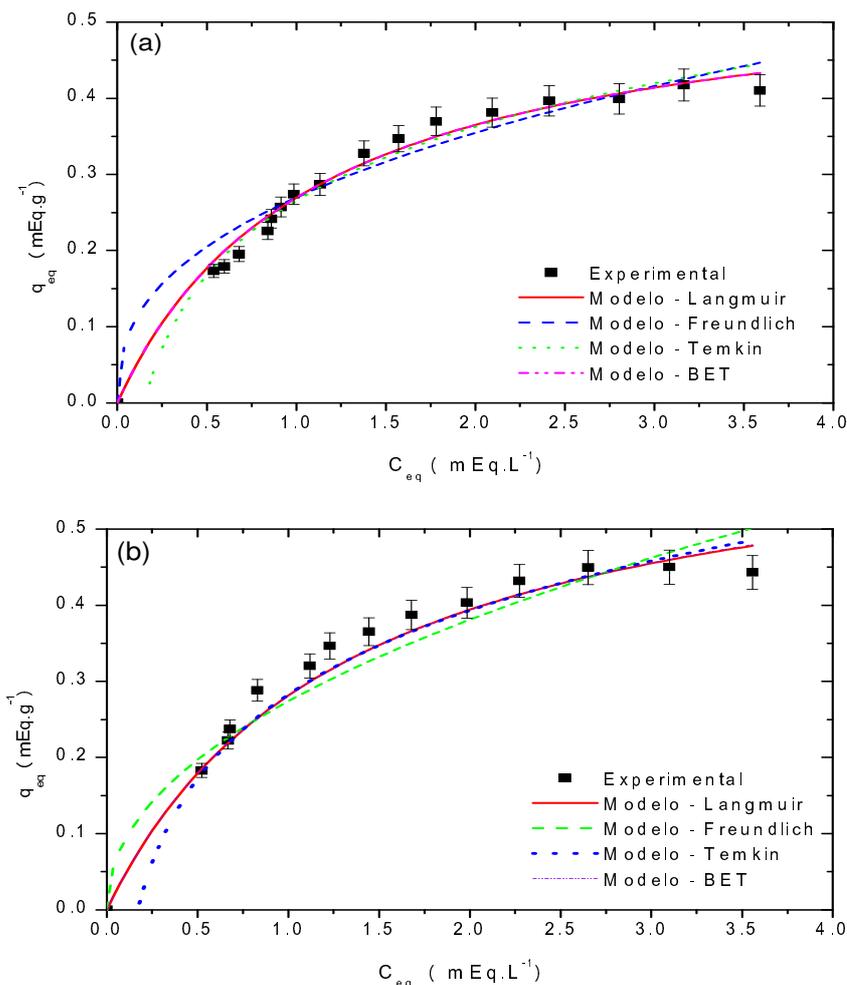


Figura 4.10 Dados de equilíbrio do chumbo e ajuste das isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin para Pb (II) pela casca de soja (a) pH 3 (b) pH 4

O acréscimo do pH resultou no aumento da capacidade de sorção tanto do íon cádmio como do chumbo, conforme as Figuras 4.9 e 4.10. Ao compararmos, em pH 4, as capacidades de sorção individuais dos íons cádmio e chumbo (Figuras 4.7b e 4.8b), verifica-se que há maior sorção dos íons chumbo.

Resultados semelhantes foram obtidos por Pietrobelli *et al.* (2009), que estudaram o equilíbrio de sorção dos íons Cu, Cd e Zn pela *Egeria densa* nos pHs 4 e 5. Aos dados, ajustaram as isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo a isoterma de Langmuir a que melhor se ajustou. Para o íon cádmio, o valor do q_{max} foi de $0,96 \pm 0,05$ e $1,25 \pm 0,05$ mequiv g^{-1} , para os pHs 4 e 5 respectivamente, e o valor do b foi de $0,39 \pm 0,06$ e $0,43 \pm 0,05$ L.mequiv $^{-1}$, para os pHs 4 e 5, respectivamente.

Módenes *et al.* (2011a) ao estudarem o equilíbrio de sorção do íon cádmio pela *E. crassipes* em pH 5 e temperatura de 30°C, ajustaram aos dados seis modelos de isotermas, sendo a isoterma de Langmuir a que melhor se ajustou. O valor da capacidade máxima de sorção foi de $0,667 \pm 0,036$ mequiv. g^{-1} .

4.3.2 Sistema Multicomponente

Dados de equilíbrio do sistema binário foram obtidos em pH 4, pela combinação de diferentes massas de biossorvente, utilizando temperatura de solução de 30°C e tempo de equilíbrio de 180 min. As seguintes combinações de concentrações de cádmio e chumbo foram utilizadas: 4 - 4 mequiv.L⁻¹, 1 - 3 mequiv.L⁻¹; e 3 - 1 mequiv.L⁻¹.

Como a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados monocomponente, uma isoterma multi-componente baseada no modelo de Langmuir, chamada de Langmuir estendida foi proposta para descrever a adsorção dos íons metálicos da solução binária na casca de soja. Porém, em muitos casos as constantes de adsorção das isotermas individuais falham na descrição das interações entre os íons metálicos em sistema multi-metálicos. Por esta razão, outro parâmetro de correção para a equação de Langmuir estendida clássica é introduzido, e a equação passa a ser chamada de equação de Langmuir estendida modificada (Equação 2.19 e 2.20) (MÓDENES *et al.*, 2012).

A isoterma de equilíbrio de Langmuir estendida modificada foi ajustada aos dados de equilíbrio utilizando o método PSO, codificado no software Maple® 11. Na modelagem dos dados binários, os valores da capacidade máxima de adsorção ($q_{\max i}$) e parâmetro de afinidade (b_i^L) para os íons Cd (II) e Pb (II) foram mantidos os mesmos dos obtidos nos dados em sistema monocomponente para o modelo de Langmuir. Quanto ao valor do parâmetro de correção da espécie i (n_i^L), se o biossorvente tem afinidades diferentes para os dois íons metálicos então diferentes n_i^L devem ser previstos pelo modelo proposto. Os valores dos parâmetros $q_{\max i}$, b_i^L e n_i^L juntamente com os parâmetros indicadores de qualidade do ajuste função objetivo (FO) e coeficiente de correlação (R^2) são apresentados na Tabela 4.12.

Como pode ser visto pelos valores de FO e R^2 expostos na Tabela 4.12, a isoterma de Langmuir estendida modificada exibiu boa reprodução dos dados experimentais para sistema binário em toda a faixa de concentração, e, portanto, podem ser utilizadas na predição da capacidade de sorção em diferentes porcentagens de concentração do íon cádmio e do chumbo.

Tabela 4.12 Parâmetros do ajuste da isoterma de Langmuir estendida modificada e indicadores de qualidade do ajuste

Parâmetro		Valor
	FO	0,5875
Cádmio	$q_{\max 1}$ (mequiv.g ⁻¹):	0,48450 ± 0,00582
	b_1^L (L.mequiv ⁻¹):	1,27972 ± 0,04253
	n_1^L	1,153 ± 0,05
	R^2	0,9278
Chumbo	$q_{\max 2}$ (mequiv.g ⁻¹):	0,65773 ± 0,02181
	b_2^L (L.mequiv ⁻¹):	0,74735 ± 0,09479
	n_2^L	0,915 ± 0,04
	R^2	0,9585

Para melhor representação dos dados de adsorção da mistura binária foram construídas superfícies de adsorção em 3D, nas quais a resposta da sorção do metal cádmio e chumbo é plotado no eixo z (Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente) e a concentração do equilíbrio dos íons cádmio e chumbo no eixo x e y.

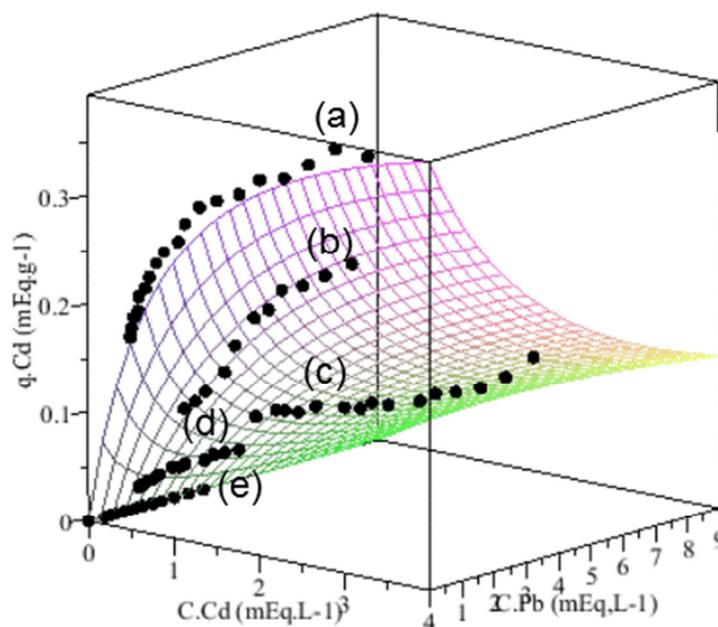


Figura 4.11 Superfície de sorção da isoterma de Langmuir ajustada aos dados de equilíbrio do cádmio no sistema binário (a) 100% Cd (II) – 0 % Pb (II) (b) 75% Cd(II) – 25% Pb(II) (c) 50% Cd(II) – 50% Pb (II) (d) 25% Cd (II) – 75% Pb (II) (e) 0% Cd (II) – 100% Pb (II) para casca de soja em pH 4, 180 min e 30 °C

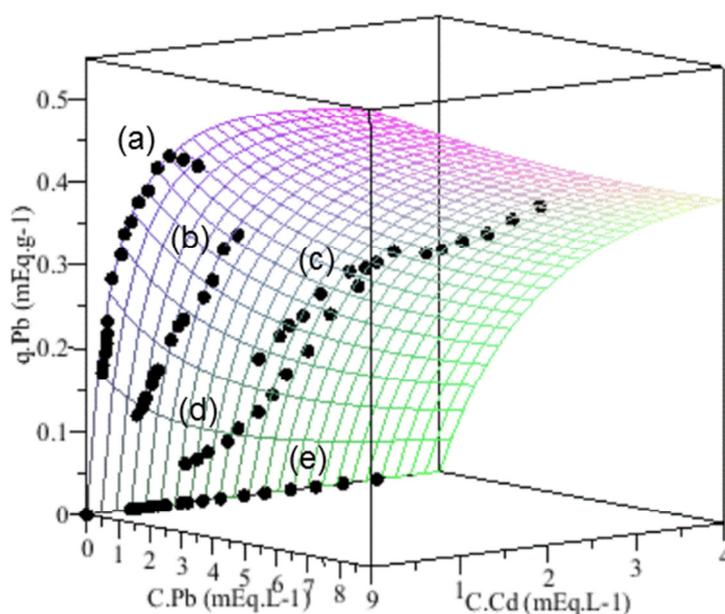


Figura 4.12 Superfície de sorção da isoterma de Langmuir ajustada aos dados de equilíbrio do chumbo no sistema binário (a) 0% Cd (II) – 100% Pb (II) (b) 25% Cd (II) – 75% Pb (II) (c) 50% Cd (II) – 50% Pb (II) (d) 75% Cd (II) – 25% Pb (II) (e) 100% Cd (II) – 0% Pb (II), para casca de soja em pH 4, 180 min e 30°C

Nota-se pelas Figuras 4.11 e 4.12, que a presença de outro metal em solução afetou a forma da curva da isoterma, e ocorre, segundo Módenes *et al.* (2012), devido a alterações na afinidade de metal aparente para os sítios ativos.

Além disso, a capacidade de sorção de um íon metálico é dependente da outra espécie da mistura. Segundo Módenes *et al.* (2012), isto é esperado na adsorção em sistema binário. Contudo, a capacidade total, que envolve todos os sítios de adsorção de metais disponíveis na superfície do bioissorvente é dependente principalmente do tipo de bioissorvente, isto é, das suas propriedades físico-químicas, sendo independente da mistura de metais com diferentes concentrações. Desta forma, se um plano de intersecção for traçado na diagonal das Figuras 4.11 e 4.12, a média aritmética entre as capacidades de sorção dos íons cádmio e chumbo em sistema binário é igual a média aritmética entre as capacidades de sorção destes íons em sistema monocomponente.

Nos sistemas binários com concentrações de cádmio e chumbo de, respectivamente, 4 – 4 mequiv.L⁻¹ e 1 – 3 mequiv.L⁻¹, a capacidade de sorção do chumbo é superior à do cádmio. Isto provavelmente se deve à eletronegatividade, ou seja, tendência de receber elétrons na ligação do íon com o(s) grupo(s) funcional (is) presentes na casca de soja, valores estes iguais a 2,33 e 1,70 para o chumbo e

cádmio, respectivamente. O sistema binário 3 mequiv.L⁻¹ Cd (II) – 1 mequiv.L⁻¹ Pb (II) não foi conclusivo.

Say *et al.* (2001) estudaram a biossorção competitiva dos íons Cd (II), Pb (II) e Cu (II) na biomassa seca fúngica *Phanerochaete chrysosporium*, e relataram que a capacidade de biossorção competitiva da biomassa para os íons metálicos foram mais baixas que em condições não-competitivas. A ordem de afinidade para condição competitiva foi a seguinte (baseado na acumulação em μmol): Cu (II) > Pb (II) > Cd (II), sendo a mesma que em condição não-competitiva. Para Tuzun *et al.* (2005), a capacidade de sorção da biomassa *C. reinhardtii* para cada íon metálico (Hg (II), Cd (II) e Pb (II)) em multicomponente também foi menor que em sistema monocomponente. Para Freitas *et al.* (2008), a capacidade de sorção de diferentes espécies de algas (*Laminaria hiperborea*, *Bifurcariabifurcata*, *Sargassum muticum* *Fucusspiralis*) varia com o íon metálico e segue a ordem Pb (II) > Cd (II) > Zn (II). Módenes *et al.* (2011a) obtiveram os dados de equilíbrio do cobre (II) e cádmio (II) em sistema binário pela *Eichhornia crassipes*, em temperatura de 30°C, pH 5 e tempo de equilíbrio de 120 min. Em concentração iso dos íons binários, a capacidade máxima de sorção do Cd (II) foi estimado em 0,207 mequiv. g⁻¹ e do Cu (II) de 0,418 mequiv. g⁻¹.

Por meio dos resultados obtidos neste trabalho, verifica-se que a casca de soja apresenta boas características para a adsorção dos metais cádmio e chumbo, tais como pequeno tempo de equilíbrio e alta capacidade de adsorção. Além disso, se constitui em um material adsorvente com alta disponibilidade, baixo custo e sem pré-processamento para utilização. Portanto, é um material alternativo promissor à implementação industrial na remediação e recuperação de metal.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi avaliada a capacidade de remoção de íons metálicos, monocomponente e bicomponente, Cd (II) e Pb (II) em sistema fechado e batelada, pela casca de soja.

O ponto de carga zero do adsorvente (pH_{HPCZ}) encontra-se aproximadamente em 5,7.

Por meio dos diagramas de especiação, verifica-se que a formação dos hidróxidos de cádmio e chumbo, inicia-se em pH 7 e 5,5, respectivamente.

Em relação aos demais testes preliminares, verificou-se, que as melhores condições, ou condições selecionadas para os íons cádmio e chumbo foram, casca de soja *in natura*, pH 4, temperatura de adsorção de 30°C, mistura granulométrica do biossorvente e velocidade de agitação de 100 rpm.

O teste dos adsorventes demonstrou remoção semelhante entre a casca de soja *in natura* e o carvão ativado de osso. Este resultado evidenciou, portanto, a eficiência da casca, sem a necessidade de pré-tratamento térmico ou químico para aumento da capacidade de sorção.

Na cinética de sorção dos íons metálicos, constata-se uma biossorção rápida com tempo de equilíbrio de 120 e 180 min para os íons cádmio e chumbo, respectivamente. Na modelagem dos dados cinéticos, o modelo pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou.

No teste de equilíbrio monocomponente, o acréscimo do pH resultou no aumento da capacidade de sorção tanto do íon cádmio como do chumbo. Os dados de equilíbrio dos íons cádmio e chumbo foram bem modelados pela isoterma de Langmuir.

Os dados de equilíbrio, bicomponente, foram representados graficamente por meio da superfície de adsorção e modelados pelo modelo de Langmuir estendido modificado, obtendo-se bom ajuste. Os resultados mostraram que a máxima capacidade de cada espécie metálica é um parâmetro dependente de outra espécie da mistura, enquanto que a capacidade de adsorção total assume um valor

constante. Além disso, a presença de outro metal em solução afetou a forma da curva da isoterma.

Pode-se afirmar, por meio dos resultados obtidos neste estudo, que a casca de soja possui grande potencial para o tratamento de efluentes contendo íons cádmio e chumbo, sem necessidade de tratamento prévio no bioissorvente.

5.2 SUGESTÕES

Para complementação do trabalho, sugere-se uma caracterização do bioissorvente. E em trabalhos futuros poderiam ser realizados ensaios utilizando efluente real em batelada e/ou em coluna de adsorção.

6 REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ABDEL-GHANI, N.T.; HEFNY, M.; EL-CHAGHABY, G.A.F. **Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents.** Journal Environ. Sci. Tech., vol. 4, n. 1, p. 67-73, 2007.

AHALYA ,N.; RAMACHANDRA, T.V.; e KANAMADI, R.D. **Biosorption of Heavy Metals.** Research Journal Of Chemistry And Environment, vol 7(4), 2003.

AHLUWALIA, S. S., GOYAL, D. **Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater.** Bioresource Technology, 98, pp.2243-2257, 2007.

AHMARUZZAMAN, M. **Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals.** Advances in Colloid and Interface Science, 166, p. 36-59, 2011.

ALLURI, Hima Karnika; RONDA, Srinivasa Reddy; SETTALLURI, Vijaya Saradhi; SINGH, Jayakumar. **Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal.** African Journal of Biotechnology Vol. 6, nº 25, p. 2924-2931, December, 2007.

ALYÜZ, B., VELI, S. **Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins.** J. Hazard. Mater, 167, p. 482-488, 2009.

AMORIM, Wanda Batista de. **Estudo do Processo de Dessorção de Cromo Hexavalente Presente em Algas Marinhas Provenientes do Processo de Biossorção.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

BANAT, F., AL-ASHEH, S., MAKHADMEH, L. **Preparation and examination of activated carbons from date pits impregnated with potassium hydroxide for the removal of methylene blue from aqueous solutions.** *Adsorption Science and Technology*, vol. 21, n.6, p.597-606, 2003.

BARREIRA, Lidiana Domingues. **Efeito do pH na remoção de Cd²⁺ em Solução Aquosa com ETS-4.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2008.

BERNARD, A. **Cadmium & its adverse effects on human health.** Indian J. Med Res, 128, p. 557-564, 2008.

BHAT, Umar Nazir; KHAN, Anisa. **Heavy Metals: As Ambiguous Category of Inorganic Contaminants, Nutrients and Toxins.** Research Journal of Environmental Sciences, vol. 5, n.8, p. 682-690, 2011.

BOAS, Naiza V.; CASARIN, Juliana; CAETANO, Josiane; GONÇALVES JUNIOR, Affonso C.; TARLEY, César R. T.; DRAGUNSKI, Douglas C. **Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e**

quimicamente tratados. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, vol.16, n.12, Campina Grande, 2012.

BORBA, Carlos E.; MÓDENES, Aparecido N.; ESPINOZA-QUIÑONES Fernando R.; BORBA, Fernando H.; BASSI, André F. e RIBEIRO, Caroline. **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativo.** Engevista, v.14,n.2, p.135-142, agosto, 2012.

BORBA, Carlos Eduardo. **Estudo do Processo de Troca Iônica do Sistema Multicomponente Cobre-Zinco-Sódio utilizando a Resina Amberlite IR 120.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2009.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 13 de maio de 2011. s.p.

CEPEA – Centro de Pesquisas Avançadas em Economia Aplicada (Cepea), CNA - Confederação Nacional da Agricultura: Produto Interno Bruto do Agronegócio – Dados de 1994 a 2011. Disponível em: <<http://www.cepea.esalq.usp.br/pib>>. Acesso em 15 de março de 2013 às 09:30 h.

CERVELIN, Patricia C. **Avaliação da remoção do corante comercial reativo azul 5G utilizando Macrófita *Salvinia* sp.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR, 2010.

DAS, Nilanjana; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. **Biosorption of heavy metals – An overview.** Indian Journal of Biotechnology, Vol 7, p. 159-169, 2008.

DAVRANCHE, M.; LACOUR, S.; BORDAS, F.; BOLLINGER, J.C.; **An easy determination of the surface chemical properties of simple and natural solids.** Journal of Chemical Education, v. 80(1), p. 76-78, 2003.

DEL RIO, Daniele. **Biossorção de cádmio por leveduras *Saccharomyces cerevisiae*.** Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

DEMIRBAS, Ayhan. **Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review.** Journal of Hazardous Materials 157, p. 220-229, 2008.

DUFFUS, John H. **“Heavy Metals”— A Meaningless Term?** *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, n. 5, pp. 793–807, 2002.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MODENES, A.N.; THOME, L.P.; PALACIO, S.M.; TRIGUEROS, D.E.G; OLIVEIRA, A.P.; SZYMANSKI, N. **Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte *Salvinia auriculata*.** Chem. Eng. J. 150, p. 316–322, 2009.

FAGUNDES-KLEN, Marcia R.; VAZ, Luiz G. L.; VEIT, Marcia T., BORBA, Carlos E.; SILVA, Edson A.; KROUMOV, Alexander D. **Biosorption of the Copper and**

Cadmium Ions – a Study through Adsorption Isotherms Analysis. Bioautomation 7, p. 23 – 33, 2007.

FAGUNDES-KLEN, Márcia Regina; VEIT, Marcia Teresinha ; SILVA, Edson Antônio da; BERGAMASCO, Rosangela; MARTINS, Tiago Dias; CANEVESI, Rafael Luan Sehn. **Modelagem do efeito do pH na biossorção de metais pela alga marinha *Sargassum filipendula*.** Acta Scientiarum. Technology. Maringá, v. 33, n. 4, p. 439-446, 2011.

FEBRIANTO, Jonatha; KOSASIH, Aline Natasia; SUNARSO, Jaka; JU, Yi-Hsu, INDRASWATI, Nani; ISMADJI, Suryadi. **Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies.** Journal of Hazardous Materials, 162, p. 616–645, 2009.

FIORENTIN, L. D., **Remoção de Corante de Efluentes da Indústria Têxtil Utilizando Processos com Membranas e Adsorção em Bagaço de Laranja.** Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 2009.

FIORENTIN, Leila D.; TRIGUEROS, Daniela E.G.; MÓDENES, Aparecido N.; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando R.; PEREIRA, Nehemias C.; BARROS, Sueli T.D.; SANTOS, Onélia A.A. **Biosorption of reactive blue 5G dye onto drying Orange bagasse in batch system: Kinetic and equilibrium modeling.** Chemical Engineering Journal, vol. 163, p. 68-77, 2010.

FREITAS, Olga Manuela Matos de. **Eliminação de Íons Metálicos em Solução Aquosa por Biossorção em Macroalgas Marinhas.** Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2007.

FREITAS, Olga M.M.; MARTINS, Ramiro J. E.; DELERUE-MATOS, Cristina M.; BOAVENTURA, Rui A.R. **Removal of Cd(II), Zn(II) and Pb(II) from aqueous solutions by brown marine macro algae: kinetic modelling.** Journal Hazard Mater. 153(1-2), p. 493-501, 2008.

FREUNDLICH, H. M. F. **Über die adsorption in lösungen.** Zeitschrift für Physikalische Chemie. 57, 385-470, 1906.

FOCUS – Financiamento e Oportunidades de Conservação e Uso Sustentável. Desafios e Oportunidades para a produção da Soja Sustentável no Brasil: Soja, Agronegócio, Impactos, Socioambiental, Boas Práticas, Recomendações, Sustentabilidade, Integração lavoura-pecuária, Mesa Redonda, Moratória, Traders., Rio de Janeiro: 2010.

FONTES, Vilsinéia dos Anjos. **Remoção de Metais Pesados em Águas Produzidas: Processamento, Caracterização e Dinâmica em Leito Fixo.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FOUST, Alan S.; WENZEL, Leonard A.; CLUMP, Curtis W.; MAUS, Louis; ANDERSEN, L. Bryce; **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científico, Editora S.A, Rio de Janeiro, 1982.

FU, Fenglian; WANG, Qi. **Removal of heavy Metal Ions from wastewaters: A Review.** Journal of Environmental Management 92, p. 407-418, 2011.

GADD, G. M. **Interactions of fungi with toxic metals.** Phytologist, p. 124:25–60, 1993.

GERON, Luiz Juliano Valério. **Utilização de resíduos agroindustriais na alimentação de animais de produção.** Pubvet, v. 1, n. 9, Ed. 9, Art. 312, 2007. Disponível em: <http://www.pubvet.com.br/artigos_det.asp?artigo=312> Acessado em: 26/05/2013 às 19:03 h.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. **Surface area determination.** London: Butterworth, p. 135-47, 1970.

GOMIDE, Reynaldo. **Operações Unitárias: Operações de Transferência de Massa.** São Paulo: Edição do Autor, 1988.

GUIMARÃES, Marcelo de A.; SANTANA, Tessio A. de; SILVA, Ezequiel V; ZENZEN, Ivan L.; LOUREIRO, Marcelo E. **Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas** Revista Tropica – Ciências Agrárias e Biológicas, vol. 1, n. 3, p. 58, 2008.

GUPTA, Susmita Sem; BHATTACHARYYA, Krishna G. **Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review.** Advances in Colloid and Interface Science 162, p. 39-58, 2011.

HAMEED, B.H., 2008. **Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste.** Journal of Hazardous Materials, vol. 154, n. 1-3, p. 204-212, 2008.

HERNÁNDEZ-MONTOYA, V.; PÉREZ-CRUZ, M.A; MENDOZA-CASTILLO, D.I.; MORENO-VIRGEN, M.R.; BONILLA-PETRICIOLET, A. **Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures.** Journal of Environmental Management 116, p. 213-221, 2013.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

INGLEZAKIS, Vassilis J. e POULOPOULOS, Stavros G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications.** Elsevier, 2006.

JÄRUP, Lars; ÅKESSON, Agneta. **Current status of cádmium as na environmental health problem.** Toxicology and Applied Pharmacology, vol. 238, Ed. 3, p. 201-208, 2009.

KLEINÜBING, Sirlei Jaiana. **Remoção de Cádmio, Chumbo e Cobre Utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita em Coluna de Leito Fixo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2006.

KURNIAWAN, Tonni Agustiono; CHAN, Gilbert Y.S.; LO, Wai-Hung; BABEL, Sandhya. **Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals**. Chemical Engineering Journal 118, p. 83-98, 2006.

KU, Y., JUNG, I.L. **Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide**. Water Res., 35, p. 135-142, 2001.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Journal of Am Chemical Society, 40, pp. 1361–1403, 1918.

LAVARDA, Fábio Luciano. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu(II) e Zn(II) pela Macrófita Eichhornia crassipes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

LENNTECH, Water treatment Solution. **Cadmium – Cd**. Site institucional disponível em: <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm>. Acesso em 26/12/2012.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6th ed, Nova Iorque: McGraw Hill International Ed., 2001.

MACHADO, Maria Manuela. **Removal and Selective Recovery of Heavy Metals from Electroplating Effluents**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto: Porto, 2010.

MANDARINO, José Marcos Gontijo; ROESSING, Antônio Carlos. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Londrina: Embrapa Soja, 2001.

MARIN, Pricila. **Remoção do Corante Azul Reativo em Coluna de Leito Fixo Empacotada com Adsorvente Comercial Dowex™ Optipore™ SD-2**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

MARTÍNEZ, María; MIRALLES, Núria; HIDALGO, Soraya; FIOL, Núria; VILLAESCUSA, Isabel; POCH, Jordi. **Removal of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using grape stalk waste**. Journal of hazardous Materials B133, p. 203-211, 2006.

MARTINS, Ramiro José Espinheira. **Acumulação e Libertação de Metais Pesados por Briófitas Aquáticas**. Teses (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto: Porto, 2004.

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br>>. Acesso em 15 de março de 2013 às 09:25 h.

MAVROPOULOS, Elena. **A hidroxiapatita como absorvedor de metais**. [Mestrado] Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública; 1999. 105 p.

MENEZES, Maraísa Lopes de. **Remoção do Corante Reativo Azul 5G a partir de soluções aquosas utilizando o bagaço do maracujá amarelo como adsorvente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

MEZZARI, I. A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2002.

MÓDENES, Aparecido N.; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando R; TRIGUEROS, Daniela E.G.; PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu; LAVARDA, Fábio L.; RAVAGNANI, M. A. S. S. and BERGAMASCO, R. **Binary Adsorption of a Zn(II)-Cu(II) Mixture onto *Egeria densa* and *Eichhornia crassipes*: Kinetic and Equilibrium Data Modeling by PSO.** Separation Science and Technology, v. 47, p. 875-885, 2012.

MÓDENES, Aparecido N.; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando R; TRIGUEROS, Daniela E.G.; LAVARDA, Fábio L.; COLOMBO, Andreia; MORA, Nora D. **Kinetic and equilibrium adsorption of Cu(II) and Cd(II) ions on *Eichhornia crassipes* in single and binary systems.** Chemical Engineering Journal, 168, p. 44-51, 2011a.

MÓDENES, Aparecido N.; ESPINOZA-QUIÑONES Fernando R.; ALFLEN, Vanessa L.; COLOMBO, Andreia; BORBA, Carlos E.; **Utilização da Macrófita *Egeria densa* na biossorção do corante reativo 5G.** Engevista, v.13, nº3, p.160-166, dez.,2011b.

MÓDENES, Aparecido N.; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando R; BORBA, Carlos E TRIGUEROS, Daniela E.G.; LAVARDA, Fábio L.; ABUGDERAH, M.M.; e KROUMOV, A.D. **Adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions in batch system by using the *Eichhornia crassipes*.** Water Science & Technology , v.64, n.9, p.1857 – 1863, 2011c.

MÓDENES, Aparecido Nivaldo; PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando Rodolfo; SUZAKI, Pedro Yahico Ramos; ALFLEN, Vanessa Lizeria; KLEN, Márcia Regina da Silva. **Potencial de biossorção do zinco pela macrófita *egeria densa*.** Eng Sanit Ambient, v.14 n.4, p. 465-470, 2009a.

MÓDENES, Aparecido Nivaldo; PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando Rodolfo; **Cadmium biosorption by non-living aquatic *Egeria densa*.** Water Science & Technology – WST, v.60, nº2, p. 293 – 300, 2009b.

MONTANHER, Silvana Fernandes. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

MONTEIRO, Raquel Almeida. **Avaliação do Potencial de Adsorção do U, Th, Pb, Zn e Ni Pelas Fibras de Coco.** Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MOREIRA, Fátima Ramos; MOREIRA, Josino Costa. **Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde.** Revista Panam Salud Publica, vol. 15, no 2, p. 119–29, 2004.

MOREIRA, Ivan; KUTSCHENKO, Marianne; PAIANO, Diovani, SCAPINELO, Cláudio, MURAKAMI, Alice Eiko, QUADROS, Arlei Rodrigues Bonet de. **Effects of different grinding levels (particle size) of soybean hull on starting pigs performance and digestibility.** Brazilian Archives of Biology and Technology, v.52, n.5, p.1243-1252, 2009.

NAJA, Ghinwa M.; VOLESKY, Bohumil. **Treatment of Metal-Bearing Effluents: Removal and Recovery.** Chapter 9. In: Handbook on Heavy Metals in the Environment, WANG, L.K.; CHEN, J.P.; HUNG, Y.T.; SHAMMAS, N.K. (Ed.). Taylor & Francis and CRC Press, Boca Raton, FL. p. 13-61, 2009.

OLIVEIRA, Shirlei Aparecida. **Estudo de Adsorção de Metais Pesados em Zeólitas para Fins de Uso em Barreira Reativa.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa da Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.

ÖZACAR, Mahmut; SENGIL, I. Ayhan; TÜRKMENLER, Harun. **Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin.** Chemical Engineering Journal 143, p. 32-42, 2008.

PAGE, A.L.; BINGHAM, F.T. **Cadmium residues in the environment.** Rev. Residue Rev., 48, p. 1-44, 1973.

PAIVA DE ALENCAR MOURA, Maria Carlenise. **Utilização de Microemulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remoção de Íons Metálicos.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2001.

PALLU, Ana Paula de Souza. **Biossorção por linhagens de Aspergillus sp.** Dissertação (Mestrado em Genética e Melhoramento de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

PAVLOVIC, Jelena; STOPIC, Srecko; FRIEDRICH, Bernd; KAMBEROVIC, Zeljko. **Selective Removal of Heavy Metals from Metal-Bearing Wastewater in a Cascade Line Reactor.** Environ Sci Pollut Res (OnlineFirst): 5, 2006.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEI, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

PIETROBELLI, Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli. **Avaliação do Potencial de Biossorção dos Íons Cd(II), Cu(II) e Zn (II) pela macrófita Egeria Densa.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2007..

PIETROBELLI, Juliana M. T. de A.; MÓDENES, Aparecido N., FAGUNDES-KLEN, Márcia R.; ESPINOZA-QUIÑONES, Fernando R. **Cadmium, Copper and Zinc**

Biosorption Study by Non-Living Egeria densa Biomass. *Water Air Soil Pollut* , 202, p. 385–392, 2009.

PINO, Gabriela Alejandra Huamán. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*).** Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Puc-Rio, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

QIU, Hui; LV, Lu; PAN, Bing-cai; ZHANG, Qing-jian; ZHANG, Wei-ming; ZHANG, Quan-xing. **Critical review in adsorption kinetic models.** *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, vol. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

QUINTELAS, Cristina Maria Catalão. **Desenvolvimento de Sistemas de Biossorção para Fixação de Metais Pesados.** Tese (Doutorado) em Engenharia Química e Biológica – Universidade de Minho, Escola de Engenharia, Braga, Portugal, 2007.

RADKE, C. J.; PRAUSNITZ, J. M., **Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon.** *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 11, n. 4, p. 445-451, 1972.

REDLICH, O., Peterson, D.L. **A useful adsorption isotherm,** *Journal of Phys. Chem.* 63, 1024–1027, 1959.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New York: John Wiley & Sons, 1984.

SARI, Ahmet; TUZEN, Mustafa. **Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass.** *Journal of Hazardous Materials* 164, p. 1004-1011, 2009.

SARI, Ahmet; TUZEN, Mustafa. **Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies.** *Journal of Hazardous Materials* 157, p. 448–454, 2008.

SAY, Ridvan; DENIZLI, Adil; ARICA, M. Yakup. **Biosorption of cadmium(II), lead(II) and copper(II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*.** *Bioresource Technology* 76, p. 67-70, 2001.

SERRA, Maria Madalena. **Análise quantitativa dos níveis de chumbo inorgânico em Folhas de uma Espécie de Árvore de Grande Porte em Diversas Ruas da Cidade de Lisboa e sua Correlação com a Conhecida Toxicidade do Metal Pesado para o Homem.** Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências da Saúde Medicina, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2008.

SILVA, Roberta Pereira. **Remoção de Metais Pesados em Efluentes Sintéticos utilizando Vermiculita como Adsorvente.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal (RN), 2010.

SIPS, R. **Combined form of Langmuir and Freundlich equations**. The Journal of Chemical Physics 16, 490–495, 1948.

SPERLING, Marcos Von. **Análise dos Padrões Brasileiros de Qualidade de Corpos D'Água e de Lançamento de Efluentes Líquidos**. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, vol. 3, n. 1, p. 111-132, 1998.

SRIVASTAVA, V.C.; SWAMY, M.M.; MALL, I.D.; PRASAD, B.; MISHRA, I.M. **Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics**. Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects v.272 p.89 – 104, Set. 2005.

SRIVASTAVA, N.K.; MAJUMDER, C.B. **Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater**. Journal Hazard Mater, 151, p. 1- 8, 2008.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. **Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review**. Bioresource Technology vol. 99, p. 6017-6027, 2008.

SUN, Q.Y., YANG, L.Z. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Research*, vol. **37**, n.7, p. 1535-1544, 2003.

SUZUKI, Motoyuki. **Adsorption Engineering**. Tokyo, Japan: Kodansha Ltd, 1990.

TREYBAL, Robert E. **Mass-Transfer Operations**. 3 ed. Singapura: Mc-Graw-Hill chemical engineering series, 1981.

TAVARES, Carlos Eduardo Cruz. **Fatores Críticos à Competitividade da Soja no Paraná e no Mato Grosso**. Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), Brasília, 2004.

TRIGUEROS, D.E.G.; MODENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; KROUMOV, A.D. **The evaluation of benzene and phenol biodegradation kinetics by applying nonstructured models**. *Water Sci. Technol.* 61, 1289–1298, 2010a.

TRIGUEROS D.E.G.; MODENES, A.N.; KROUMOV, A.D.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., **Modeling of biodegradation process of BTEX compounds: kinetic parameters estimation by using Particle Swarm Global Optimizer**. *Process Biochem.* 45,1355–1361, 2010b.

TUNALI, Sibel; AKAR, Tamer; OZCAN, A. Safa; KIRAN, Ismail; OZCAN, Adnan. **Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola***. Separation and Purification Technology 47, 105–112, 2006.

TUZUN, Ilhami; BAYRAMOGLU, Gulay; YALÇIN, Emine; BASARAN, Gokben; ÇELİK, Gokçe; ARICA, M. Yakup. **Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii***. Journal of Environmental Management 77, p. 85–92, 2005.

UNEP - United Nations Environment Programme 2011. **Study on the possible effects on human health and the environment in Asia and the Pacific of the trade of products containing lead, cadmium and mercury.** Issued by UNEP Chemical Branch, Division of Technology, Industry and Economics.

VAGHETTI, Julio C.P.; LIMA, Eder C.; ROYER, Betina; BRASIL, Jorge L.; CUNHA, Bruna M. Da; SIMON, Nathalia M.; CARDOSO, Natali F.; NOREÑA, Cacio P. Zapata. **Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr(VI) from aqueous solution—Kinetics and equilibrium study.** Biochemical Engineering Journal, vol. 42, ed. 1, p. 67–76, 2008.

VASUDEVAN, Padma; PADMAVATHY, V.; DHINGRA, S.C. **Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast.** Bioresource Technology 89, p. 281–287, 2003.

VEGLIO, F.; BEOLCHINI, F. **Removal of metals by biosorption: a review.** Hydrometallurgy, 44, p. 301 -316, 1997.

VENEU, Diego Macedo. **Tratamento de Soluções Aquosas Contendo Zinco, Cobre e Cádmio por Processo de Biossorção/Bioflotação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio, Rio de Janeiro, 2010.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Yeoung-Sang. **Bacterial biosorbents and biosorption** Biotechnology Advances 26, p. 266–291, 2008.

VILAR, Vítor Jorge Pais. **Remoção de Iões Metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extração de Agar.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2006.

VOLESKY, B; HOLAN, Z.R. **Biosorption of Heavy Metals.** Biotechnology Prog. 11, p. 235-250, 1995.

VOLESKY, B. **Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century.** Hydrometallurgy, 59, p. 203–216, 2001.

VOLESKY, B.; NAJA, G. **Biosorption technology: starting up an enterprise.** Int. J. Technology Transfer and Commercialisation, Vol. 6, Nos. 2/3/4, 2007.

WANG, Xue-jiang; XIA, Si-qing; CHEN, Ling; ZHAO, Jian-fu; CHOVELON, Jean-marc; NICOLE, Jaffrezic-renault. **Biosorption of cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge.** Journal of Environmental Sciences, vol. 18, n. 5, p. 840-844, 2006.

WANG, Jianlong; CHEN, Can. **Biosorbents for heavy metals removal and their future.** Biotechnology Advances 27, p. 195-226, 2009.