

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

GUILHERME BAZARIN

**CARACTERIZAÇÃO DA ESCAMA DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*) E
AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL DE SORÇÃO DE ÍONS Cu(II)**

**Toledo-PR-Brasil
2015**

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

GUILHERME BAZARIN

**CARACTERIZAÇÃO DA ESCAMA DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*) E
AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL DE SORÇÃO DE ÍONS Cu(II)**

Qualificação 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: Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes

Co-orientadora: Prof. Dr^a. Melissa Gurgel Adeodato
Vieira

**Toledo-PR-Brasil
2015**

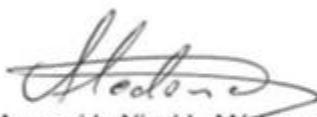
Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca da UNIOESTE – Campus de Marechal Cândido Rondon – PR., Brasil)

B362c	Bazarin, Guilherme Caracterização da escama de tilápia (<i>Oreochromis niloticus</i>) e avaliação do seu potencial de sorção de íons Cu(II) / Guilherme Bazarin. – Toledo, 2015. 130 p. Orientador: Dr. Aparecido Nivaldo Módenes Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, 2015. 1. Adsorção. 2. Íons metálicos. 3. Cobre. 4. Tilápia (Peixe). I. Módenes, Aparecido Nivaldo. II. Título. CDD 22.ed. 660.284235 CIP-NBR 12899
-------	---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Guilherme Bazarin
a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 24 de
fevereiro de 2015

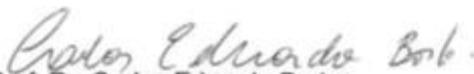
COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Aparecido Nivaldo Módenes
Orientador



Prof. Dr. Alexander Dimitrov Kroumov
Membro



Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba
Membro

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a duas pessoas as quais tenho enorme gratidão e respeito, meus pais Luiz Carlos e Eunice que juntamente com meu irmão Felipe (“China”) são a razão de eu estar concluindo mais uma importante etapa da minha vida.

A minha companheira e amiga Daniela Herrmann pela ajuda incondicional, cumplicidade, dedicação e paciência nos anos que estivemos juntos. Sou eternamente grato a ti !

Aos amigos Caroline e Fabiano pela amizade desde o primeiro ano de graduação, pelos momentos sérios e pelas risadas.

Ao meu orientador professor Dr. Aparecido Nivaldo Módenes pela paciência, pelos ensinamentos e puxões de orelha.

Aos professores Dr. Carlos Eduardo Borba, Dr. Fernando Rodolfo Espinosa-Quiñones e Dr. Alexandre Dimitrov Kroumov pela ajuda incondicional.

Aos membros do Laboratório de Engenharia Ambiental – FEQ/UNICAMP, em especial à professora Dr^a. Melissa Gurgel Adeodato Vieira e aos amigos estudantes Lívia Lima, Thiago Lopes e Manuella Lech.

Aos amigos Moisés, Plínio, Paulo, Cleusa, Vilmar, Claudinéia, Andréia, Ana Oliveira pela convivência e pela ajuda. Aos amigos Wilson, Jean e Paula pela ajuda na estadia em Campinas.

Aos demais amigos que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

A Fundação CAPES pelo fomento à pesquisa, não só a realizada por mim mas a de todos os pesquisadores do Brasil.

Muito Obrigado a todos !!!

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. OBJETIVOS	16
1.1.1. OBJETIVO GERAL	16
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. METAIS PESADOS	19
2.1.1. Cobre	21
2.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES	24
2.3. ADSORÇÃO	26
2.3.1. Cinética de Adsorção	31
2.3.1.1. Modelos matemáticos da cinética de adsorção.....	34
2.3.2. Isotermas de Adsorção	37
2.3.3. Biossorção	42
2.4. ESCAMAS DE TILÁPIA (<i>O. niloticus</i>)	50
2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1. PREPARO DO BIOSSORVENTE	54
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE	54
3.2.1. Área Superficial: Fisissorção de N_2	54
3.2.2. Densidade: Picnometria a gás Hélio	55
3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	55
3.2.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR)	56
3.2.5. Espectroscopia Raman (FT- Raman).....	56
3.2.6. Carga Elétrica Superficial : Potencial Zeta	57
3.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE Cu (II)	57
3.3.1. Diagramas de especiação.....	57
3.3.2. Solução sintética	58
3.4. TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO.....	58
3.5. TESTE CINÉTICO	59
3.6. TESTE DE EQUILÍBRIO.....	59

3.7. ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS EM SOLUÇÃO APÓS A ADSORÇÃO.....	60
4. RESULTADOS.....	62
4.1. TRATAMENTO QUÍMICO DAS ESCAMAS	62
4.2. PICNOMETRIA A GÁS HE.....	62
4.3. ÁREA SUPERFICIAL.....	63
4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) COM ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	66
4.4.1. <i>Tratamento das escamas</i>	66
4.4.2. <i>Escamas adsorvidas com Cu (II)</i>	72
4.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FT-IR)	80
4.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN – FT- RAMAN	87
4.7. DIAGRAMA DE ESPECIAÇÃO	90
4.8. POTENCIAL ZETA	91
4.9. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	92
4.9.1. <i>Efeito dos tratamentos no processo adsorativo</i>	102
4.10. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	105
4.11. ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS EM SOLUÇÃO APÓS A ADSORÇÃO.....	107
4.12. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	108
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	110
5.1. CONCLUSÕES.....	110
5.2. SUGESTÕES	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
ANEXO I	129

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Esquema genérico da sorção, com adsorvente, adsorvato e adsorvido. (Adaptado de BUTT et al., 2006)	27
Figura 2.2 - Etapas do processo de transferência de massa envolvidos no processo de troca iônica. Adaptado de Borba (2009).	32
Figura 2.3 - Tipos mais comuns de isotermas.	37
Figura 2.4 - <i>Oreochromis niloticus</i> , Tilápia do Nilo (Fonte: MPA, 2014).	51
Figura 2.5 - Percentual da produção por região de tilápia no Brasil. Fonte: MPA (2014.).....	52
Figura 4.1 - Isotermas de fisissorção de N ₂ nas escamas de tilápia.	65
Figura 4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ampliação de 250 e 1000 vezes das faces lisas das escamas <i>in natura</i> (a e b), tratada com HCl (c e d) e tratada com NaOH (e e f).	67
Figura 4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ampliação de 250 e 1000 vezes das faces lameladas das escamas <i>in natura</i> (a e b), tratada com HCl (c e d) e tratada com NaOH (e e f).	68
Figura 4.4 - Espectros do EDS para a face lisa das escamas <i>in natura</i> (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c).	70
Figura 4.5 - Espectros do EDS para a face lamelada das escamas <i>in natura</i> (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c).....	71
Figura 4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ampliação de 250 e 1000 vezes das faces lisas das escamas <i>in natura</i> (a e b), tratada com HCl (c e d) e tratada com NaOH (e e f).	73
Figura 4.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ampliação de 250 e 1000 vezes das faces lameladas das escamas <i>in natura</i> (a e b), tratada com HCl (c e d) e tratada com NaOH (e e f).	74
Figura 4.8 - Espectros do EDS para a face lisa das escamas <i>in natura</i> (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c) adsorvidas com Cu (II).	76
Figura 4.9 - Espectros do EDS para a face lamelada das escamas <i>in natura</i> (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c) adsorvidas com Cu (II).	77

Figura 4.10 – Identificação dos íons Cu(II), pela técnica EDS com ampliação de 500 vezes, presentes superfícies das escamas <i>in natura</i> (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c).	79
Figura 4.11 - Espectros do infravermelho nas face lisa e lamelada das escamas <i>in natura</i> (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c).....	81
Figura 4.12 - Espectros do infravermelho para as faces lisa e lamelada das escamas <i>in natura</i> (a) e <i>in natura</i> adsorvida com íons Cu (II) (b).....	84
Figura 4.13 - Espectros do infravermelho para as faces lisa e lamelada da escama tratada com HCl (a) e tratada com HCl adsorvida com íons Cu (II) (b).....	85
Figura 4.14 - Espectros do infravermelho para as faces lisa e lamelada da escama tratada com NaOH (a) e tratada com NaOH adsorvida com íons Cu (II) (b).....	86
Figura 4.15 - Espectros Raman das escamas <i>in natura</i> (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c).	88
Figura 4.16 - Espectros Raman das escamas <i>in natura</i> (a) e <i>in natura</i> adsorvida com íons Cu (II).....	89
Figura 4.17 - Espectros Raman das escamas tratadas com HCl (a) e tratadas com HCl adsorvida com íons Cu (II) (b).	89
Figura 4.18 - Espectros Raman das escamas tratadas com NaOH (a) e tratadas com NaOH adsorvida com íons Cu (II) (b).	90
Figura 4.19 – Diagrama de especiação do cobre em solução (temperatura de 25 °C).	91
Figura 4.20 – Potencial zeta para as escamas <i>in natura</i> , tratadas com HCl e tratadas com NaOH.....	92
Figura 4.21 – Cinética de adsorção do Cu(II) com as escamas de tilápia <i>in natura</i> em função do pH.	93
Figura 4.22 – Cinética de adsorção para os íons Cu(II) com as escamas de tilápia <i>in natura</i> de (a) pH 1, (b) pH 2, (c) pH 3 e (d) pH 4.	95
Figura 4.23 - Cinética de adsorção do Cu(II) com as escamas de tilápia <i>in natura</i> em função da temperatura.	96
Figura 4.24 - Cinética de adsorção para os íons Cu(II) com as escamas de tilápia <i>in natura</i> nas temperaturas de (a) 20°C, (b) 30 °C e (c) 40 °C.	97

Figura 4.25 - Cinética de adsorção do Cu(II) com as escamas de tilápia <i>in natura</i> em função da velocidade de agitação.	98
Figura 4.26 - Cinética de adsorção para os íons Cu(II) com as escamas de tilápia <i>in natura</i> com velocidade de agitação de (a) 80 rpm, (b) 100 rpm e (c) 150 rpm.	99
Figura 4.27 - Cinética de adsorção dos íons Cu (II) pela escama de peixe <i>in natura</i> em pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação 100 rpm.	100
Figura 4.28 - Linearização dos modelos de pseudoprimeira ordem (a) e pseudosegunda ordem (b) para os dados cinéticos de adsorção do sistema íons Cu(II)-escama.	101
Figura 4.29 - Cinética de adsorção dos íons Cu (II) pela escama de tilápia tratada com HCl (pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação 100 rpm).	104
Figura 4.30 - Cinética de adsorção dos íons Cu (II) pela escama de tilápia tratada com NaOH (pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação 100 rpm).	104
Figura 4.31 - Dados de equilíbrio e ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich para os íons Cu (II) pela escama de tilápia (pH 3, 30°C e agitação de 100 rpm).	106

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Setores industriais com maior carga de íons de metais pesados em seus efluentes.....	20
Tabela 2.2 - Produção e Faturamento de cobre e seus derivados.	22
Tabela 2.3 - Propriedades do cobre.....	23
Tabela 2.4 - Principais compostos minerais de cobre com relevância econômica. ..	23
Tabela 2.5 - Diferenciações entre adsorção física e adsorção química.....	28
Tabela 2.6 - Biossorbentes utilizados para remoção de metais.	46
Tabela 4.1 - Massa de escamas pré e pós tratamento com HCl e NaOH.	62
Tabela 4.2 - Densidade das escamas de tilápia <i>in natura</i> , tratada com HCl e tratada com NaOH, obtidas pelo método da picnometria a gás He.....	63
Tabela 4.3 - Área superficial das escamas de Tilápia <i>in natura</i> , tratada com HCl e tratada com NaOH, obtidas pelo método BET, BJH e DR.	64
Tabela 4.4 - Análise qualitativa e semi-quantitativa das escamas <i>in natura</i> , tratada com HCl e tratada com NaOH, faces lisa e lamelada, obtida pelo EDS.....	72
Tabela 4.5 - Porcentagem de remoção de íons Cu (II) das escamas <i>in natura</i> e após os tratamento com HCl e NaOH.	75
Tabela 4.6 - Análise qualitativa e semi-quantitativa das escamas <i>in natura</i> , tratada com HCl e tratada com NaOH adsorvidas com íons Cu (II), faces lisa e lamelada, obtidas pelo EDS.....	78
Tabela 4.7 – Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção dos íons Cu(II) pelas escamas de tilápia <i>in natura</i> para os pH iniciais avaliados.....	95
Tabela 4.8 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção dos íons Cu(II) pelas escamas de tilápia <i>in natura</i> para as temperaturas avaliadas.	96

Tabela 4. 9 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção dos íons Cu(II) pelas escamas de tilápia <i>in natura</i> para as velocidades de agitação avaliadas.....	98
Tabela 4.10 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens para as escamas <i>in natura</i>	100
Tabela 4.11 - Dados cinéticos e porcentagem de remoção de íons Cu (II) pelas escamas tratada com HCl e tratada com NaOH (pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação 100 rpm).	103
Tabela 4.12 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens para as escamas tratada com HCl e tratada com NaOH. .	103
Tabela 4.13 - Parâmetros das isotermas ajustados aos dados de equilíbrio da biossorção de íons Cu (II).	106
Tabela 4.14 – Dados de concentração de íons Ca, Cl, P e Cu na água e em solução, antes e após o processo de biossorção.....	108
Tabela 4.15 – Alguns resíduos agroindustriais utilizados para remoção de Cu(II) de soluções aquosas.....	109
Tabela I.1 - Dados cinéticos e porcentagem de remoção de íons Cu (II) pela escama <i>in natura</i> em função do pH inicial de solução (temperatura de adsorção: 23°C, agitação: 90 rpm).....	129
Tabela I.2 - Dados cinéticos e porcentagem de remoção de íons Cu (II) pela escama <i>in natura</i> em função da temperatura de adsorção(agitação: 90 rpm, pH 3,0).	130
Tabela I.3 - Dados cinéticos e porcentagem de remoção de íons Cu (II) pela escama <i>in natura</i> em função da velocidade de agitação orbital (temperatura de adsorção: 30°C, pH 3,0).	131
Tabela I.4 - Dados cinéticos e porcentagem de remoção de íons Cu (II) pela escama <i>in natura</i> nas melhores condições de operação avaliadas (temperatura de adsorção: 30°C, pH 3,0 e agitação de 100 rpm).	132

BAZARIN, Guilherme. **CARACTERIZAÇÃO DA ESCAMA DE TILÁPIA (*Oreochromis niloticus*) E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL NA SORÇÃO DE ÍONS Cu(II)**. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, PR, 2015.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização físico-química e morfológica das escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*), avaliar o seu potencial na remoção de íons Cu (II) e investigar o mecanismo pela qual ocorre a retenção destes íons pelo bioissorvente. Também foi avaliada influência de tratamentos químicos com ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) na capacidade bioSORTIVA das escamas. As escamas, coletadas em um frigorífico de peixes do município de Marechal Cândido Rondon- PR, foram lavadas com água em abundância até obtenção de pH constante, secas em estufa e parte delas submetida a tratamento com HCl e parte com NaOH. A caracterização da escama foi realizada pelas técnicas de Picnometria a gás He, Fisissorção de N₂, MEV com EDS, FT-IR, FT-Raman, potencial zeta e pH_{PCZ}. Para a realização dos testes cinéticos foram realizados experimentos em sistema batelada para avaliar o efeito do pH inicial da solução (1, 2, 3, e 4), temperatura (20, 30 e 40°C), velocidade de agitação (80, 100 e 150 rpm) e do pré-tratamento químico na capacidade de bioSORÇÃO das escamas. Por fim, realizou-se experimentos de equilíbrio nas melhores condições avaliadas. A caracterização mostrou que as escamas *in natura* são compósitos naturais, com parte orgânica (colágeno tipo I) e parte inorgânica (minerais e hidroxiapatita), que há microporos em sua superfície mas com volume muito pequeno, e também que há uma diferença morfológica e química entre os lados interno (face lisa) e externo (face lamelada). Sua densidade é de 1,8 g cm⁻³, com área superficial de 2,3 m² g⁻¹, potencial zeta de -4,1 mV e pH_{PCZ} pH 4,3. Os tratamentos químicos não alteraram a área superficial, densidade e o valor do pH_{PCZ}, mas indicaram redução do potencial zeta, causaram perda de massa (20,5% no tratamento com HCl e 8,9% no tratamento com NaOH) e apresentaram diminuição na capacidade bioSORTIVA dos íons Cu(II). Os melhores parâmetros para a remoção de íons Cu (II) em batelada foram pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação de 100 rpm. O modelo de pseudoprimeira ordem foi o que melhor se ajustou aos dados cinéticos. A

isoterma da escama *in natura* mostrou um melhor ajuste ao modelo de Langmuir, com $q_{\text{máx}}$ calculado ($0,762 \text{ mEq g}^{-1}$). O processo de retenção dos íons Cu(II) ocorre por mais de um mecanismo, sendo que o principal deles é a troca iônica com íons Ca(II), provenientes da estrutura da hidroxiapatita presente nas escamas. Dessa forma, podemos dizer que as escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*) utilizadas *in natura* e inteiras são um potencial adsorvente alternativo devido ao baixo custo e eficiência na remoção de íons Cu (II).

Palavras-chave: *biossorção, cobre (II), escamas de tilápia, caracterização.*

BAZARIN, Guilherme. **CHARACTERIZATION OF TILAPIA FISH SCALES (*Oreochromis niloticus*) AND SORPTION CAPACITY OF CU(II) IONS EVALUATION.** Dissertation in Chemical Engineering, West Parana State University, Toledo, PR, 2015.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF TILAPIA SCALES (*Oreochromis niloticus*) AND EVALUATION OF SORPTION CAPACITY OF CU(II) IONS

This study objectives was to characterize the tilapia fish scales (*Oreochromis niloticus*), assess their potential of Cu (II) ions removal and investigate how occurs retention of these ions by biosorbent. Was also evaluated the influence of chemical treatments with hydrochloric acid (HCl) and sodium hydroxide (NaOH) in scales biosorption capacity. The scales, collected from a fish slaughterhouse in the city of Marechal Cândido Rondon - PR, has been washed with water until constant pH, dried in oven, some of these scales was subjected to treatment with HCl and some with NaOH. The characterization of the scale was performed by techniques the gas He pycnometry, N₂ physiosorption, SEM, EDS, FT-IR, FT-Raman and pH_{ZPC}. Experiments were performed in closed batch system to examine the effect of the initial pH of solution (1, 2, 3, and 4), temperature (20, 30 and 40 °C), stirring speed (80, 100 and 150 rpm) and the chemical treatments. Finally, equilibrium assays were performed at the optimum conditions obtained. The characterization showed the *in natura* scales are natural composites, showing the presence of chemical groups characteristic of collagen and hydroxyapatite, indicated incidence of micropores on the scale surface, but with very small volume, and also that there is a morphological and chemical difference between the inner side (smooth side) and external side (rough side). The scales has density of 1,8 g cm⁻³, surface area of 2,0 m² g⁻¹, zeta potential of -4,1 mV e pH_{ZPC} of 4,3. Chemical pretreatments did not change the surface area, density and the pH_{ZPC} but indicated zeta potential reduces, causing weight loss of 20.5% in the treatment with HCl and 8.9% in the treatment with NaOH, and showed a decrease in biosorption capacity of Cu (II) ions. The batch adsorption process reached higher values of adsorption capacity in pH 3, temperature of 30°C and stirring speed of 100 rpm. The pseudofirst order model has shown the best fit to the kinetic data. Langmuir isotherm best represented the equilibrium data of batch process with calculatated q_{máx} (0,762 mEq g⁻¹) very close of the experimental value

(0,757 mEq g⁻¹), showing 95% removal with only 1 g biosorbent. The biosorption process of Cu (II) ions occurs by more than one mechanism, being the main one the ion exchange with Ca (II) ions. Thus, we can say that the scales of tilapia (*Oreochromis niloticus*) used *in natura* and whole are an alternative adsorbent potential due to low cost and efficient removal of Cu (II).

Key words: *biosorption, copper (II), tilapia scales, characterization.*

1. INTRODUÇÃO

A degradação do meio ambiente e sua relação com a causa de doenças e diminuição da qualidade de vida dos seres vivos tem se tornado alvo de pesquisas nas mais diversas áreas do conhecimento (PUSCH, 2007; VASSILIKI, 2008; SILVEIRA, 2012; MAMEDE, 2013; NETO, 2013). Das várias formas de contaminação do meio ambiente, resultantes de diversas atividades industriais e agrícolas oriundas da atividade humana, a contaminação do solo e recursos hídricos com metais pesados representa um enorme risco a todos os organismos, devido a sua toxicidade, persistência e bioacumulação, provocando graves intoxicações ao longo de toda cadeia alimentar. As indústrias de mineração, metalurgia, eletro galvanoplastia, refino de petróleo, cerâmica e vidro, curtumes, de energia, têxteis (devido aos pigmentos) e as de baterias (produção e reciclagem), são consideradas as principais fontes de metais pesados (MACHADO, 2010; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.*, 2009).

Dentre os metais pesados o cobre, que a baixas concentrações tem funções essenciais no organismo humano, quando acumulado causa graves problemas devido ao seu potencial mutagênico (DOWDY *et al.*, 1980), e em casos extremos pode levar à morte. Diante do perigo representado pelos metais pesados, o desenvolvimento de tecnologias visando a remoção desses contaminantes do meio ambiente torna-se necessária. Alguns dos métodos utilizados atualmente para a remoção destes metais são: precipitação química e física, oxidação-redução, tratamento eletroquímico, osmose reversa, troca iônica, evaporação, adsorção, entre outras (KU e JUNG, 2001; PINO, 2005). A adsorção é considerada uma das técnicas de tratamento de efluentes aquosos mais eficientes para remoção de metais (LIM e ARIS, 2013), mas para que o processo adsorptivo seja eficiente uma série de fatores devem ser considerados, tais como a escolha do adsorvente adequado, a determinação das melhores condições de operação (pH inicial da solução, temperatura, agitação, etc), entre outras.

Nesse contexto, o adsorvente deve ser um material que apresente características como: alta capacidade de adsorção, grande área superficial, ser de baixo custo, estabilidade térmica e química, resistência mecânica, apresentar longo tempo de vida útil, possibilidade de regeneração, entre outras (SANTOS *et al.*, 2009; OLIVEIRA, 2009). Os adsorventes comerciais mais utilizados

atualmente são argilas (ALMEIDA NETO, 2011; OZDES *et al.*, 2011; RIVERA-HERNÁNDEZ, 2014), zeólitas (RENZINI *et al.*, 2009; MAGDALENA, 2010; HILDEBRANDO, 2012) , resinas (WOLOWICZ e.; HUBICKI, 2014; ELABD *et al.*, 2014), carvões ativados (HUANG *et al.* 2009; HISHAM, 2009; MÓDENES *et al.*, 2010), etc.

Os adsorventes comerciais, embora se mostrem eficientes na remoção de metais pesados, fazem com que os custos de processo possam ser demasiadamente elevados (FEBRIANTO *et al.*, 2009). Dessa forma busca-se o desenvolvimento de adsorventes eficazes e com baixo custo, onde geralmente são estudados materiais naturais (denominados biossorventes), resíduos industriais e agrícolas (RAFATULLAH, 2010). Podemos citar serragens, cascas de árvores, sementes e frutos, fibras vegetais, microorganismos, resíduos animais, etc. A caracterização físico-química é importante para que sejam conhecidas algumas características específicas como área superficial, porosidade, grupos funcionais presentes na superfície, entre outras, a fim de compreender como ocorre o processo de biossorção para cada material estudado.

Dos diversos materiais disponíveis, as escamas de peixe se mostram como uma alternativa viável para utilização na remoção de contaminantes de efluentes aquosos. O elevado número de pisciculturas no estado do Paraná, a maioria delas criando a tilápia da espécie *Oreochromis niloticus*, disponibiliza como resíduo uma grande quantidade de escamas, o que faz da escama de tilápia um potencial material para estudo de sua aplicação como biossorvente, uma vez que é um resíduo sem utilidade comercial.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a capacidade de remoção de íons Cu (II) utilizando como biossorvente escamas do peixe Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*).

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos deste trabalho temos: a caracterização física e química das escamas de tilápia utilizando métodos analíticos e espectrométricos, a definição das melhores condições de pH, temperatura e velocidade de agitação em sistema batelada para a posterior realização dos testes cinético e de equilíbrio, também será analisada a influência de modificações com ácido clorídrico (HCl) e com hidróxido de sódio (NaOH) na capacidade adsortiva das escamas, e por final a descrição da cinética e do equilíbrio por meio de modelos matemáticos disponíveis na literatura.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os recursos hídricos são essenciais para os seres vivos e no desenvolvimento de diversas atividades como aquicultura, geração de energia hidrelétrica, irrigação de plantações, assimilação de esgotos, etc. No entanto, os recursos hídricos são ameaçados pelo crescimento populacional acompanhado pelo aumento da produtividade industrial, e conseqüente aumento de efluentes gerados. Podemos citar como problemas, a perda do equilíbrio ecológico e da diversidade biológica, desequilíbrio climático e alterações profundas no ciclo da água, que afetam diretamente todos os organismos vivos.

A poluição, segundo Mota (1995), é definida como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos. Assim, a poluição tem um sentido amplo, não se restringindo apenas aos prejuízos que possa causar ao homem ou aos outros seres vivos. Quando a poluição de um determinado recurso hídrico resulta em prejuízos à saúde do homem, entende-se que há *contaminação*. Portanto, contaminação é um caso particular de poluição. A água está contaminada quando recebeu microrganismos patogênicos ou substâncias químicas que possam causar malefício ao homem.

A contaminação de águas por ações antrópicas, principalmente do setor industrial, é um fator cada vez mais evidenciado na sociedade moderna e entre os elementos mais nocivos podemos citar os metais pesados, cuja persistência e toxicidade constituem-se em permanentes riscos a todos os seres vivos.

O presente trabalho está dentro do contexto da crescente preocupação com a contaminação dos recursos hídricos e do solo por metais pesados e também do desenvolvimento e aprimoramento de técnicas para evitar e reduzir a emissão desses contaminantes. O trabalho está dividido em 5 capítulos: o capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica, na qual são abordados temas como metais pesados, métodos de tratamento de efluentes, modelos cinéticos e de isotermas, e conceitos de adsorção e de biossorção; o capítulo 3 apresenta os materiais e métodos que foram utilizados para o estudo da remoção

do Cu(II) pela escama de tilápia; o capítulo 4 apresenta os resultados obtidos e discussões acerca destes resultados e, por fim, no capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões sobre o tema abordado.

2.1. METAIS PESADOS

Um metal é considerado pesado quando, em sua forma elementar, apresentar uma densidade igual ou superior a 5 g cm^{-3} ou quando seu número atômico for maior que 20 (ALLOWAY, 1995; BHAT e KHAN, 2011).

Há a tendência de assumir que todos os denominados metais pesados sejam altamente tóxicos, contudo, essa designação apresenta restrições, pois alguns desses metais são considerados essenciais para alguns organismos vivos (DUFFUS, 2002). 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. Por sua vez, os elementos não essenciais não possuem função biológica definida (PINO, 2005). Segundo Salgado (1996(a)) os metais pesados são comumente classificados como:

- **elementos essenciais:** sódio (Na), potássio (K), cálcio (Ca), ferro (Fe), zinco (Zn), níquel (Ni) e magnésio (Mg);
- **micro-contaminantes ambientais:** arsênio (As), chumbo (Pb), cádmio (Ca), mercúrio (Hg), alumínio (Al), titânio (Ti), estanho (Sn) e tungstênio (W);
- **elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes ambientais:** cromo (Cr), zinco (Zn), ferro (Fe), cobalto (Co), manganês (Mn), cobre (Cu) e níquel (Ni).

Os efeitos tóxicos dos metais sempre foram considerados como eventos de curto prazo, agudos e evidentes (SALGADO, 1996(b)). Porém, segundo Azevedo e Chasin (2003), as ocorrências a médio e longo prazo são observadas, e as relações causa-efeito são pouco evidentes, pois podem ser provocados por outras substâncias tóxicas ou por interações entre esses agentes químicos. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada a dose à qual o organismo é

submetido e pode causar múltiplas disfunções, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares (KLAASSEN, 2008).

Os metais pesados surgem a partir da ocorrência natural de depósitos, e de atividades antropogênicas (MACHADO, 2010). Eles ocorrem naturalmente como consequência da desagregação química e física de rochas ígneas que liberam regularmente íons destes metais pesados para os sedimentos, 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 influência antropogênica causa um considerável aumento, em relação aos níveis naturais de formação, na concentração de metais na água e no solo, principalmente devido ao rápido desenvolvimento da indústria e o crescimento demográfico, agregados à ocupação desordenada. Segundo Pino (2005), o aumento da concentração de metais pesados além dos níveis naturais de formação causa graves problemas na fertilidade dos solos, contaminando aquíferos e águas superficiais, ocasionando um sério comprometimento do uso destes recursos para o consumo humano. A Tabela 2.1 apresenta os setores industriais com maior carga de íons de metais pesados em seus efluentes.

Tabela 2.1 - Setores industriais com maior carga de íons de metais pesados em seus efluentes.

Setor Industrial	Metal
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operações de eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento de Metal	Cu, Zn, Mn
Geração de Energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am

Adaptado de Volesky (2001)

De acordo com Amorim (2000), a emissão 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. Podem ainda reduzir a capacidade de autorecuperação do ambiente devido à ação tóxica sobre os microorganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica presente na água.

Produtos e resíduos contendo cobre estão presentes em inúmeras atividades agrícolas, urbanas e industriais, com grande potencial para a contaminação do solo e da água. As principais fontes antropogênicas de cobre no solo são a mineração e o beneficiamento de seus produtos, a queima de combustíveis fósseis, aplicação de defensivos, corretivos e fertilizantes agrícolas, lodos de esgotos (urbanos ou industriais) e águas residuais e de resíduos industriais (Andreazza *et al.*, 2013).

Na litosfera o teor médio total de cobre é de 70 mg kg⁻¹ e nas águas superficiais as concentrações são menores que 20 µg L⁻¹ (CETESB, 2001). Com o acúmulo do cobre na camada superficial do solo, o risco de poluição ambiental, principalmente da água, é maior e a concentração excessiva de cobre pode provocar toxidez às plantas, animais, microorganismos e ao homem.

Como o cobre é o elemento a ser estudado neste trabalho, o próximo tópico é um breve histórico da sua utilização e também as principais características desse metal.

2.1.1. Cobre

O cobre nativo, o primeiro metal utilizado pelo homem, era conhecido por algumas das mais antigas civilizações, e estudos históricos confirmam o seu uso há mais de 10.000 anos (ESPERIDIÃO, 1999). Este metal alcançou sua real dimensão como metal imprescindível para o desenvolvimento industrial em 1831, quando Faraday desenvolveu o gerador elétrico (HOSLER & MacFARLANE, 1996). As ligas com outros metais têm grande importância comercial, principalmente as feitas com o estanho e o zinco, originando respectivamente o bronze e o latão, embora seja muito frequente seu uso em forma pura. Alguns dados de produção do Anuário Estatístico 2014 da ABCobre (Associação Brasileira do Cobre) são mostrados na Tabela 2.2:

Tabela 2.2 - Produção e Faturamento de cobre e seus derivados.

Produto	Produção Efetiva (milhares de toneladas)	Faturamento (milhões de R\$)
Condutores elétricos de cobre	251	5.977
Semimanufaturados	143	2.870
Cobre refinado	261	4.081
Concentrado de Cobre	266	4.604
Total	1.051	18.440

Fonte: Adaptado de ABCobre-Anuário Estatístico (2014).

Por apresentar características combinadas de maleabilidade, condutividade elétrica, condutividade térmica e durabilidade, o cobre se tornou imprescindível para a vida moderna e está presente em praticamente todos os aparelhos elétricos, fiações elétricas de residências, nas ligas utilizadas pra construção civil, em diversas partes dos automóveis, em utensílios domésticos e de adorno, ainda é utilizado como fungicida em diversas culturas e também, segundo Bard (1999), é facilmente - e indefinidamente - reciclado, sem perda de qualidade ou de desempenho, sem diferença entre o material reciclado e obtido da mineradora. Além disso, tem sido amplamente aplicado nas indústrias de galvanoplastia, ligas, eletrodos, baterias e de tintas (GUNTHER, 1998).

Elemento metálico de símbolo Cu (do latim *cuprum*), o cobre, se encontra no estado sólido à temperatura ambiente. Pertence ao grupo 11 (1B) da Classificação Periódica dos Elementos, é classificado como metal de transição com coloração avermelhada, podendo ser encontrado com estado de oxidação (2+) e em menor escala (1+). A Tabela 2.3 apresenta algumas propriedades do cobre.

Existem dois grupos de minerais que contem cobre: os primários ou sulfetados, ocorrentes em zonas mais profundas da crosta terrestre e com alto teor em cobre, e os secundários ou oxidados, de origem mais superficial e com menor teor em cobre. Entre esses grupos são conhecidos cerca de 170 espécies minerais, das quais apenas algumas apresentam importância econômica

(HOSLER & MacFARLANE, 1996). Na Tabela 2.4 são apresentados os principais compostos minerais de cobre com relevância econômica.

Tabela 2.3 - Propriedades do cobre.

Propriedade	Valores
Número atômico	29
Massa atômica (g mol ⁻¹)	63,546
Raio atômico (nm)	0,128
Densidade (g cm ⁻³)	8,920
Ponto de fusão (°C)	1084,62
Ponto de ebulição (°C)	2561,85
Raio de Van der Waals (nm)	0,140
Raio iônico (nm)	0,073 (+2); 0,077 (+1)
Configuração eletrônica	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰
Primeiro potencial de ionização (kJ mol ⁻¹)	745,5
Eletronegatividade segundo Pauling	1,9

Tabela 2.4 - Principais compostos minerais de cobre com relevância econômica.

Compostos Sulfetados	% de Cobre	Compostos Oxidados	% de Cobre
Calcopirita (CuFeS ₂)	34,6	Cuprita (CuO ₂)	88,8
Calcocita (Cu ₂ S)	79,9	Tenorita (CuO)	79,8
Bornita (Cu ₅ FeS ₄)	63,3	Malaquita (Cu ₂ CO ₃ OH)	57,5
Covellita (CuS)	66,4	Azurita (Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂)	55,3
Enargita (Cu ₃ AsS ₄)	48,3	Crisocola (CuSiO ₃ .2H ₂ O)	36

Fonte: DNPM (2010).

O cobre é um elemento essencial a todos os seres vivos, inclusive aos humanos, pois atua como co-fator de uma série de metaloenzimas envolvidas na formação da hemoglobina, no metabolismo de carboidratos e nos mecanismos de

antioxidação celular (ANDREAZZA, 2013). Após a ingestão o cobre é absorvido no estômago e intestino delgado e passa para a circulação sanguínea, onde é transportado por proteínas e liberado no fígado. No fígado, o cobre é distribuído para diversas partes do corpo (DOWDY *et al.*, 1980). No cérebro e sistema nervoso possui função importante na formação de neurotransmissores, também ajuda a conferir e sustentar a elasticidade dos vasos sanguíneos e o tônus muscular, é necessário para a manutenção do sistema imunológico e desempenha papel vital na formação do colágeno, ossos e pele (CANELAS *et al.*, 1962; JAIN *et al.*, 1978; BARTZOKIS *et al.*, 2007; JOHNCILLA & MITCHELL, 2011).

Apesar de ser essencial em baixas concentrações, a exposição em níveis excessivos (acima de 80 mg kg^{-1} em indivíduos adultos) pode resultar em vários efeitos nocivos a saúde, incluindo danos ao fígado e aos rins, anemia, imunotoxicidade e desenvolvimento da toxicidade. A maioria destes efeitos está relacionada com o papel do cobre na oxidação das membranas ou de macromoléculas. O sintoma imediato mais comum relacionado à exposição de altas concentrações de cobre é a disfunção intestinal, seguida de náusea, vômito e dor abdominal, ocorre também a irritação do aparelho respiratório, com aparecimento de tosse, espirro, fibrose pulmonar, aumento da vascularidade da mucosa nasal, entre outros sintomas (ANDREAZZA, 2013). Em casos de exposição prolongada ou de super exposição ao cobre têm sido constatado um grande risco de câncer de pulmão e de estômago (ATSDR, 2004).

A legislação ambiental vigente, CONAMA nº430 (BRASIL, 2011), define como 1 mg L^{-1} a concentração máxima de cobre em lançamento de efluentes. Por este motivo o uso de técnicas, físicas e/ou químicas, que possam ser úteis para o estabelecimento de estratégias na remoção do cobre de águas contaminadas para níveis considerados adequados pela legislação ambiental e para as concentrações naturais é imprescindível atualmente.

2.2. TRATAMENTO DE EFLUENTES

A fim de reduzir a emissão, ou geração, de poluentes ocorre o desenvolvimento de ações para promover a redução de desperdícios, a conservação de recursos naturais, a redução ou eliminação de substâncias

tóxicas e a redução da quantidade de resíduos gerados em processos. Para o caso de efluentes contendo metais pesados, é preciso saber qual metal deseja-se remover, sua interação com os componentes do efluente e as formas de especiação, pH de precipitação, temperatura ideal, enfim, o maior número possível de informações para uma maior relação custo-benefício do processo.

Para a remoção de metais pesados os métodos mais estudados consistem principalmente de tecnologias físicas e químicas (MACHADO, 2010). Segundo Das *et al.* (2008), os métodos mais utilizados para separar e retirar metais de soluções aquosas atualmente são:

- **Tratamentos químicos:** neutralização ácido-base, a precipitação química, adsorção (quimissorção), processo eletroquímico, a oxidação-redução e a utilização de resinas de troca iônica.
- **Tratamentos físicos:** osmose reversa, destilação e adsorção (fisissorção).

A aplicação destes processos é frequentemente restrita por razões técnicas e/ou econômicas, já que o processo utilizado deve, preferivelmente, ter uma alta relação custo-benefício e alta remoção do metal. Ainda, dependendo das condições (temperatura, pH, concentração do efluente, etc) utilizadas, determinado processo pode vir a ser mais eficiente que outros. Para o caso de remoção de metais, a adsorção é um método eficaz e econômico (ABDOLALI, 2014), oferecendo flexibilidade na concepção e funcionamento e, em muitos casos produzindo efluente tratado com alto grau de purificação. Além disso, porque a adsorção é por vezes reversível, os adsorventes podem ser regenerados (FU e WANG, 2011). Entretanto, o alto custo de adsorventes convencionais (por exemplo, carvão ativado) e possíveis perdas durante a regeneração podem ser fatores limitantes deste método (SUD *et al.*, 2008).

Buscando a redução dos custos de processo há a possibilidade de utilizar materiais alternativos em substituição aos adsorventes comerciais. Para isso busca-se materiais com custo reduzido e que apresentem capacidade de remoção de metais de soluções aquosas, onde atualmente são estudados materiais naturais, resíduos industriais e agrícolas (ABDOLALI, 2014). Dentre esses resíduos podemos destacar as escamas de tilápia, que são um material

abundante e com baixo custo, ainda pouco investigado para a finalidade de adsorção de metais pesados.

2.3. 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 (HOMEM, 2001). A adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido (adsorvente). A Figura 2.1 esquematiza o processo genérico da sorção onde, material no qual a adsorção ocorre é o chamado adsorvente, a substância a ser adsorvida (que ainda não está em contato com a superfície) é chamada de adsortivo e adsorvato é a substância retida pela superfície do adsorvente. Dependendo da força de interação entre as espécies que estão sendo adsorvidas e o sólido adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção.

A adsorção física (fisissorção) ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As forças envolvidas são as do tipo Van der Waals (atração-repulsão), incluindo polarização, dipolo e interação quadrupolo (RUTHVEN, 1984). Pode haver várias camadas de moléculas adsorvidas e a força das interações pode ser estimada pela energia de adsorção que está compreendida entre 10 e 50 kJ mol⁻¹, considerada como fraca (SOMASUNDARAN, 2006). O aumento da temperatura acelera o processo de dessorção, pois disponibiliza facilmente a energia necessária para a evacuação das moléculas adsorvidas, permitindo em muitos casos a dessorção total.

Na adsorção química (quimissorção) são formadas ligações químicas entre as moléculas de adsorvente e adsorvato, envolvendo a transferência de elétrons entre estes (RUTHVEN, 1984; YOUSSEF *et al.*, 2004), e a formação de uma única camada molecular adsorvida (monocamada). A energia de adsorção está compreendida entre 50 e 200 kJ mol⁻¹, tornando o processo praticamente irreversível, onde os compostos adsorvidos quimicamente só conseguem ser

dessorvidos com uma grande quantidade de energia provida de aquecimento a altas temperaturas (KOTRBA, 2011).

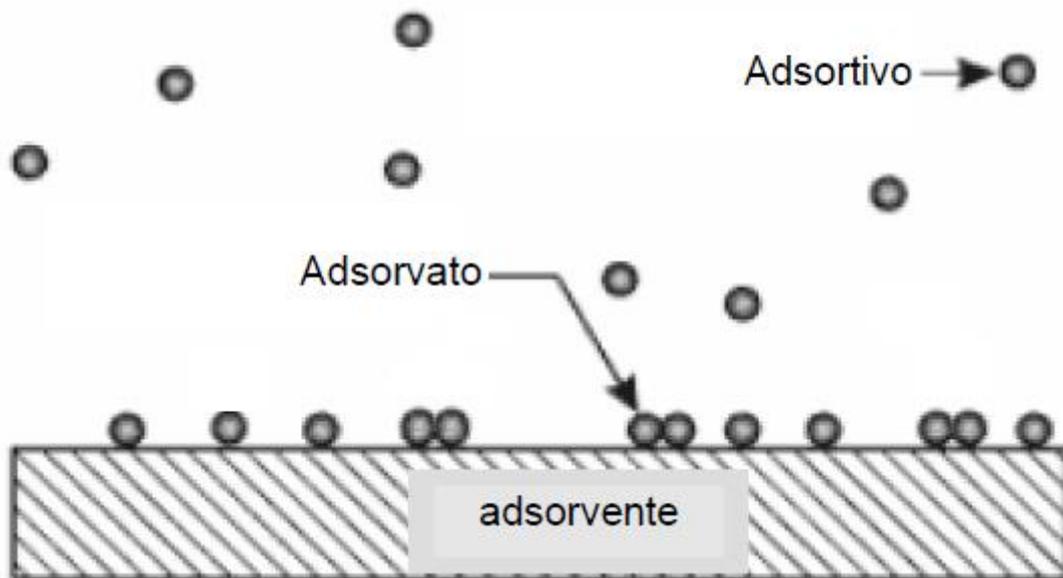


Figura 2.1 - Esquema genérico da sorção, com adsorvente, adsorvato e adsorvativo. (Adaptado de BUTT et al., 2006)

Na adsorção de metais pesados é raro que haja formação de multicamadas devido, principalmente, a repulsão eletrostática das cargas residuais superficiais, impossibilitando a aproximação de íons nos sítios adsorvidos. As principais características que diferenciam a adsorção física da adsorção química podem ser observadas na Tabela 2.5.

A capacidade de adsorção pode variar consideravelmente de acordo com o pH, fluxo ou velocidade de agitação, temperatura, área superficial do adsorvente, constituição físico-química do adsorvato e do adsorvente, entre outros. Com tantas variáveis possíveis, se torna de suma importância para um bem sucedido processo de adsorção:

- a busca por material adsorvente que seja economicamente viável e que consiga uma remoção considerável;
- caracterização do material adsorvente (composição, área e carga superficial, temperatura de degradação, etc.);
- determinar a cinética de adsorção e seus parâmetros ótimos (temperatura, pH, velocidade de agitação/fluxo, concentração e tempo de equilíbrio);
- a isoterma de adsorção para o poluente desejado.

Tabela 2.5 - Diferenciações entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção*	Alto calor de adsorção**
Adsorvente quase não é modificado	Adsorvente altamente modificado na superfície
Monocamadas e Multicamadas	Monocamada
Nenhuma dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significativa somente a baixas temperaturas	Possível em uma grande faixa de temperaturas
Reação rápida e reversível, não necessita ativação	Reação pode ser lenta e irreversível, necessita de ativação
Sem transferência de elétrons	Pode haver transferência de elétrons para a formação da ligação química

*2 a 3 vezes menor que calor latente de evaporação.

**2 a 3 vezes maior que calor latente de evaporação.

Diante das muitas variáveis que influenciam o processo adsorptivo e das características físicas e químicas desejáveis aos adsorventes, a escolha do material a ser utilizado na adsorção deve atender a algumas premissas. Segundo Ruthven (1984), o material adsorvente escolhido ou desenvolvido, desejavelmente, deve possuir algumas características, tais como:

- elevada seletividade para possibilitar uma boa separação;
- grande área superficial;
- estabilidade térmica e química para preservar a quantidade de sorvente e as suas propriedades;
- resistência mecânica para prevenir o esmagamento e erosão;
- elevada capacidade de adsorção para promover a separação desejada;
- nenhuma tendência de realizar reações químicas indesejáveis;
- cinética de transferência de massa favorável;
- custo-benefício baixo;
- possibilidade de regeneração;

Cada material tem as suas próprias características físicas e químicas, tais como porosidade, área superficial, carga residual de superfície, além de ter vantagens e desvantagens para sua utilização. Segundo Fontes (2010), as particularidades de cada material levam a significativas diferenças nas propriedades de adsorção, o que reflete diretamente na capacidade de remoção dos íons desejados. Existe um grande número de adsorventes comerciais, dentre os mais utilizados se incluem adsorventes microporosos tradicionais como a sílica gel, a alumina ativada e carvão ativado. Também são utilizados na remoção de metais de soluções os denominados trocadores iônicos, dentre os mais utilizados temos os aluminossilicatos cristalinos (zeólitas) e as argilas.

O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados na remoção de impurezas de gases e líquidos devido a sua alta capacidade de adsorção (JIANG *et al.*, 2003; HUANG *et al.*, 2009; HISHAM, 2009), que está associada, principalmente, à sua porosidade. Sua estrutura é constituída por um conjunto irregular de camadas de carbono e os espaços entre as camadas constituem a porosidade do material, conferindo ao carvão ativado uma alta área superficial, de até $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, podendo alcançar valores ainda maiores (ROY, 1995). É produzido a partir da pirólise de materiais carbonáceos e uma, posterior, ativação que pode ser física ou química (MÓDENES *et al.*, 2010; GHAEDI *et al.*, 2012).

A sílica gel, cuja fórmula química é SiO_2 , é um polímero amorfo sintético sólido no qual cada átomo de silício é circundado por quatro átomos de oxigênio, formando uma unidade tetraédrica (SiO_4). Os grupos silanóis (Si-OH), presentes na superfície, conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes para íons de diversos metais (CUI, 2007).

A alumina, um gel cristalino poroso sintético, é outro adsorvente amplamente empregado no tratamento de efluentes (WANG & LI, 2007; STOLTENBERG *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2014; DORNIANI *et al.*, 2014; JIN *et al.*, 2015). Este material é preparado pela coagulação de ácido silícico coloidal, resultando em grânulos não cristalinos e porosos de diferentes tamanhos (GUPTA & SUHAS, 2009).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estrutura de arranjo tri-dimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 (BRECK, 1974), e de acordo Flanigen *et al.* (2010) atualmente, o termo "zeólita" engloba uma grande variedade de

minerais naturais e sintéticos. Em sua estrutura alguns átomos de silício quadrivalente (Si^{4+}) são substituídos por alumínio trivalente (Al(III)), dando origem a uma deficiência de carga positiva. Essa deficiência de carga é equilibrada pela presença de elementos mono ou divalentes (que dependem da formação geológica ou do processo de produção), em outras partes da estrutura (MUMPTON, 1985). Quanto menor for a relação Si/Al maior será a capacidade de troca catiônica (BOSSO, 2001). As zeólitas naturais mais comuns são as do tipo analcima, chabazita, clinoptilolita, erionita, ferrierite, heulandita, laumontita, mordenita e phillipsita, enquanto que as sintéticas são as A, X, Y e ZMS-5 (VIRTA, 2005). A partir destas zeólitas citadas, pesquisadores produzem novos tipos alterando carga superficial, removendo ou adicionando determinados componentes de interesse. (RENZINI *et al.*, 2009; MAGDALENA, 2010; HILDEBRANDO, 2012; PINEDO-HERNÁNDEZ *et al.*, 2012; BERTOLINI *et al.*, 2013)

As argilas já são naturalmente materiais com grande área superficial, mas para que sejam bons adsorventes é interessante que sua superfície tenha afinidade pelo solvente da fase fluida (CHAGAS, 1996). As argilas apresentam uma superfície hidrofílica, com centros iônicos (íons que inclusive podem ser trocados), desta maneira é possível condicionar a superfície da argila para adsorver o tipo de substância desejada modificando química e fisicamente as características naturais, e criando em alguns casos adsorventes altamente seletivos e efetivos. (GENG-FUHRMAN *et al.*, 2004; GREEN-RUIZ, 2005; DENG *et al.*, 2011; ALMEIDA NETO, 2011; OZDES *et al.*, 2011; RIVERA-HERNÁNDEZ, 2014).

Neste trabalho será avaliada a capacidade adsortiva das escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*), que são um resíduo da piscicultura da espécie. Por se tratar de um subproduto do abate de peixes, que atualmente é descartada juntamente com as vísceras, é um material com valor muito baixo e com poucas avaliações de seu potencial. Para que seja utilizada como adsorvente é necessário que se avaliem a velocidade e capacidade de adsorção, bem como a resistência física do material, possibilidade de dessorção após o processo, entre outras características desejáveis para materiais adsorventes.

Para o estudo do processo adsortivo, seja qual for o adsorvente utilizado, é necessário que se conheça a cinética e a isoterma de adsorção, a fim

compreender de forma precisa como se dá a retenção dos íons em sua superfície. A cinética de adsorção, basicamente, descreve a velocidade na qual a adsorção ocorre e também determina o tempo necessário para a saturação dos sítios adsorptivos (tempo de equilíbrio), enquanto que as isotermas de adsorção expressam a quantidade de metal adsorvido por unidade de massa de adsorvente, possibilitando também o cálculo da concentração do metal em solução quando o sistema atinge o tempo de equilíbrio.

Devido a importância da cinética e das isotermas no estudo do processo de adsorção, os próximos tópicos são dedicados a definição e a apresentação das suas principais características.

2.3.1. Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual o adsorvato são retidas (adsorvidas) pelo adsorvente, por meio da relação entre a concentração do soluto (ou capacidade de sorção) em função do tempo. Esta velocidade depende das características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e da solução. 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 capacidade máxima de adsorção do componente da fase fluida pelo adsorvente sob condições de operação particulares. QUAL TERMO UTILIZAR???

A cinética da adsorção é de fundamental importância para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes em batelada, pois assim podemos determinar o tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção. O processo global de transferência de massa constitui-se de uma série de etapas, que podem ser descritas como mostrado na Figura 2.2.

A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorptibilidade (RUTHVEN, 1984). Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorvato também afeta a adsorção, pois compostos com diâmetros moleculares

menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é mais efetiva (OLIVEIRA, 2011).

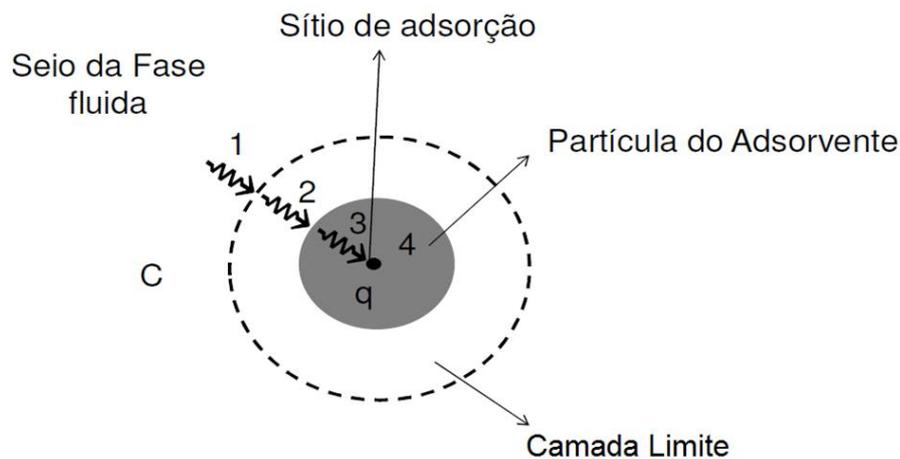


Figura 2.2 - Etapas do processo de transferência de massa envolvidos no processo de troca iônica. Adaptado de Borba (2009).

- 1) **Transporte no seio da solução:** Fluxo de adsorvato do seio da fase fluida para a camada-limite existente ao redor da partícula sólida adsorvente;
- 2) **Transporte por difusão na camada limite:** transporte do adsorvato por difusão na camada limite até a entrada dos poros do adsorvente (difusão externa);
- 3) **Transporte no interior dos poros:** envolve o transporte do adsorvato pelos poros da partícula por uma combinação de (a) difusão do íon no 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.

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 (COLOMBO, 2013). 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 mesmo sistema (MARIN, 2013).

Segundo Ruthven (1984), geralmente na adsorção em adsorventes porosos, o transporte no interior da rede de poros controla a taxa de adsorção. Sabe-se que 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 intrapartícula (etapa 3). Uma vez que a difusão no filme e intrapartícula acontecem em série, o processo mais lento determina a taxa de adsorção total.

A diferença básica entre as etapas 2 e 3 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 distinção 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 no filme externo à partícula devido à redução da espessura da camada limite. Um aumento da concentração de adsorvato 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 (COLOMBO, 2013).

O estudo da cinética fornece informações sobre o possível mecanismo da transferência de massa da 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 taxa de adsorção, segundo Foust (1982), depende de vários fatores, tais como: (I) estrutura molecular ou natureza do adsorvente (área superficial,

distribuição do tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material); (II) natureza e a concentração do adsorvato (da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade); e (III) condições de adsorção (temperatura, pH, velocidade de agitação e relação sólido-fluído). Outro importante fator é a presença de espécies diferentes do adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção.

Para aplicações práticas de sorção é importante conhecer parâmetros característicos, como a taxa de sorção em relação ao tempo de contato, bem como suas variações sob diversas condições experimentais (KHAIARY *et al.*, 2010). A taxa de sorção para um determinado sistema é um dos fatores mais importantes para descrevê-lo e um grande número de processos de sorção de poluentes tem sido estudados para encontrar explicações adequadas para os mecanismos cinéticos de interações em interfaces sólido/solução. A fim de investigar os mecanismos de sorção vários modelos cinéticos foram sugeridos (HO, 2006), onde os modelos empíricos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens são os mais comuns (ABDOLALI *et al.*, 2014; AKSU, 2005).

Temos também os modelos fenomenológicos que são gerados a partir de equações diferenciais parciais e algébricas que representam os balanços de massa, de energia e de momento envolvidos no processo (ABDOLALI *et al.*, 2014). Nos estudos da adsorção em batelada são mais utilizados os modelos de transferência de massa no filme (difusão externa), o de resistência à difusão na estrutura de poros do adsorvente (difusão interna) e também o modelo de transferência de massa no filme e nos poros, este último uma combinação dos dois primeiros modelos.

2.3.1.1. Modelos matemáticos da cinética de adsorção

O modelo de pseudoprimeira ordem foi proposto por Lagergren (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):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_{eq} - q_t) \quad (2.1)$$

Onde:

q_{eq} : capacidade de adsorção no equilíbrio (mEq g^{-1}); t : tempo (min); q_t : capacidade de adsorção no tempo t (mEq g^{-1}); k_{p1} : constante da taxa do modelo pseudoprimeira ordem (min^{-1}).

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

$$\ln\left(\frac{q_{eq}}{q_{eq}-q_t}\right) = k_{p1} \cdot t \quad (2.2)$$

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

$$q_t = q_{eq} \cdot \left(1 - \exp(-k_{p1} \cdot t)\right) \quad (2.3)$$

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.

A Equação 2.3 pode ser reorganizada para obter uma forma linear.

$$\log(q_{eq} - q_t) = \log(q) - k_{p1}t \quad \text{Eq. (2.4)}$$

A formação de uma linha reta no gráfico de $\log(q_{eq} - q_t)$ contra t , sugere a possível aplicação deste modelo cinético, e q e k_{p1} podem ser determinados a partir dos coeficientes linear e angular do gráfico.

A expressão de velocidade de pseudosegunda ordem foi usada para descrever a quimissorção envolvendo forças de valência pelo compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. 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 (2.5):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p2}(q_{eq} - q_t)^2 \quad (2.5)$$

Onde: k_{p2} é a constante da taxa do modelo de segunda ordem (g mEq⁻¹ min⁻¹).

Separando as variáveis e integrando nos limites $q_t = 0$ em $t = 0$ e $q_t = q_t$ em $t = t$, resulta (Equação 2.6):

$$\frac{1}{(q_{eq} - q_t)} = \frac{1}{q_{eq}} + k_{p2} \cdot t \quad (2.6)$$

A Equação (2.5) pode ser rearranjada como (Equação 2.7):

$$q_t = \frac{k_{p2} \cdot q_{eq}^2 \cdot t}{1 + k_{p2} \cdot q_{eq} \cdot t} \quad (2.7)$$

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). Para a comprovação do modelo podemos linearizar a equação (2.7), obtendo:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2} q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} \quad \text{Eq. (2.8)}$$

Se o processo corresponde a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de (t/q_t^{-1}) em função de t , da Equação 2.8, fornece uma relação linear, na qual q e k_{p2} podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico.

2.3.2. Isotermas de Adsorção

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, que variam dependendo da isoterma, 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 irá reter e informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação da solução estudada (MEZZARI, 2002).

O comportamento típico de algumas isotermas são mostradas na Figura 2.3, onde concentração de equilíbrio em solução (C_e) é dada em ppm (ou $mg L^{-1}$) e a quantidade de material retido (q_e) é apresentada em $mg g^{-1}$ (mg de adsorvato por g de adsorvente).

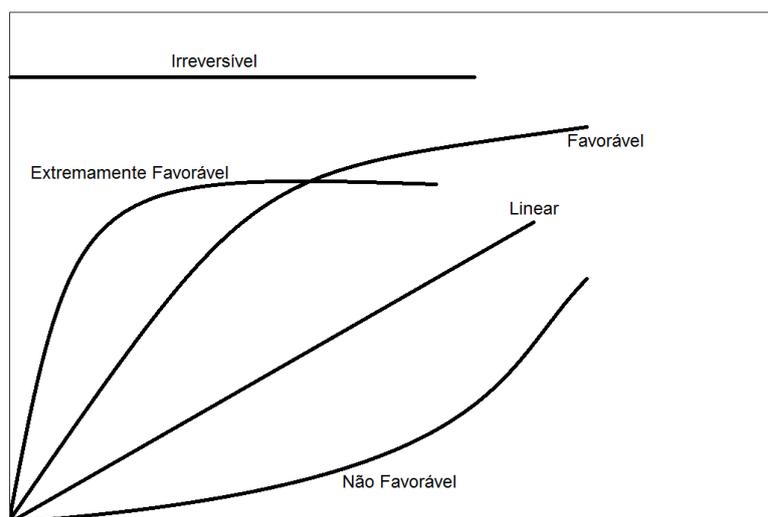


Figura 2.3 - Tipos mais comuns de isotermas.

Sendo as isotermas descritas como:

- **Isoterma Linear:** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- **Isoterma favorável:** a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- **Isoterma irreversível:** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- **Isoterma não-favorável:** a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida.

A curva que apresenta um comportamento constante independente da concentração é um caso limite das isotermas favoráveis, ou seja, para valores muito baixos de concentração, são obtidas excelentes capacidades de remoção (ALMEIDA NETO, 2011).

As isotermas podem ser representadas por equações, geralmente simples, que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão e/ou concentração do adsorvato. Geralmente essas equações, desenvolvidas teórica e/ou empiricamente por pesquisadores, recebem o nome de seus desenvolvedores. As mais utilizadas no estudo da adsorção são:

- Isoterma de Langmuir;
- Isoterma de Freundlich;
- Isoterma de Tóth;
- Isoterma de Redlich-Peterson;
- Isoterma de Radke-Prausnitz;
- Isoterma de Sips;
- entre outras.

Langmuir (1916) 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).

A equação da isoterma de Langmuir é (Equação 2.9):

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad \text{Eq. (2.9)}$$

Sendo: C_{eq} é a concentração do adsorvato na solução no equilíbrio (mEq L⁻¹); b é a constante de afinidade de Langmuir (L mEq⁻¹); $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima de adsorção do material (mEq g⁻¹) assumindo uma monocamada do adsorvato sobre o adsorvente.

Verifica-se que os desvios da idealidade do modelo de Langmuir são devidos à heterogeneidade da superfície e/ou interações paralelas, ou seja, a superfície apresenta duas ou mais classes de sítios com diferentes afinidades, assim, 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 (2.10):

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad \text{Eq. (2.10)}$$

Sendo: C_0 é a concentração inicial do soluto (mEq L⁻¹).

O termo R_L é um parâmetro que 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.

O modelo de isoterma de Freundlich é uma equação exponencial e, portanto, assume que a taxa de adsorção é independente da concentração de

adsorvato na superfície. Teoricamente, uma quantidade infinita de adsorção pode ocorrer (FREUNDLICH, 1906). O modelo de isoterma de Freundlich é:

$$q_{eq} = k_f \cdot (C_{eq})^{1/n_F} \quad \text{Eq. (2.11)}$$

Sendo: 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).

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).

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 2.12:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b_{Toth} \cdot C_{eq}}{(1 + b_{Toth} \cdot C_{eq}^{n_T})^{1/n_T}} \quad \text{Eq. (2.12)}$$

Sendo: b_{Toth} é o parâmetro de Toth ($L \cdot mEq^{-1}$); n_T é a constante específica para o par de adsorvato-adsorvente ($0 < n_T \leq 1$). Quando n_T é igual a 1 esta isoterma se reduz a equação de Langmuir.

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. Segundo os autores, a equação de Redlich-Peterson é capaz de representar o equilíbrio de adsorção sobre uma ampla faixa de concentrações e tem a seguinte forma:

$$q_{eq} = \frac{k_{RP} \cdot C_{eq}}{1 + a_{RP} \cdot C_{eq}^\beta} \quad \text{Eq. (2.13)}$$

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

Outra equação empírica de três parâmetros foi proposta por Radke e Prausnitz (1972), e descreve os dados de equilíbrio em fase líquida para uma vasta gama de concentrações. A equação de Radke-Prausnitz é uma modificação da equação de Langmuir com a introdução de outro coeficiente para melhorar o ajuste dos dados experimentais:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b_{Radke} \cdot C_{eq}}{(1 + b_{Radke} \cdot C_{eq})^{n_{Radke}}} \quad \text{Eq (2.14)}$$

Sendo: b_{Radke} é a constante da isoterma de Radke-Prausnitz ($L mEq^{-1}$); n_{Radke} é a constante da isoterma de Radke-Prausnitz (adimensional).

Em baixas concentrações de soluto, a Equação (2.14) é reduzida à 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 se equivale à isoterma de Langmuir.

O modelo desenvolvido por Sips (1948) é a combinação de isotermas do tipo Langmuir e Freundlich. O modelo de Sips tem a seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot (k_S \cdot C_{eq})^{n_S}}{1 + (k_S \cdot C_{eq})^{n_S}} \quad \text{Eq (2.15)}$$

Sendo: k_S é a constante de Sips relacionada com a constante de afinidade ($L mEq^{-1}$); 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 zero, o modelo indica a heterogeneidade do sistema e quando o valor tende a 1, indica um sistema homogêneo, este característico do modelo de Langmuir.

2.3.3. Bioissorção

Segundo Colombo (2013), a bioissorção pode ser considerada uma tecnologia de separação alternativa, que se difere da adsorção por utilizar materiais de origem biológica para reter os íons em solução. As interações entre materiais biológicos e os íons em solução podem ser divididas em duas principais categorias: bioacumulação e bioissorção. A bioacumulação é definida como um processo ativo, mediado metabolicamente, no qual ocorre acúmulo de substâncias especificamente em organismos vivos. (YANG e CHEN, 2008). A bioissorção por sua vez se utiliza de biomassa morta, o processo se dá por interações físico-químicas entre os íons em solução e os grupos funcionais presentes na superfície adsorvente e baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa.

Kotrba (2011) ressalta que ocorrem, no processo de bioissorção, vários processos físico-químicos, tais como adsorção, troca iônica, quelação, complexação e micro-precipitação, e de acordo com Naja *et al.* (2010), o processo de bioissorção em sistemas heterogêneos pode ocorrer não somente por um processo, mas também pela combinação de vários desses mecanismos, cada um atuando de forma independente. Ainda segundo Kotrba (2011), comparado com os métodos convencionais de remoção de íons metálicos, o processo de bioissorção oferece as vantagens de baixo custo operacional, a minimização do uso de produtos químicos, não possui exigências de nutrientes ou eliminação de lodos biológicos ou inorgânicos, além de apresentar alta eficiência em baixas concentrações de metais.

A bioissorção de metais pesados em soluções aquosas é um processo relativamente novo que tem se mostrado muito promissor na remoção de poluentes de efluentes aquosos, sendo este um processo alternativo (SUD *et al.*, 2008; DEMIRBAS, 2008; CHOJNACKA, 2010). Apesar dos bons resultados obtidos com os adsorventes e trocadores iônicos comerciais, muitas vezes o processo de remoção de poluentes e contaminantes pode se tornar financeiramente inviável, especialmente devido ao alto custo destes materiais. Dessa forma o desenvolvimento de materiais adsorventes alternativos se faz necessário e atualmente os materiais mais estudados em trabalhos científicos são os chamados bioissorventes.

As pesquisas atualmente buscam materiais adsorventes alternativos (ABDOLALI *et al.*, 2014), visando principalmente uma redução nos custos de processo, e segundo Geada (2006), um adsorvente pode ser considerado de baixo custo se for pouco processado, se for abundante na natureza e se for um derivado ou resíduo industrial.

O desenvolvimento de adsorventes eficazes e de baixo custo utiliza, geralmente, materiais naturais (denominados biossorventes), resíduos industriais e agrícolas (RAFATULLAH *et al.*, 2010). Com milhões de toneladas de resíduos agrícolas sendo gerados no mundo anualmente, na maioria das vezes sendo removidos ou descartados em locais inapropriados, toda essa biomassa desperdiçada se torna uma boa candidata para testes como biossorvente. Nesse aspecto o Brasil se destaca na produção de grãos, cana de açúcar, óleos vegetais, madeira, dentre outros. Podemos citar como biossorventes com baixo custo que possam atuar na remoção metais pesados de efluentes aquosos: resíduos vegetais como bagaço de cana (e também suas cinzas), serragem de diversos tipos de madeira, palha de café, casca de banana, casca de amendoim, micro-organismos como fungos, bactérias, algas e também resíduos animais como carvões de ossos, de casca de caranguejo, escamas de peixes, etc.

De acordo com Cechetti *et al.* (2010), a utilização de biossorventes apresenta-se como um método eficaz na remoção de diversos contaminantes de soluções aquosas, e ainda se configura como alternativa economicamente viável pois um dos maiores custos associados com o tratamento de efluentes é o uso de substâncias químicas e de materiais adsorventes. Farooq *et al.* (2010) fizeram uma revisão de trabalhos publicados utilizando adsorventes de resíduos agrícolas e constataram que a maioria das biomassas utilizadas mostram cinéticas de adsorção rápidas (com tempos relativamente curtos), absorção de energia para realização do processo (reações endotérmicas), melhores condições de remoção na faixa em pH ácido e uma grande afinidade por metais. Alguns dos biossorventes estudados atualmente são mostrados na Tabela 2.7.

A remoção de metais pesados é tema em diversos estudos, onde uma grande variedade de biossorventes quimicamente modificados é abordada (KARACA *et al.*, 2004; ARGUN *et al.*, 2007; ANNADURAI *et al.*, 2002; AYGUN *et al.*, 2003; AZAB e PETERSON, 2012; BABARINDE *et al.*, 2013; VAFAKHAH *et al.*, 2013), sendo ácidos e bases os produtos químicos mais comuns utilizados

para o tratamento dos bioissorventes. As modificações químicas em geral, melhoraram a capacidade de adsorção (WAN NGAH, 2008) provavelmente devido ao maior número de sítios de ativos acessíveis após a modificação, melhores propriedades de troca iônica e formação de novos grupos funcionais que favorecem a adsorção dos íons metálicos.

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 bioissorvente de íons Pb (II), Cu (II), Zn (II) e Ni (II). Parâmetros como pH, força iônica, concentração da biomassa, concentração dos íons metálicos e temperatura foram avaliados em sistema fechado e batelada. As maiores eficiências de sorção foram alcançadas entre pH 4 e 7, possivelmente devido ao fato de a carga residual superficial total dos bioissorventes adquirirem valor negativo em pH's ácidos (FAROOQ *et al.*, 2010). 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. Com estes dados concluiu-se que o bagaço de laranja modificado com solução de NaOH, que remove a maioria das impurezas e causa a ruptura da membrana celular aumentando o número de sítios ativos (LOAEC *et al.*, 1997), é mais eficiente na sorção dos íons metálicos do que o bagaço *in natura*.

Prado *et al.* (2010) realizaram experimentos para analisar a termodinâmica da adsorção do Pb (II) com serragem de madeira, de três diferentes tipos de árvores: Ipê, Maçaranduba e Tabebuia. Os dados revelaram que a isoterma segue o modelo de Langmuir. Os tratamentos com os adsorventes reduziram 2,66 mg L⁻¹ de Pb à 2,59; 1,17 e 1,24 mg L⁻¹ para o Ipê, a Maçaranduba e a Tabebuia respectivamente. Esses valores ainda estão acima do permitido pela Legislação Brasileira, então os pesquisadores fizeram novamente o tratamento com adsorvente fresco e obtiveram 2,49; 0,45 e 0,47 mg de Pb L⁻¹ respectivamente. Todas as interações foram espontâneas, exotérmicas e apresentaram aumento na entropia Serragem do Ipê (caryocar) e maçaranduba (manilkara) apresentaram eficiência significativa para a adsorção do Pb(II), e podem ser utilizadas para purificar efluentes de contaminantes inorgânicos.

Hossain *et al.* (2012) utilizaram como bioissorvente a pó da casca de banana, que é geralmente descartada, mesmo contendo altos teores de vitaminas. Na investigação fizeram testes com a massa de adsorvente,

concentração inicial de Cu (II) em solução, pH, tamanho de partículas do adsorvente, temperatura, velocidade de agitação e determinaram as isotermas após obtenção das melhores condições de operação. Concluíram que com 5 g L⁻¹ de casca de banana em pó, concentração de 10 mg L⁻¹ de Cu (II), pH 6, partículas de diâmetro menor que 75 µm e agitação de 120 rpm pode-se obter as melhores condições para a adsorção. A cinética de pseudosegunda ordem e a isoterma de Langmuir apresentaram um melhor ajuste aos dados obtidos, e foi constatado uma remoção de 28 mg g⁻¹ de Cu (II).

Pietrobelli *et al.* (2009) estudaram o potencial de remoção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela biomassa morta da macrófita *Egeria densa*. A cinética e equilíbrio de adsorção destes metais na *E. densa* foram realizados em regime descontínuo e, segundo os autores, a taxa de adsorção de todos os metais aumentou com a elevação do pH, sendo os melhores valores encontrados em pH 5. 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 foram melhor descritos pela isoterma de Langmuir. Módenes *et al.* (2009) também avaliaram o potencial adsorvente biomassa morta *Egeria densa*, realizando experimentos para a remoção de Cd (II) em sistema fechado e batelada. Investigaram não só a influência do pH da solução inicial mas também o tamanho da partícula do bioadsorvente, temperatura da solução e a temperatura secagem da planta. A taxa de adsorção do cádmio aumentou com o aumento do pH (corroborando Pietrobelli *et al.*, 2009), obtiveram remoção do cádmio em torno de 70% em temperatura de secagem e temperatura de solução de 30°C. Determinaram que o efeito do tamanho da partícula não teve influência significativa na remoção do cádmio, corroborando com Nadeem *et al.* (2008) e Farajzadeh e Vardast (2003). Os dados cinéticos de bioadsorção foram melhor ajustados pelo modelo de pseudosegunda ordem com tempo de equilíbrio nos experimentos em torno de 45 minutos, valor que pode ser considerado curto. Os dados de equilíbrio foram melhor descritos pela isoterma de Langmuir, com uma capacidade máxima de sorção do metal de 1,28 mEq g⁻¹.

Tabela 2.6 - Biossorventes utilizados para remoção de metais.

Poluente removido	Biomassa	Referência
Pb (II), Cd (II) e Zn(II), Cu (II)	Macrófitas aquáticas	Módenes <i>et al.</i> (2011); Oliveira (2012); Pietrobelli <i>et al.</i> (2009)
Pb (II), Cr (III) e Cu (II)	Casca de amendoim	Li <i>et al.</i> (2006a)
Cr (VI)	Escamas de Corvina	Moura (2011)
Cd (II) e Pb (II)	Caule de uva	Martínez <i>et al.</i> (2006)
Cr (VI) e Pb (II)	Casca de pinhão brasileiro (<i>Araucária angustifolia</i>)	Vaghetti <i>et al.</i> (2008) e Royer, (2008)
Cu (II), Ni (II) e Zn (II)	Palha de aveia	Gorgievski <i>et al.</i> (2013)
Pb (II), Cu (II), Zn (II) e Ni (II)	Bagaço de laranja	Montanher (2009)
Cu (II), Pb (II) e Zn (II)	Casca de melancia	Liu <i>et al.</i> (2012)
Cu (II)	Sabugo de milho	Vafakhah (2013); Peternele (2006); Farag & Kareem (2009)
Cu(II)	Escamas de Piau	Santos (2008)
Cu (II)	Folha de abacaxi	Weng & Wu (2012)
Cu (II)	Resíduos de macadâmia	Borba <i>et al.</i> (2012)

A folha do abacaxi na forma de pó foi utilizada por Weng & Wu (2012) para a remoção de Cu (II), mostrando que a eficiência do processo aumenta em pH 5, à baixas concentrações ($4 \cdot 10^{-5}$ M) e temperatura de 40°C. A isoterma mostrou melhor ajuste ao modelo de Langmuir, com cinética de pseudosegunda ordem, mostrando a remoção de 9,28 mg g⁻¹. Além disso também relataram um curto tempo de equilíbrio, cerca de 20 min para remoção de 90% dos íons Cu (II).

Módenes *et al.* (2011), estudaram a capacidade de sorção do cobre (II) e cádmio (II) em sistema mono e bicomponente pela macrófita *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. Um tempo de equilíbrio de 60 min foi atingido para os íons Cu (II) e Cd (II) nos sistemas mono 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 Otimização por Enxame de Partículas (PSO). Por fim, os resultados demonstraram que a afinidade de cada íon de metal sobre a superfície do bioissorvente *E. crassipes* é influenciada pela presença do outro.

Boas *et al.* (2012) analisaram a eficiência de resíduos de macadâmia (mesocarpo e endocarpo) com e sem modificações químicas na bioissorção de íons Cu (II). As modificações químicas no bioissorvente 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.

Liu *et al.* (2012) investigaram a remoção de Cu (II), Zn (II) e Pb (II) em casca de melancia em pó em sistema batelada, encontrando pH ótimo de 5,0, 6,8 e 6,8, respectivamente. Determinaram o modelo cinético de pseudosegunda ordem com tempo de equilíbrio de 4 horas, seguindo a isoterma de Langmuir e utilizando solução aquosa de NaOH para realizar a dessorção, constataram até 99 % de remoção dos íons adsorvidos. Os mecanismos considerados como principais no processo da adsorção/dessorção foram a troca iônica e micro-

precipitação. Os melhores resultados de remoção do cobre foram obtidos com os bioissorventes na forma de pó (< 150 mesh) e relataram como principal problema a resistência mecânica nos experimentos em coluna.

Vafakhah *et al.* (2013), fizeram a caracterização dos bioissorventes e estudaram a remoção de íons Cu (II) utilizando a haste da planta do milho *in natura* (denominado RCS) e modificada quimicamente (ácido nítrico) (denominado MCS) e também o sabugo do milho (denominado RCC). Determinaram pH_{PCZ} (Ponto de Carga Zero) de 6,22 para o RCC, 2,8 para o RCS e 1,96 para o MCS, mostrando que o tratamento químico alterou significativamente o ponto de carga zero. Analisando os dados da bioissorção concluíram que ocorre um melhor ajuste com a isoterma de Langmuir para o RCS e MCS e com a isoterma de Freundlich para o RCC. A máxima remoção de Cu(II) foi para o MCS, chegando a 0,16 mmol g⁻¹, e de 0,125 e 0,08 mmol g⁻¹ para o RCC e RCS respectivamente.

São inúmeras as possibilidades para estudos de adsorção utilizando biomassa, não só de resíduos vegetais mas também resíduos animais como casca de camarão (AHMED *et al.*, 2014; VARSIHINI *et al.*, 2014), carvão ativado de ossos (CECHINEL *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2008; BAZARGAN-LARI *et al.*, 2011), terra diatomácea (TSAI *et al.*, 2005), escamas de peixe (NADEEM *et al.*, 2008; DEVLINA *et al.*, 2014 ; RIBEIRO, 2014), entre outros.

Em relação às escamas de peixe, um dos primeiros trabalhos utilizando esse material como adsorvente foi publicado por Yang *et al.* (1984), que utilizaram escamas dos peixes *Pargo* e *Azevias* para a remoção de íons Cu(II), Zn(II), Cd(II), Cr(II) e Pb(II), comprovando que tais materiais são substâncias potencialmente úteis para a sorção destes metais e constatando maior capacidade de sorção para o chumbo. As escamas de peixe são compostas por uma fase inorgânica e uma fase orgânica (Vieira *et al.* (2009). Na fase inorgânica temos como principal constituinte a hidroxiapatita, que quando extraída de escamas de peixe, segundo Sawa *et al.* (1996), adsorvem satisfatoriamente o Pb (II) e o Cd (II) de resíduos industriais.

Villanueva-Espinosa *et al.* (2001) estudaram a adsorção de Cu(II), Pb(II), Co(II) e Ni(II) usando escamas do peixe *Oreochromis niloticus* como material adsorvente. As escamas foram coletadas, lavadas e tratadas termicamente em soluções ácidas, a fim de obter material com maior fração de matéria orgânica, e básicas, a fim de obter material com maior fração de matéria inorgânica. Os

experimentos de adsorção foram realizados usando a técnica de batelada com amostras de soluções dos metais individuais e também com misturas dos mesmos, e os autores concluíram que as escamas de peixe apresentaram maior capacidade de adsorção para o íon Cu(II), com uma seletividade iônica na ordem Cu(II) > Pb(II) > Co(II) > Ni(II). Concluíram que o tratamento químico não exerceu influência na remoção dos íons metálicos.

Basu *et al.* (2007) estudaram a adsorção dos íons Pb (II), As (III) e As (V), combinados em batelada. Como bioissorvente, usaram escamas do peixe *Gadus morhua*. Durante os experimentos foram analisados alguns fatores como concentração dos metais e pH do meio. Os autores concluíram que íons As(III) e As(V) interferem na remoção de Pb (II), pois observaram uma tendência geral na diminuição da adsorção de chumbo com o aumento da concentração de arsênio. Também foi relatado que no intervalo de pH estudado, 4 a 11, o percentual de remoção de chumbo foi maior em pH 7,0 e 9,0, sendo de 60% na presença de As(III) e 90% na presença de As(V) a baixas concentrações de arsênio.

Nadeem *et al.* (2008) utilizaram escamas de peixe da espécie *Labeo rohita* para remoção de Pb (II) em meio aquoso sob diferentes condições experimentais. A adsorção máxima ($168,8 \text{ mg g}^{-1}$) ocorreu em pH 3,5. O estudo cinético da adsorção foi rápido nos primeiros 30 minutos, seguido de uma taxa de adsorção lenta que foi devidamente descrito pelo modelo de pseudosegunda ordem. Os dados experimentais da adsorção de Pb(II) em escamas de peixe foram bem ajustados ao modelo de isoterma de Freundlich. Este trabalho também avaliou o efeito de pré-tratamentos físicos (trituração para várias granulometrias) e químicos (com ácido e base) sobre as propriedades das superfícies das escamas de peixe, utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises mostraram que pré-tratamentos físicos resultaram na degradação parcial de alguns grupos funcionais. Pré-tratamentos alcalinos nas escamas de peixe não tem influência significativa sobre a natureza dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção do Pb(II), enquanto pré-tratamentos ácidos resultaram na degeneração da maioria dos grupos funcionais na parede celular do bioissorvente.

Santos *et al.* (2008), caracterizaram escamas do peixe Piau e avaliaram a sua utilização como adsorvente de Cu(II). Foi observado que as escamas são formadas principalmente por hidroxiapatita e colágeno do tipo I. A adsorção de

Cu(II) foi realizada usando experimentos em batelada a 25°C. A análise da cinética mostrou que o tempo de equilíbrio foi de 8 horas, um tempo considerado longo, e a análise da isoterma mostrou que o modelo de Langmuir foi aplicado com sucesso para determinar a capacidade máxima de adsorção, que foi de $2,68 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$, e o parâmetro de separação de Langmuir, R_L , mostrou que a adsorção de Cu (II) nas escamas de Piau é um processo favorável.

Srividya *et al.* (2009), estudaram o potencial do pó obtido das escamas do peixe *Catla catla* como biossorvente para a remoção de Cr(VI) investigando a influência de diversos parâmetros operacionais, obtendo melhores resultados para sistema batelada em pH 1, agitação de 200 rpm, com tempo de equilíbrio de 3 horas. A cinética mostrou comportamento de pseudosegunda ordem com difusão intra-partícula, e os testes de equilíbrio apresentaram um melhor ajuste à isoterma de Freundlich.

2.4. ESCAMAS DE TILÁPIA (*O. niloticus*)

O Brasil possui um potencial promissor para desenvolvimento da atividade aquícola, principalmente por ser detentor de 8.400 km de costa marítima e 5,5 milhões hectares em reservatórios de água doce. Além disso, o país comporta aproximadamente 12% da água doce disponível no planeta, clima extremamente favorável para o crescimento de diversos organismos aquáticos, mão-de-obra abundante e crescente demanda por pescado no mercado interno e externo (SEAP, 2008). A aquicultura continental é responsável pela maior parte do pescado produzido no Brasil, cerca de 86,6%, enquanto que atividade de origem marinha é de 13,4% da produção (MPA, 2014).

Peixes são vertebrados aquáticos que apresentam, na sua maioria, sangue frio (ectodérmicos), respiração branquial, extremidades adaptadas à natação, tegumento lubrificado por secreção mucosa e recoberto por escamas de origem dérmica (OLIVEIRA & BEMVENUTI, 2006). O peixe *Oreochromis niloticus*, tilápia do Nilo (Figura 2.4), é uma espécie oriunda da África e apresenta listras verticais na nadadeira caudal, apresenta coloração metálica, corpo curto e alto, a cabeça e a cauda são pequenos e, quando alevinos, apresentam um colorido metálico em tom verde azulado na cabeça (BAUMGARTNER *et al.*, 2012).

Pertencente à família dos *Cichlidae*, subfamília *Tilapiinae*, tribo *Tilapiini*, a tilápia é uma espécie de águas quentes (25° a 30°C), sua exigência em oxigênio dissolvido é bastante baixa, vivendo em águas contendo até 1,2 mg L⁻¹ e, além disso, suportam faixas de pH entre 5 e 9 (BARBOSA, 2007).



Figura 2.4 - *Oreochromis niloticus* , Tilápia do Nilo (Fonte: MPA, 2014).

As escamas são elementos esqueléticos que cobrem e protegem a pele de algumas espécies de peixes. A tilápia da espécie *Oreochromis niloticus* apresenta escamas do tipo elasmóides, mais especificamente ciclóides, caracterizadas pela sua elasticidade e forma variável (DIAS, 2007). A caracterização e morfologia de escamas elasmóides de peixes ósseos indicam que as escamas consistem de duas regiões: uma formada de uma matriz extracelular, principalmente colágeno do tipo I, e outra por hidroxiapatita [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ e/ou $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6\text{OH}$] (IKOMA, 2003).

Vieira *et al.* (2009), realizando a caracterização das escamas do peixe piau, confirmaram que escamas são formadas predominantemente por uma fase orgânica (50,3 %) e uma fase inorgânica (49,7%), o que permite classificá-las como um compósito natural, cuja combinação das propriedades de seus componentes faz do material um potencial adsorvente.

As indústrias de beneficiamento de pescado produzem grande quantidade de resíduos que possuem baixo aproveitamento em virtude principalmente da falta de conhecimento deste recurso como matéria-prima e fonte para outros produtos (PESSATTI, 2001). Isto se torna um desafio para os empresários do setor e para a comunidade científica especializada em buscar estratégias para que esta atividade seja sustentável do ponto de vista ambiental e econômica

(BEZERRA *et al.*, 2001). Os resíduos do processamento de pescado como cabeça, vísceras, nadadeira, cauda, coluna vertebral, barbatana, escamas e restos de carne representam cerca de 2/3 do volume da matéria-prima da indústria, causando problemas ambientais ao serem descartados indevidamente (BOSCOLO & FEIDEN, 2007).

Atualmente, a tilápia do Nilo é a espécie mais utilizada em projetos de aquicultura no país. No ano de 2011 sua produção foi de 253,8 mil ton, representando 47% da aquicultura nacional (MPA, 2014). Esses números se devem ao seu rápido crescimento, rusticidade ao manejo, carne de excelente qualidade e boa aceitação no mercado, resistência a doenças, suporta altas densidades de estocagem, plasticidade quanto ao uso de proteínas respondendo com a mesma eficiência a ingestão de proteínas de origem vegetal e animal, dentre outras características (MOREIRA *et al.*, 2007; TAKISHITA *et al.*, 2009).

Segundo o MPA (2014), no Brasil é na região Sul aonde há o maior número de pisciculturas de tilápia (*O. niloticus*), e apenas o estado do Amazonas não possui criação da espécie. A Figura 2.5 mostra o percentual de produção de tilápia em piscicultura por região.

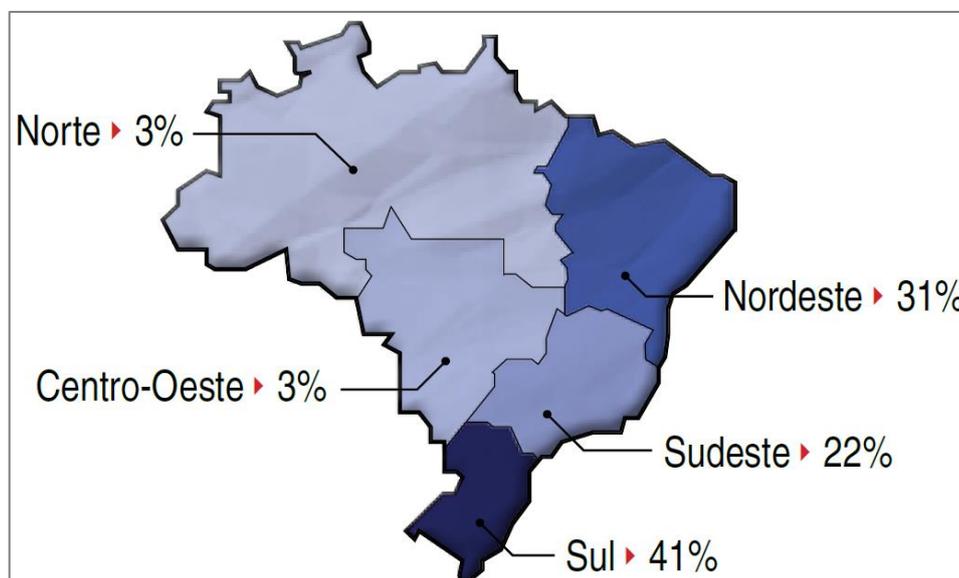


Figura 2.5 - Percentual da produção por região de tilápia no Brasil. Fonte: MPA (2014.)

Sabendo que 2,5% do peso de uma tilápia são escamas e utilizando os dados do MPA (2014), temos cerca de 2.600 ton de escamas sendo descartadas

por ano somente na região Sul do Brasil. A falta de aplicabilidade industrial desse resíduo, sua abundância e custo praticamente nulo faz das escamas de tilápia um potencial bioissorvente de baixo custo que necessita de investigações mais profundas para que haja comprovação de sua eficácia na remoção de íons metálicos e se conheça os mecanismos envolvidos na retenção desses íons.

2.5. Considerações Finais Da Revisão Bibliográfica

A contaminação do solo e recursos hídricos por metais pesados representa um grande risco a todos os seres vivos devido à sua toxicidade, persistência, bioacumulação e potencial mutâgeno/carcinogênico. A elevação da concentração de metais pesados acima dos níveis naturais de formação no meio ambiente é um grave problema causado, principalmente, por efluentes industriais sem os devidos tratamentos. Dentre os processos para tratamento de efluentes estudados, a bioissorção se destaca pelo alto potencial de remoção, baixo consumo energético e facilidade de aplicação, além disso, há a possibilidade de utilização de materiais naturais, resíduos industriais e agrícolas como material adsorvente alternativo, buscando principalmente redução dos custos de processo. No Brasil, dos diversos resíduos industriais gerados temos as escamas de tilápia, que são descartadas pelos frigoríficos de peixes por não ter aplicabilidade industrial. A abundância, principalmente na região Sul do país, e o baixo custo fazem das escamas de tilápia um potencial bioissorvente a ser estudado.

Desde a década de 1990 alguns trabalhos investigam escamas de tilápia na remoção de metais pesados de soluções aquosas, porém, o esclarecimento do mecanismo pelo qual ocorre o processo de retenção dos íons ainda não é totalmente conhecido. Diante deste cenário, visando atenuar os efeitos poluentes do metal pesado cobre e encontrar uma funcionalidade para um resíduo de frigorífico de peixes, o objetivo deste trabalho é caracterizar química e fisicamente as escamas de tilápia, investigar sua capacidade na remoção dos íons Cu (II) e também elucidar o mecanismo pelo qual ocorre a retenção dos íons na superfície do bioissorvente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. PREPARO DO BIOSSORVENTE

Para este trabalho foram utilizadas escamas do peixe tilápia (*Oreochromis niloticus*), cedidas por piscicultores do município de Marechal Cândido Rondon-PR.

As escamas foram lavadas com água corrente em abundância para retirada das sujidades e, posteriormente, imersas em recipiente com água destilada, que periodicamente foi substituída até a medida de pH constante. Após a lavagem, as escamas foram secas em estufa a 60°C até a obtenção de massa constante e então armazenadas em sacos plásticos à temperatura ambiente. Para a realização dos experimentos de adsorção as escamas foram utilizadas inteiras.

Parte das escamas foi submetida a tratamento com ácido clorídrico (HCl) 0,1 M e parte com hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M, afim de verificar se possíveis mudanças na estrutura da superfície poderiam beneficiar o processo de adsorção. O tratamento químico foi feito com 50 g de escamas *in natura* para o tratamento com ácido e 50 g para o tratamento com base, colocados em becker contendo 1 L de solução, submetidos à agitação de 100 rpm à temperatura ambiente por 24 h. Após esse período as escamas foram lavadas com água destilada até pH constante, secas em estufa a 60°C até obtenção massa constante e acondicionadas em sacos plásticos a temperatura ambiente.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Foi realizada a caracterização do bioissorvente utilizando as técnicas fisissorção de N₂, picnometria a gás Hélio, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectrometria Raman (FT-Raman) e análise da carga residual superficial.

3.2.1. Área Superficial: Fisissorção de N₂

A obtenção da área superficial das escamas *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH foram obtidas pelo método de fisissorção de N₂ na

temperatura do nitrogênio líquido em ebulição (77 K). O modelo de BET (Brunauer-Emmet-Teller) não é o mais indicado para materiais microporosos, tais como a maioria dos carvões ativados, por não prever a condensação capilar, mas será calculado para fins de comparação. O modelo de Barret, Joynere, Halenda (BJH) é o mais aplicado na caracterização de materiais micro e mesoporosos (TEIXEIRA *et al.*, 2001). O modelo de Dubinin-Radushkevich (DR) fornece informações sobre a área superficial total e do volume dos microporos, para materiais microporosos (ALMEIDA NETO, 2011).

O equipamento *BET NOVA 1200e* da marca *Quantachrome* do LEA/FEQ/UNICAMP foi utilizado para a análise de fisissorção de N₂ e foi configurado com um tempo de equilíbrio de 30 segundos.

3.2.2. Densidade: Picnometria a gás Hélio

Neste tipo de análise, geralmente, utiliza-se o gás hélio (He) porque além do seu comportamento ideal, este gás, é inerte e penetra facilmente nos poros da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo a determinação do volume do sólido com mais precisão.

A análise foi realizada utilizando o equipamento *Accupyc 1330* da marca Micromeritics, à temperatura de 31°C com taxa de equilíbrio 0,0050 psig min⁻¹. O equipamento está localizado no Laboratório de Caracterização de Produtos e Processos (LCP) do Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química - Unicamp.

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As micrografias obtidas das escamas *in natura*, tratadas com HCl e NaOH antes e após a adsorção foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura (marca: LEO Electron Microscopy, modelo: LEO - 440i). Inicialmente as escamas foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador e fixadas em um porta-amostra por uma fita adesiva de carbono. O equipamento contém um sistema de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) (Oxford – 7060), o qual permite a identificação dos componentes químicos do biossorvente.

Para obtenção das micrografias utilizou-se tensão de aceleração igual a 20 kV e corrente do feixe igual a 100 pA e para obtenção dos espectros de fluorescência de raio X por dispersão de energia (EDS), foi utilizada a tensão de 20 kV com corrente de feixe de 600 pA.

As escamas de Tilápia (*O. Niloticus*) possuem duas faces distintas, uma face externa e rugosa (ou lamelada) e uma face interna e lisa. Para efeito de comparação as análises foram feitas em ambos os lados das escamas.

Tanto as micrografias quanto a análise química qualitativa foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração LRAC/FEQ/UNICAMP.

3.2.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho (FT-IR)

A técnica FT-IR é utilizada para identificar moléculas assimétricas presentes na estrutura do bioissorvente. Os espectros foram obtidos pela técnica de refletância difusa na faixa de 4000 a 550 cm^{-1} , número de acumulações de 64, com uma resolução de 4,0 cm^{-1} utilizando o módulo UATR (Universal sampling for simple Infra-Red spectroscopic analysis – Amostrador universal para análise no infravermelho) do equipamento de espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Perkin Elmer® Frontier) do Laboratório de Engenharia Química da UNIOESTE – Toledo - PR.

3.2.5. Espectroscopia Raman (FT-Raman)

Outra técnica que fornece informações sobre grupos funcionais presentes na superfície de adsorventes é a espectroscopia Raman, e se difere da técnica FT-IR por identificar a presença de moléculas simétricas na estrutura do bioissorvente. A técnica consiste em um feixe de luz monocromática que incide no material a ser analisado, que espalha uma fração do feixe em todas as direções. O espalhamento Raman resulta do mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas associadas com a absorção no infravermelho. Assim, a diferença entre um comprimento de onda entre a radiação visível incidente e a espalhada corresponde a comprimentos de onda na região do infravermelho-médio (SKOOG, 2009).

A obtenção dos espectros foi realizada pelo espectrômetro Raman com Transformada de Fourier (Thermo Scientific - Módulo NXR FT-Raman) do Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC/FEQ/UNICAMP). A medida foi feita sem uso de atenuador de radiação na faixa de 3700-200 cm^{-1} , resolução de 8 cm^{-1} e laser 1064 nm.

3.2.6. Carga Elétrica Superficial : Potencial Zeta

Um parâmetro de fundamental importância para monitorar reações de interface sólido-líquido é a densidade de carga eletrostática superficial, o qual determina o efeito do pH e a concentração de íons em uma solução eletrolítica. Quando se trata de sistemas de partículas sólidas em meio aquoso, a presença de cargas residuais superficiais positivas ou negativas, relaciona-se a fenômenos de interação como adsorção e dessorção dos sítios superficiais do material com espécies H^+ e OH^- , chamados de íons determinantes do potencial.

A análise do ponto de carga zero foi realizada no equipamento *SurPASS – Electrokinetic for solid samples* (Anton Paar®), localizado no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA/FEQ/UNICAMP). Foram colocados no cilindro de análise do equipamento cerca de 0,5 g de escamas que são “empacotadas” no centro deste cilindro, sendo assim submetida ao fluxo de solução de KCl (0,001 M) e analisada pelo equipamento. As análises foram feitas na faixa de pH 2 a pH 8, para as escamas *in natura*, tratada com ácido e tratada com base, utilizando para correção do pH em cada corrida soluções de HCl (0,005 M) e NaOH (0,005 M).

3.3. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE Cu (II)

3.3.1. Diagramas de especiação

Os diagramas de especiação de cobre em função do pH foram simulados usando os *software* livres Hydra e Medusa, desenvolvidos por Puigdomenech (2004). Este *software* utiliza o modelo de Debye e Hückel para o cálculo do coeficiente de atividade das espécies na solução, e foi baseado nos algoritmos desenvolvidos por Solgaswater (1979) e Haltafall (1967). O diagrama de

especificação foi determinado considerando as razões estequiométricas dos sais do metal utilizado. A concentração de cobre utilizada foi de 5 mEq L^{-1} (2,5 mM).

3.3.2. Solução sintética

Para a realização dos experimentos em sistema batelada foram preparadas soluções de cobre (dissolução em água milli-Q Plus®, Milipore, $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ a 25°C) a partir do sal nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$). O reagente apresenta grau analítico. O pH inicial da solução preparada foi ajustado com ácido clorídrico (0,1 M) e hidróxido de sódio (0,1 M) e comprovado por meio do pHmetro (mPa – 210 versão 7.0) e as concentrações iniciais de cobre em solução foram expressas em termos de mEq L^{-1} . A partir de solução padrão de cobre 1000 mg L^{-1} (da marca Merck), foram preparadas soluções para obtenção da curva de calibração no espectro de absorção atômica (Perkinelmer® AAnalyst 700). A solução padrão do íon Cu(II) foi diluída na faixa de 0,1 a 5 mg L^{-1} , faixa de concentração esta de detecção do equipamento.

3.4. TESTES PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

Testes de adsorção foram realizados em sistema batelada. Os ensaios foram realizados em frascos erlenmeyer de 125 mL, utilizando-se volume de solução de 50 mL, aos quais foram adicionados a massa de adsorvente necessária em cada experimento, e colocados em mesa agitadora orbital sob agitação e temperatura constantes, necessárias para cada experimento, durante um período de 12 h.

Foram avaliados os efeitos sobre o processo de adsorção dos seguintes parâmetros:

- pH inicial da solução: os pHs 1, 2, 3 e 4 foram testados. Os valores de pH foram ajustados com soluções de NaOH (0,01 M) e HCl (0,01 M);
- Temperatura: foram avaliadas as temperaturas de 20, 30 e 40°C ;
- Velocidade de agitação: foram avaliadas as velocidades de agitação de 80, 100 e 150 rpm;

- Pré-tratamentos: com HCl 0,1 M e NaOH 0,1 M.

3.5. TESTE CINÉTICO

A partir dos testes preliminares foram determinadas para as escamas *in natura* as melhores condições de pH inicial da solução sintética, temperatura de bioadsorção, velocidade de rotação. Também foi avaliado se os tratamentos com HCl e com NaOH modificam as propriedades adsorptivas das escamas.

A cinética de bioadsorção dos íons Cu (II) pela escama de tilápia foi realizada em erlenmeyer de 125 mL, contendo 50 mL da solução sintética em estudo e 200 mg de escamas. A concentração utilizada foi de 5,5 mEq L⁻¹, em temperatura controlada de 30 °C e pH 3, sob agitação constante em agitador orbital a 100 rpm. A concentração dos íons presentes na solução foi determinada utilizando-se espectrofotômetro de absorção atômica PerkinElmer® AAnalyst 700 (PEQ/UNIOESTE). Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Em seguida, a capacidade de sorção (q) foi determinada, conforme a Equação (3.1):

$$q(t) = \frac{V \cdot (C_0 - C_t)}{m_{ads}} \quad \text{Eq (3.1)}$$

Sendo q a quantidade de cobre adsorvido por massa de adsorvente (mg g⁻¹), V é o volume da solução (L), C_0 é a concentração inicial da solução (mEq L⁻¹), C é a concentração do adsorvato na solução após determinado tempo (mEq L⁻¹) e m_{ads} é a massa de adsorvente (g).

3.6. TESTE DE EQUILÍBRIO

Para realizar o estudo de equilíbrio da sorção dos íons Cu (II) pelas escamas de tilápia *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH foram realizadas as seguintes etapas. Em uma série de frascos erlenmeyer de 125 mL foram colocados em contato 50 a 1000 mg de biomassa, variando de 50 em 50 mg, com 50 mL de solução, na concentração de 5,5 mEq L⁻¹. Os frascos foram mantidos sob agitação constante em agitador orbital à 100 rpm, e temperatura controlada de 30°C. O tempo de duração dos ensaios de equilíbrio foi de 12

horas. Ao final, a fase líquida foi separada do biossorvente por meio de filtração em membrana de celulose (tamanho de poro 0,45 µm). A concentração de cobre na solução foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (Perkinelmer® AAnalyst 700 – PEQ, UNIOESTE), e a capacidade de sorção calculada por meio da Equação (3.1).

3.7. ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS EM SOLUÇÃO APÓS A ADSORÇÃO

A fim de avaliar se ocorre a liberação de componentes em solução durante o processo de adsorção, o que pode ser um indicativo de qual mecanismo atua na retenção dos íons Cu(II), foram realizados testes em batelada, semelhantes ao teste cinético, com solução de Cu (II) em contato com as escamas *in natura*. Após o tempo de 12 horas, tempo de equilíbrio, a solução foi filtrada em membrana (0,45 µm) e em seguida analisada em pHmetro (mPa – 210 versão 7.0) para determinar pH final da solução, em espectrofotômetro de absorção atômica (Perkinelmer® AAnalyst 700 – PEQ, UNIOESTE) para determinar a concentração de íons Cu(II) em solução, e por fim por espectroscopia por fluorescência de raios X com reflexão total (TXRF - Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy, S2 PICOFOX – Bruker®) para determinar a concentração de outros íons liberados para a solução, como Ca(II) e P(III) por exemplo.

Para o cálculo da concentração total inicial e final podemos utilizar a relação de neutralidade na fase líquida (Equação 3.2):

$$C_T^I = C_T^F \quad \text{Equação (3.2)}$$

Podemos definir a equação anterior como:

$$Cu_T^I + Ca_T^I = Cu_T^F + Ca_T^F \quad \text{Equação (3.3)}$$

E para utilizar os dados obtidos pelas leituras de concentração podemos definir como:

$$(Cu_{sol} - Cu_A) + (Ca_{sol} - Ca_A) = (Cu_{sol+esc} - Cu_{A+esc}) + (Ca_{sol+esc} - Ca_{A+esc})$$

Equação (3.4)

Sendo:

- C_T^I é a concentração total inicial na fase líquida;
- C_T^F é a concentração total final na fase líquida;
- Cu_T^I é a concentração inicial total de cobre na fase líquida;
- Cu_T^F é a concentração final total de cobre na fase líquida;
- Ca_T^I é a concentração inicial total de cálcio na fase líquida;
- Ca_T^F é a concentração final total de cálcio na fase líquida;
- Cu_{sol} é a concentração de cobre na solução;
- Cu_A é concentração de cobre na água;
- Ca_{sol} é concentração de cálcio na solução;
- Ca_A é concentração de cálcio na água;
- $Cu_{sol+esc}$ é a concentração de cobre no sistema solução-escama;
- Cu_{A+esc} é a concentração de cobre no sistema água-escama;
- $Ca_{sol+esc}$ é a concentração de cálcio no sistema solução-escama;
- Ca_{A+esc} é a concentração de cálcio no sistema água-escama.

Utilizando os dados de leitura das concentrações por meio da equação 3.4 será possível calcular as concentrações total final e total inicial, e dessa forma verificar se a igualdade definida pela equação 3.2 é comprovada.

Para verificar se há lixiviação ou precipitação de algum dos componentes será realizado experimento semelhante ao teste cinético, porém em escalar maior, com 500 mL de solução e 2,0 g de escama *in natura*.

4. RESULTADOS

4.1. TRATAMENTO QUÍMICO DAS ESCAMAS

Para determinar possíveis perdas, a massa das escamas de tilápia foi medida antes e após os tratamentos com ácido (HCl) e base (NaOH). Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados obtidos.

Tabela 4.1 - Massa de escamas pré e pós tratamento com HCl e NaOH.

	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Perda (%)
Escamas tratadas com HCl	50,05 ± 0,01	39,79 ± 0,01	20,5
Escamas tratadas com NaOH	50,30 ± 0,01	45,82 ± 0,01	8,9

As escamas são compósitos naturais, ou seja, possuem compostos orgânicos e inorgânicos entre seus constituintes. Segundo Sawa *et al.* (1996), ao entrar em contato com HCl é removida parte dos constituintes inorgânicos, ou minerais, da superfície das escamas e ao contato com NaOH ocorre a remoção de parte dos constituintes orgânicos. Tal afirmação é corroborada por Ikoma *et al.* (2003), que além de tratamento com ácido utilizou EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) para uma completa desmineralização de escamas de tilápia.

Baseado em diversos trabalhos (VILLANUEVA-ESPINOSA *et al.*, 2001; IKOMA *et al.*, 2003; NADEEM *et al.*, 2008; SANTOS, 2008; RIBEIRO, 2014) e pelos resultados encontrados podemos afirmar que a fração inorgânica é superior à fração orgânica nas escamas, explicando uma maior perda de massa no tratamento com HCl.

4.2. PICNOMETRIA A GÁS He

Para determinar a densidade das escamas *in natura* e as possíveis mudanças devido aos tratamentos com HCl e NaOH, foi realizada a análise de picnometria a gás He. A Tabela 4.2 mostra que densidade das escamas permanece praticamente a mesma, indicando que os tratamentos químicos não

modificaram esta característica das escamas. Os resultados indicam que houve lixiviação da fração orgânica da superfície para o tratamento com NaOH e da parte inorgânica no tratamento com HCl.

Tabela 4.2 - Densidade das escamas de tilápia *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH, obtidas pelo método da picnometria a gás He.

Escama	Densidade (g cm ⁻³)
<i>In natura</i>	1,8 ± 0,001
Tratada com HCl	1,8 ± 0,005
Tratada com NaOH	1,8 ± 0,002

De acordo com Wang e Chen (2009) modificações em biossorventes buscam mudanças em suas características originais para melhorar o processo de biossorção, como a formação de poros para aumento da área de contato com a solução. A formação de poros causaria uma diminuição da densidade das escamas, o que não foi constatado após os tratamentos químicos.

4.3. ÁREA SUPERFICIAL

Os resultados de caracterização da área superficial obtidos pela técnica da fisissorção de N₂, utilizando os métodos BET, BJH e DR para as escamas *in natura* e tratadas com ácido e base são mostrados na Tabela 4.3. A análise do gráfico da fisissorção de N₂ para as escamas (Figura 4.1) mostra histerese e também uma inflexão (ponto B) em todos os gráficos. Segundo Sing *et al.* (1982) a histerese verificada geralmente está associada a presença de poros (meso ou microporos com formato de fenda), e a inflexão indica o preenchimento dos poros e/ou início da formação de multicamada pelas moléculas de N₂.

Ainda segundo Sing *et al.* (1982), o tipo de isoterma obtida para as escamas, segundo nomenclatura do autor “Tipo II”, é geralmente observada para materiais não-porosos ou macroporosos.

Das análises realizadas foi constatada a presença de poros na superfície das escamas com diâmetro em torno de 20 Å, que segundo a IUPAC (1976) é um valor característico de materiais microporosos). Esses microporos são grandes o

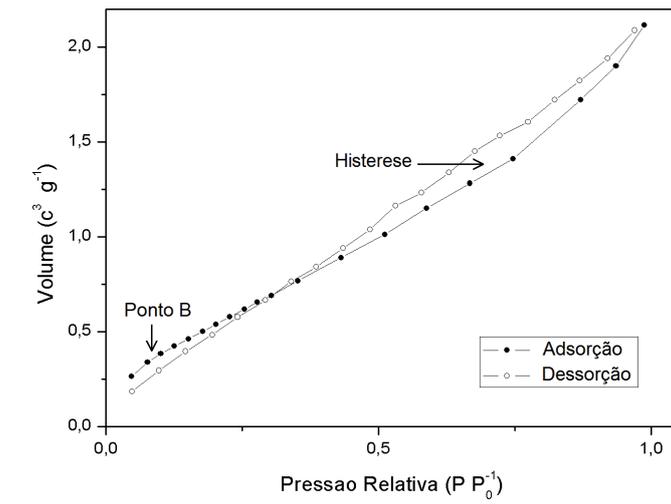
suficiente para que os íons Cu (II) (com diâmetro de 0,7 Å) possam entrar e interagir com a superfície interna do poro, entretanto, é provável que não haja alteração significativa na retenção dos íons devido ao pequeno volume dos poros, cerca de $0,003 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Além disso, um baixo volume de poros explicaria a semelhança da isoterma obtida das escamas com a isoterma característica de materiais não-porosos mencionada por Sing *et al.* (1982).

A área superficial média encontrada é de $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Nota-se que os tratamentos químicos não proporcionaram um aumento na área superficial das escamas, com o valor se mantendo praticamente os mesmos para as escamas *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH nos três métodos utilizados.

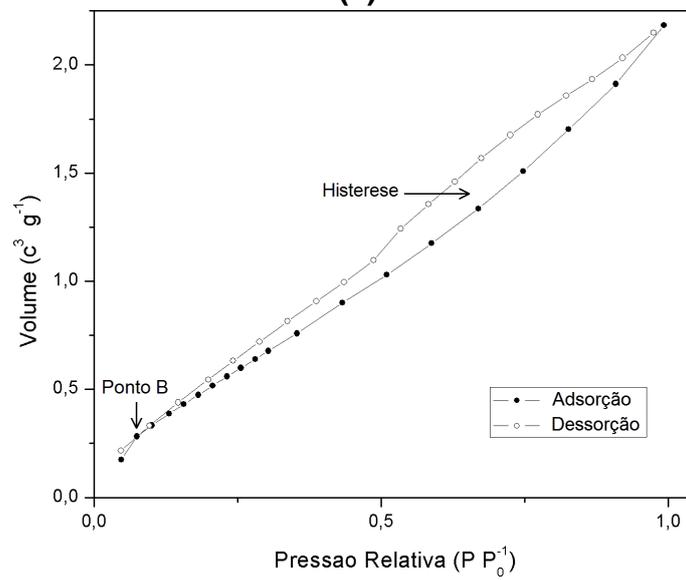
Tabela 4.3 - Área superficial das escamas de Tilápia *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH, obtidas pelo método BET, BJH e DR.

Método	Área ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)			Volume de poros 10^3 (cc g^{-1})			Tamanho de poro (Å)		
	<i>In natura</i>	HCl	NaOH	<i>In natura</i>	HCl	NaOH	<i>In natura</i>	HCl	NaOH
BET	2,6	2,6	2,6	----	----	----	----	----	----
BJH	2,0	2,0	1,9	3,2	3,0	3,1	20,6	20,8	20,8
DR	3,7	3,8	4,1	1,3	1,4	1,5	20,1	21,1	20,4

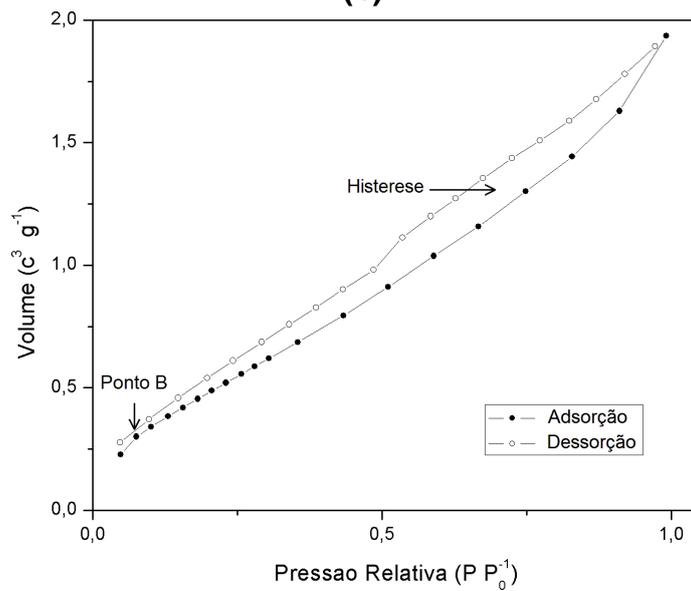
Analisando escamas de Tilápia (*O. niloticus*) pelo método BJH, Ribeiro (2014), verificou área superficial de $24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, oito vezes maior do que as mostradas na Tabela 4.3. Essa discrepância de valores pode ser resultado da trituração das escamas realizada pela pesquisadora. Sabendo que as escamas de Tilápia (*O. niloticus*) possuem estrutura com um baixo volume de poros, a única área de contato disponível é a superfície externa da mesma. Ao cortar as escamas, Ribeiro (2014), aumentou a superfície de contato.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1 - Isothermas de fisissorção de N_2 nas escamas de tilápia.

4.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) COM ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

4.4.1. Tratamento das escamas

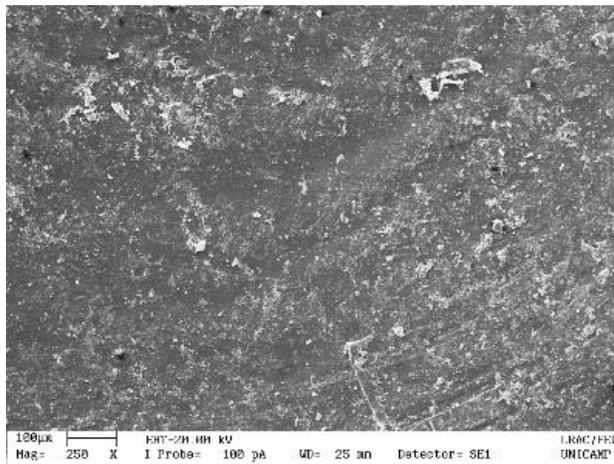
As Figuras 4.2 e 4.3 mostram as faces lisa e lamelada, respectivamente, das escamas de Tilápia (*O. niloticus*) *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH, com ampliação de 250 e 1000 vezes. A parte interna da escama *in natura*, face lisa, é mostrada na Figura 4.2 (a) e 4.2 (b) e mostra cristais aderidos à sua superfície. Esses cristais provavelmente são pequenos fragmentos da própria escama, e ainda segundo Mota *et al.* (2012), podem se tratar de cristais de hidroxiapatita.

Da Figura 4.3 (a) e 4.4 (b) observa-se também a presença destes cristais, além disso constata-se uma distribuição de linhas longitudinais. Tais linhas formam estruturas fibrilares relativamente bem orientadas ao longo da superfície das escamas, as lamelas. As lamelas são decorrência das múltiplas interações que ocorrem entre as várias partes da estrutura do colágeno (MOURA, 2011). De acordo com Liu *et al.* (2008) o processo de crescimento da escama se dá pela deposição de colágeno e outras substâncias, formando uma camada que quando calcificada forma um dos anéis de crescimento.

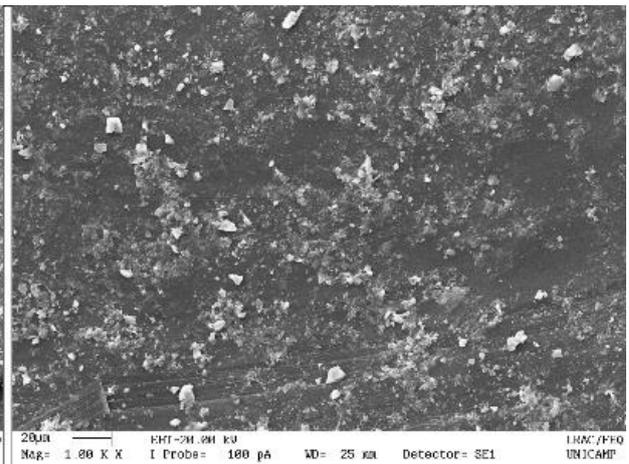
Das figuras 4.2 (c), 4.2 (d) percebe-se que há um número consideravelmente menor de cristais do que em relação à escama *in natura*. Isso também pode ser observado para a face lamelada (Figura 4.3 (c) e 4.3 (d)), na qual as lamelas parecem estar mais evidentes (nítidas) dos que aquelas das escamas *in natura*. De acordo com Villanueva-Espinosa (2001), o tratamento com HCl ataca a parte inorgânica da superfície da escama, removendo parte dos minerais, diminuindo a presença de cristais na superfície da escama.

Da Figura 4.2 (e) em 4.2 (f) podemos observar que a superfície da escama tratada com NaOH, visualmente, pouco se difere da escama *in natura*, mas podem ser notadas pequenas falhas (“buracos”) em sua superfície, na verdade, prováveis rugosidades causadas pela ruptura parcial das estruturas fibrilares da escama devido à ação do tratamento. A face lamelada da escama tratada com NaOH, Figura 4.3 (e) e 4.3 (f), possui poucos cristais em sua superfície e mostra

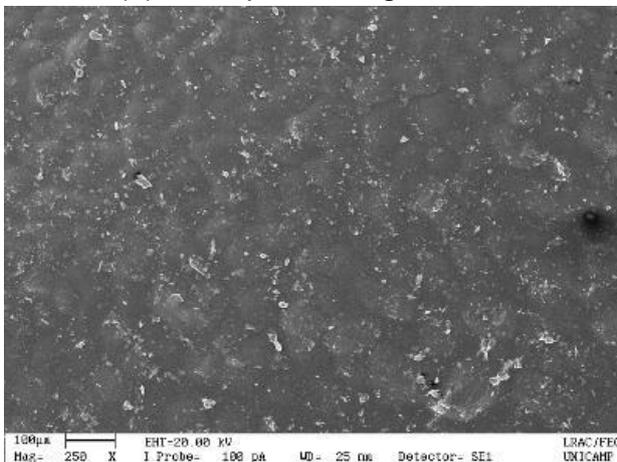
um aparente desgaste das lamelas com algumas falhas em sua camada superficial.



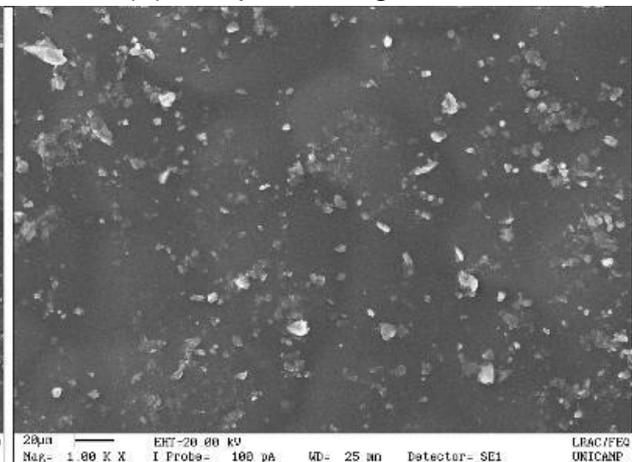
(a) 100 µm / Mag= 250 X



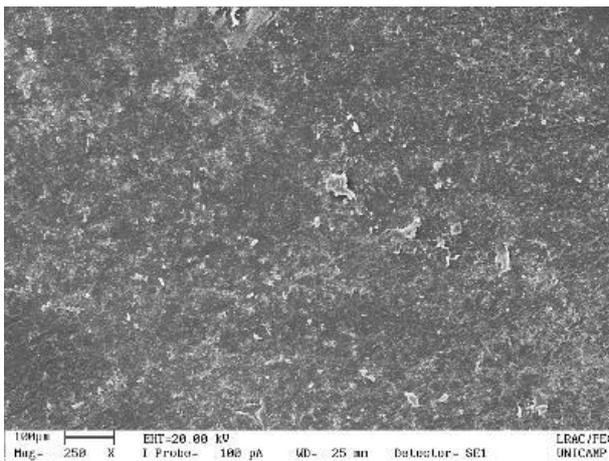
(b) 20 µm / Mag = 1.00 kX



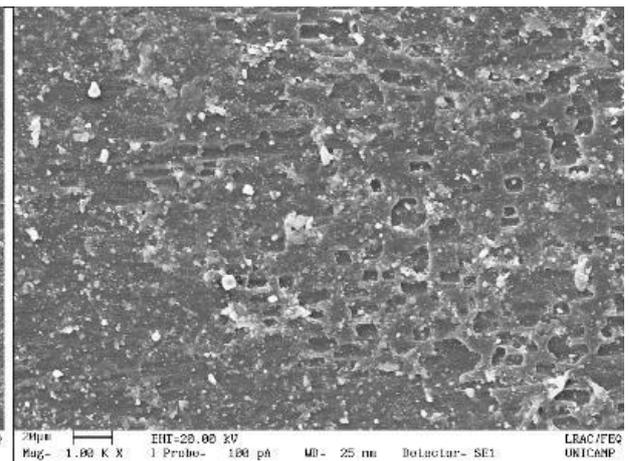
(c) 100 µm / Mag= 250 X



(d) 20 µm / Mag = 1.00 kX



(e) 100 µm / Mag= 250 X



(f) 20 µm / Mag = 1.00 kX

Figura 4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ampliação de 250 e 1000 vezes das faces lisas das escamas *in natura* (a e b), tratada com HCl (c e d) e tratada com NaOH (e e f).

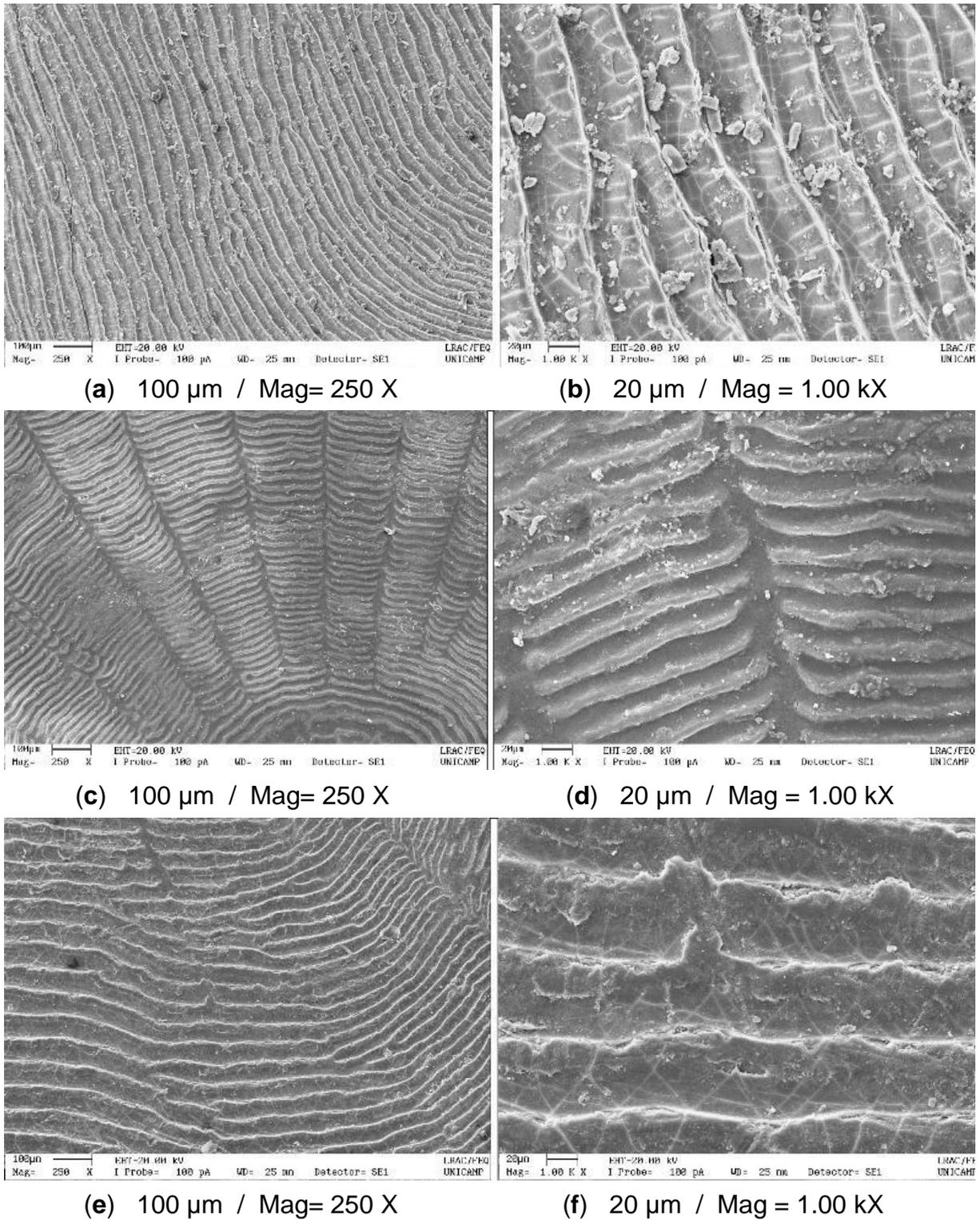


Figura 4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ampliação de 250 e 1000 vezes das faces lameladas das escamas *in natura* (a e b), tratada com HCl (c e d) e tratada com NaOH (e e f).

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são apresentadas os espectros de EDS das face lisa e lamelada, respectivamente, e na Tabela 4.4 são apresentados os dados semi-quantitativos da análise de energia dispersiva (EDS) das escamas *in natura*,

tratada com HCl e tratada com NaOH, dessa forma determinando os elementos químicos constituintes das escamas. Pode-se observar a presença significativa, nas escamas *in natura*, de C, O, P e Ca que se constituem em elementos da base das escamas, provenientes principalmente da estrutura do colágeno e hidroxiapatita. Há a presença Mg, metal presente e essencial para a maioria dos processos biológicos.

A relação Ca/P foi de 1,73 para face lisa e 1,70 para a face lamelada. Esta relação demonstra a presença de hidroxiapatita, que possui uma relação Ca/P de 1,67, na estrutura da escama de tilápia e corrobora com os resultados de Villanueva-Espinosa *et al.* (2001), Sankar *et al.* (2008), Pati *et al.* (2010) e Ribeiro (2014). Outros tipos de apatita com relação Ca/P mais próximas são o fosfato tetracálcico ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$) e o fosfato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{O}(\text{PO}_4)_2$), com relação Ca/P de 2,0 e 1,5 respectivamente.

A análise EDS da escama tratada com HCl mostrou a presença, para ambas as faces, de C, O, Ca e também de Cl, este último oriundo do tratamento realizado. Não foi constatada a presença de Mg (presente na escama *in natura*) em nenhuma das duas faces da escama tratada com ácido, enquanto o P foi encontrado na face lamelada apenas. O tratamento com HCl provoca a lixiviação do P e do Mg devido à quebra das ligações dos íons fosfato, presentes na estruturas das apatitas, e das ligações O - Mg e/ou OH - Mg, respectivamente. A presença de P apenas na face lamelada pode ser justificada devido a uma maior concentração de minerais, neste caso hidroxiapatita, nesta face e dessa forma a concentração de HCl utilizada não foi suficiente para a remoção de toda a fase inorgânica presente.

Para as escamas tratadas com NaOH, Figura 4.2 (e) e (f) e Figura 4.3 (e) e (f), o EDS da face lisa mostra C, O, Ca e Na, este último proveniente do tratamento realizado. Já a face lamelada, além de C, O, Ca e Na, ainda possui Mg e P em sua constituição, mostrando que o tratamento com NaOH ataca principalmente a parte orgânica da escama *in natura*, corroborando Villanueva-Espinosa *et al.* (2001), e também que não alterou significativamente sua constituição química. Pela análise dos espectros de EDS e da Tabela 4.4 nota-se que os tratamentos com HCl e NaOH modificaram a constituição química da face lisa das escamas, restando apenas os constituintes básicos (C, O e Ca) e o

elemento relativo ao tratamento aplicado (Cl ou Na) mudando assim também suas propriedades físico-químicas.

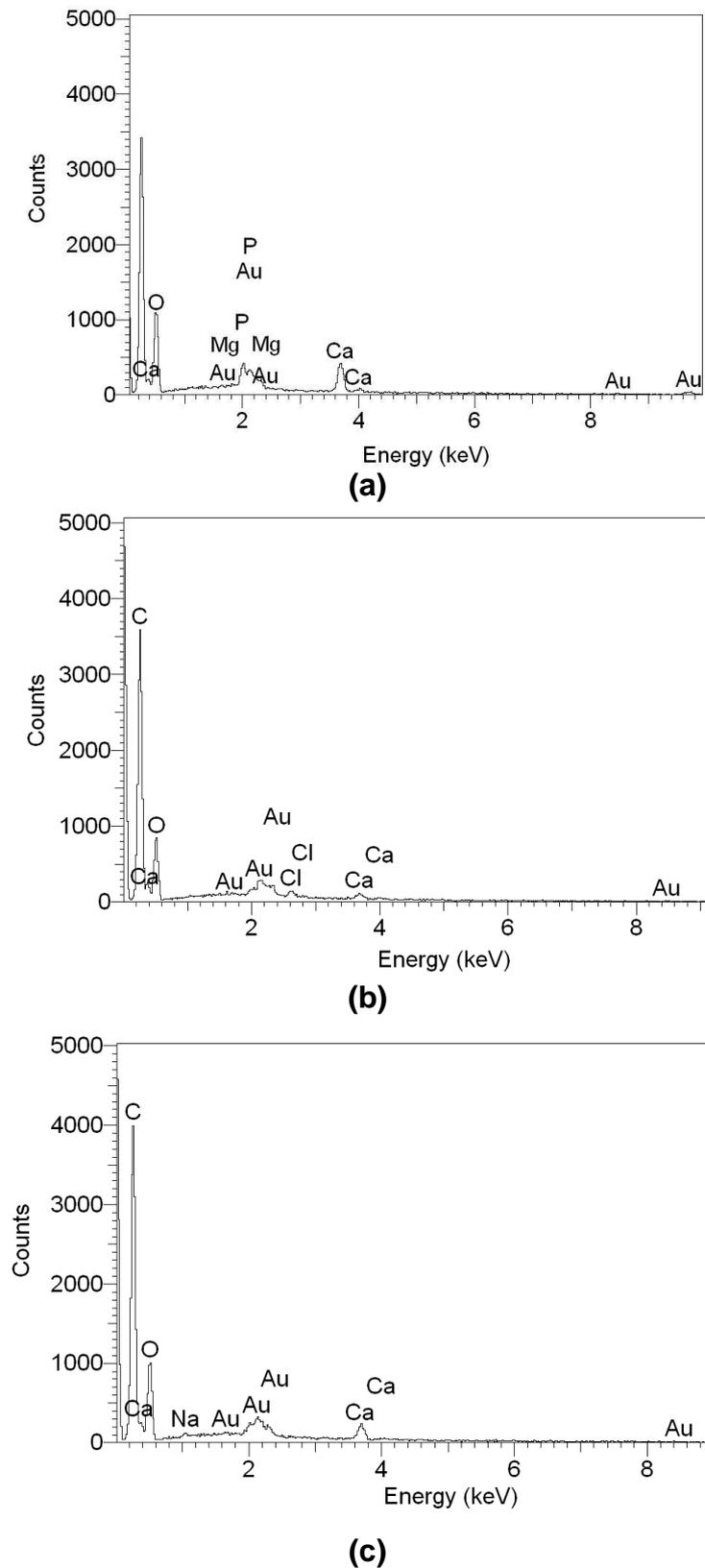
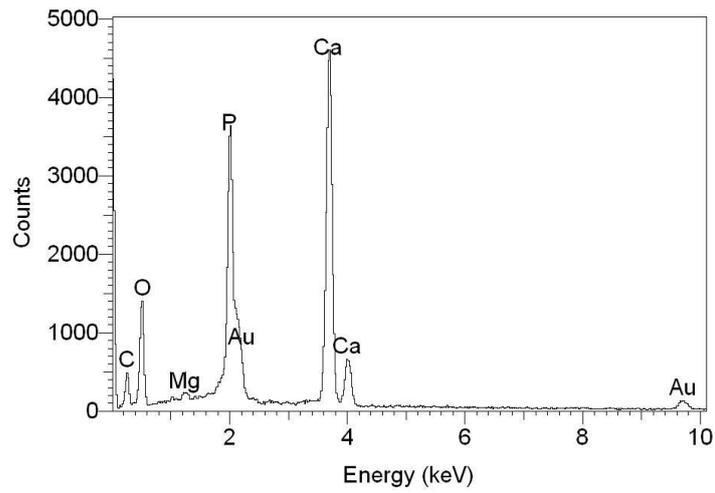
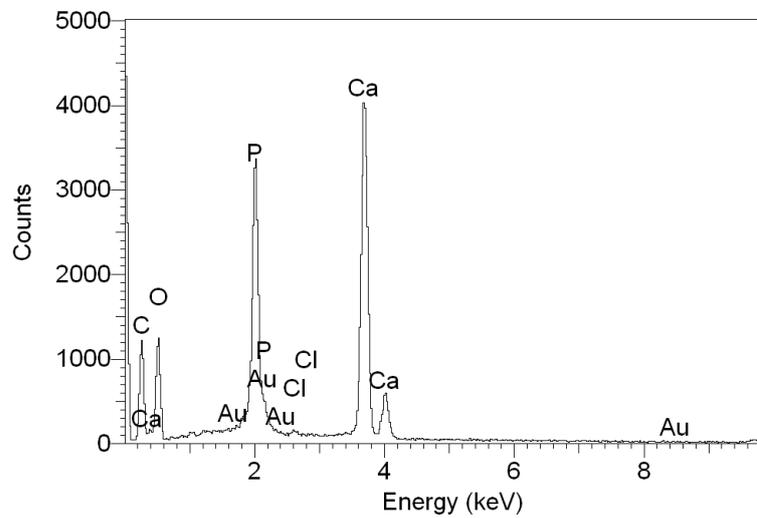


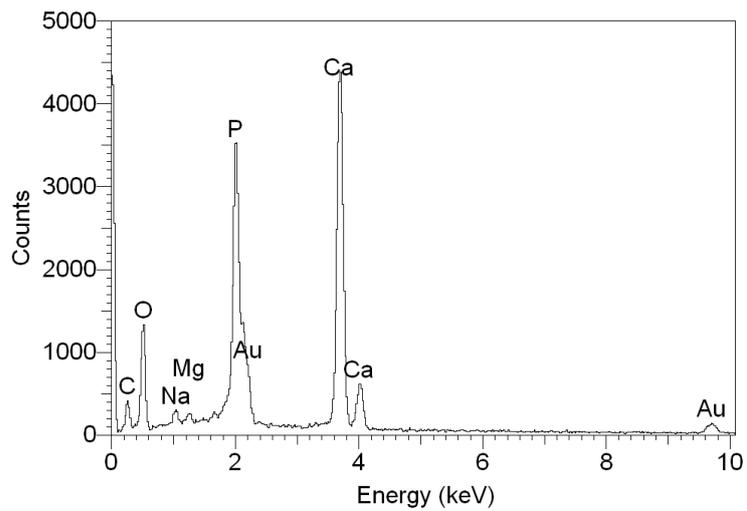
Figura 4.4 - Espectros do EDS para a face lisa das escamas *in natura* (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5 - Espectros do EDS para a face lamelada das escamas *in natura* (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c).

Tabela 4.4 - Análise qualitativa e semi-quantitativa das escamas *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH, faces lisa e lamelada, obtida pelo EDS.

Elemento	Face Lisa			Face Lamelada		
	<i>In natura</i>	Tratada com HCl	Tratada com NaOH	<i>In natura</i>	Tratada com HCl	Tratada com NaOH
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
C	55,11	60,42	57,85	20,06	27,98	19,85
O	38,10	38,32	40,24	40,98	38,80	41,24
P	1,74	-	-	14,26	11,07	13,23
Ca	3,02	0,64	1,54	24,29	21,93	24,14
Mg	2,03	-	-	0,40	-	0,48
Cl	-	0,62	-	-	0,22	-
Na	-	-	0,38	-	-	1,06

A face lamelada manteve a maioria de seus constituintes, tanto para as escamas com tratamento com HCl como para as tratadas com NaOH, porém não podemos dizer que suas características físico-químicas se alteraram sem outras técnicas de análise, como FT-IR e FT-Raman, para determinar os grupos funcionais presentes. Houve lixiviação do P e do Mg da face lisa para ambos os tratamentos devido a baixa concentração (cerca de 2%) destes componentes.

Essa diferença na constituição e composição de cada face das escamas é corroborada por Meunier (1984), Ikoma (2003), Santos (2008), Moura (2011), entre outros.

4.4.2. Escamas adsorvidas com Cu (II)

As Figuras 4.6 e 4.7 mostram as faces lisa e lamelada, respectivamente, das escamas de tilápia *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH adsorvidas com íons Cu (II) em pH 3, com ampliação de 250 e 1000 vezes. As características físicas das escamas não foram alteradas após a adsorção dos

íons Cu (II), para ambas as faces, porém nota-se ausência dos cristais, anteriormente presentes, na face lisa das escamas *in natura* (Figura 4.6 (a) e (b)).

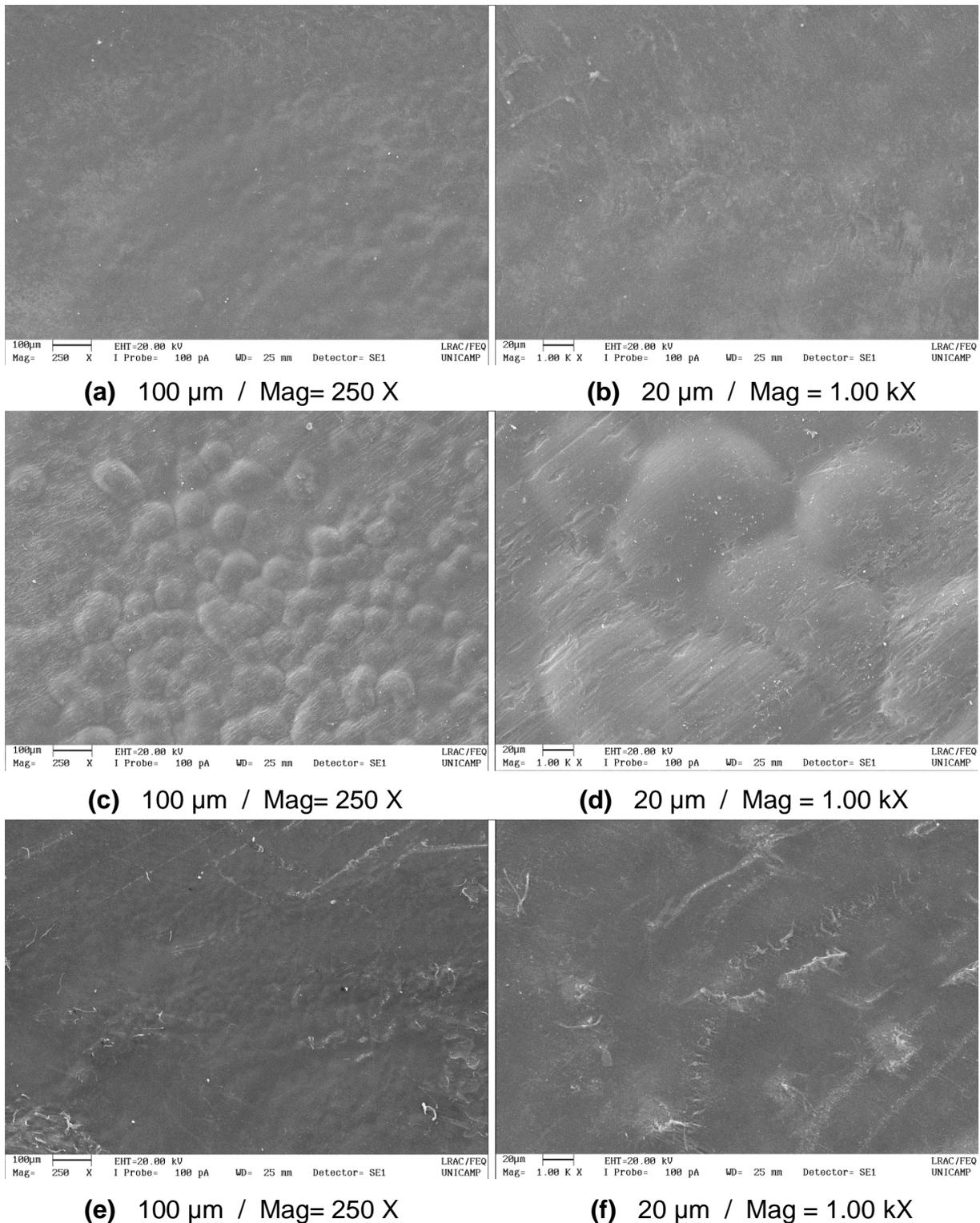


Figura 4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ampliação de 250 e 1000 vezes das faces lisas das escamas *in natura* (a e b), tratada com HCl (c e d) e tratada com NaOH (e e f).

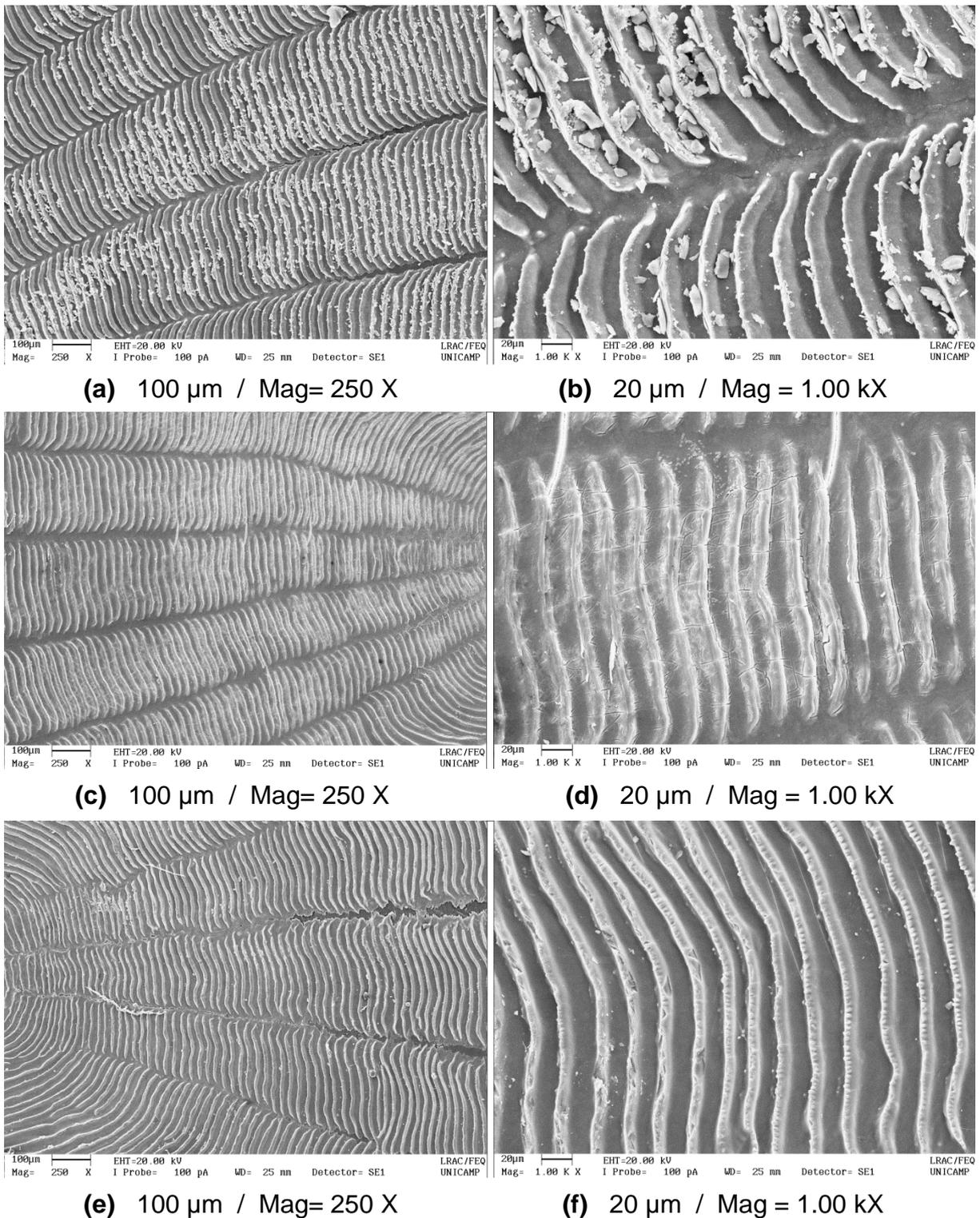


Figura 4.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ampliação de 250 e 1000 vezes das faces lameladas das escamas *in natura* (a e b), tratada com HCl (c e d) e tratada com NaOH (e e f).

A Tabela 4.5 mostra a quantidade de cobre removida pelas escamas *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH. Os resultados mostram que os tratamentos realizados diminuíram a capacidade de remoção dos íons Cu (II) de

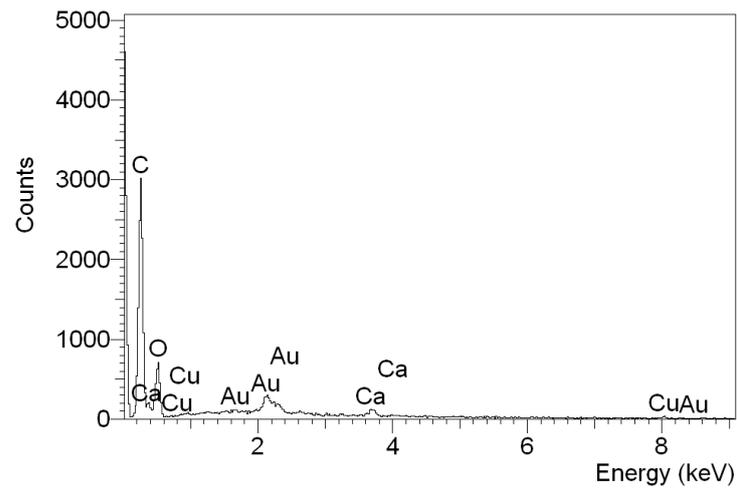
48,8 % com as escamas *in natura* para 25,7 e 21,8 % com as escamas tratadas com HCl e tratadas com NaOH, respectivamente. Villanueva-Espinosa *et al.* (2001) relataram o mesmo fato, e os resultados de Nadeem *et al.* (2008), que trataram escamas do peixe *Labeo rohita* com diversos tipos de ácido e bases, mostram que em geral não houve aumento significativo na capacidade de sorção, e em alguns tratamentos houve diminuição na remoção de íons Pb (II).

Tabela 4.5 - Porcentagem de remoção de íons Cu (II) das escamas *in natura* e após os tratamento com HCl e NaOH.

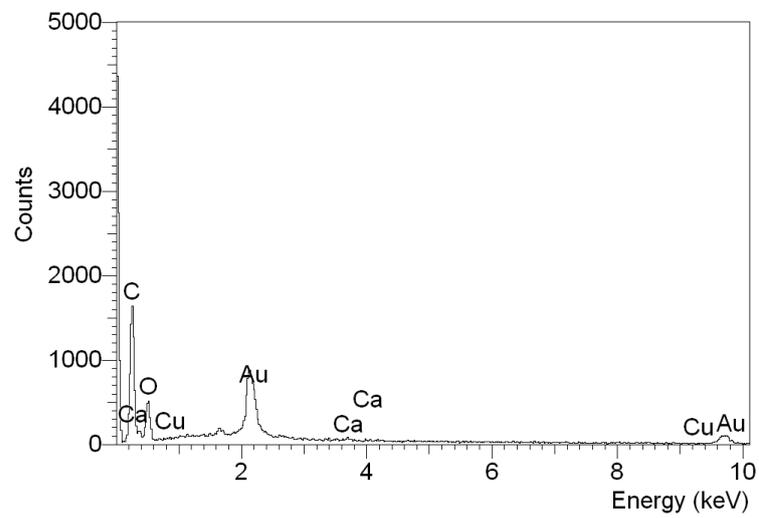
Escamas	% Remoção
<i>In natura</i>	48,8
Tratada com HCl	25,7
Tratada com NaOH	21,8

A análise do EDS das faces lisa e lamelada das escamas adsorvidas com íons Cu (II), Figuras 4.8 e 4.9, e dos dados do EDS, Tabela 4.6 mostram que houve retenção de íons Cu (II) nas escamas *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH. Apenas a face lisa da escama tratada com NaOH não mostra íons Cu (II) em sua superfície.

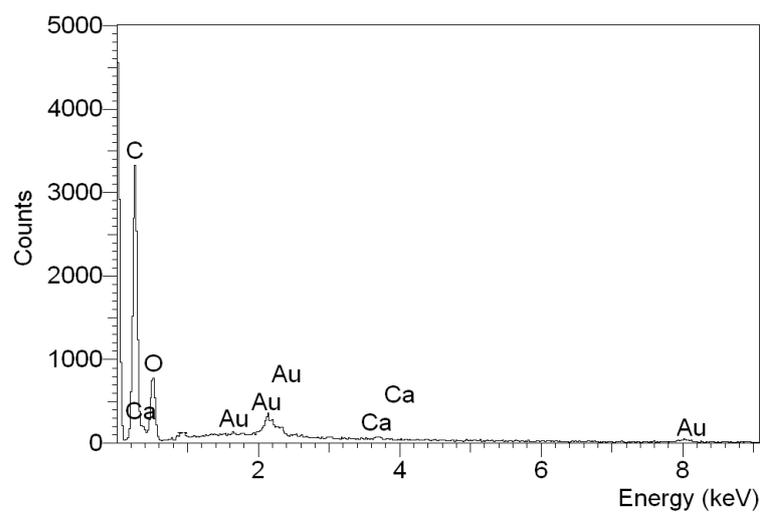
Da Tabela 4.6, sendo o EDS uma análise semi-quantitativa, fica evidente que a face lamelada adsorve mais íons do que a face lisa das escamas. A porcentagem de cobre em ambas as faces das escamas é maior nas escamas *in natura* (10,8%), seguida pelas tratadas com HCl (8,3%) e depois pelas tratadas com NaOH (4,6%). Essa mesma ordem decrescente pode ser verificada para a porcentagem de remoção dos íons Cu (II), apresentada na Tabela 4.5, das escamas *in natura* (48,8%), seguida pelas tratadas com HCl (25,7%) e depois pelas tratadas com NaOH (21,6%).



(a)

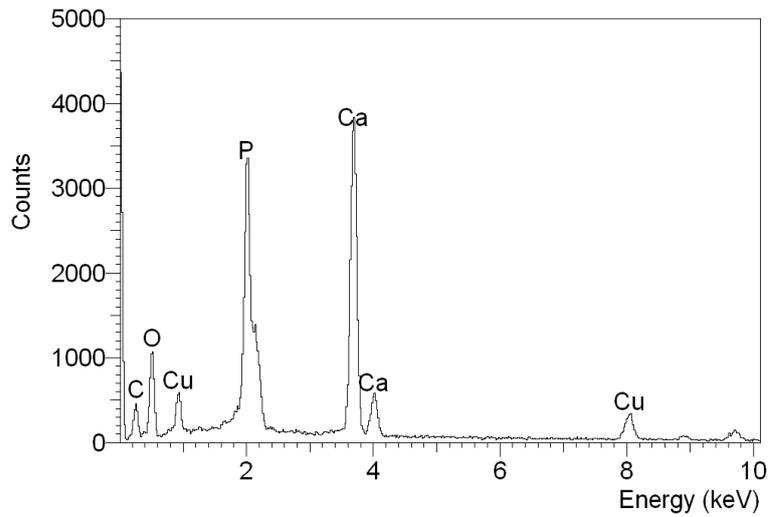


(b)

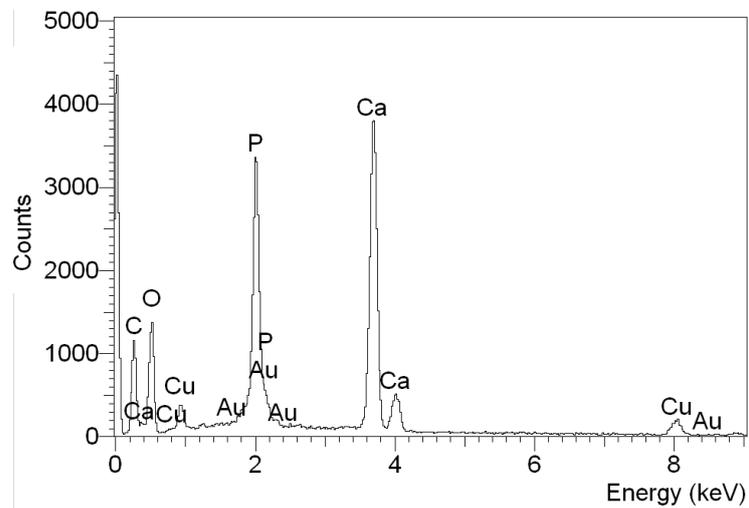


(c)

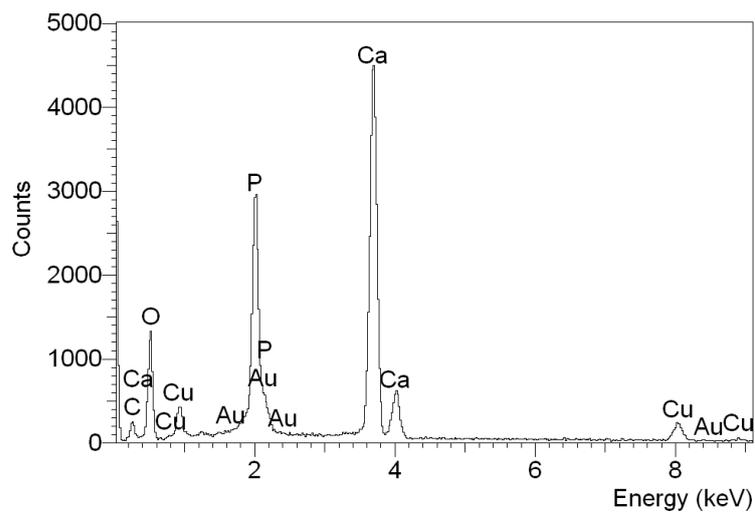
Figura 4.8 - Espectros do EDS para a face lisa das escamas *in natura* (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c) adsorvidas com Cu (II).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9 - Espectros do EDS para a face lamelada das escamas *in natura* (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c) adsorvidas com Cu (II).

Tabela 4.6 - Análise qualitativa e semi-quantitativa das escamas *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH adsorvidas com íons Cu (II), faces lisa e lamelada, obtidas pelo EDS.

Elemento	Face Lisa			Face Lamelada		
	<i>In natura</i>	Tratada com HCl	Tratada com NaOH	<i>In natura</i>	Tratada com HCl	Tratada com NaOH
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
C	60,01	56,83	59,93	14,47	23,87	10,48
O	38,08	41,31	39,73	39,07	38,86	45,45
P	-	-	-	11,66	10,74	11,84
Ca	0,95	0,23	0,34	24,99	19,88	27,63
Mg	-	-	-	-	-	-
Cu	0,96	1,63	-	9,81	6,65	4,60
Cl	-	-	-	-	-	-
Na	-	-	-	-	-	-

Analisando as Tabelas 4.4 e 4.6 verificou-se que os elementos relativos aos tratamentos, Cl e Na, foram removidos da superfície das escamas. Os elementos P e Mg não aparecem na análise da face lisa da escama *in natura*. Na face lamelada das escamas *in natura* e tratada com NaOH houve a remoção do Mg, provavelmente substituídos por troca iônica com o Cu (II). O P removido da face lisa da escama *in natura*, se deve provavelmente à quebra da molécula de hidroxiapatita, liberando o íons Ca (II), $(\text{PO}_4)^{-3}$ e OH^- na solução.

A face lamelada mostra maior porcentagem de íons Cu(II) retidos, provavelmente pelo fato dos grupos constituintes dessa face apresentarem uma maior interação com os íons em solução.

Na Figura 4.10 é apresentado um dos recursos da análise EDS para a identificação dos íons adsorvidos na superfície das escamas. Essa técnica é utilizada para avaliar se a retenção de íons, no caso íons Cu(II), ocorre de maneira uniforme ou se concentra em regiões específicas da superfície do bioissorvente.

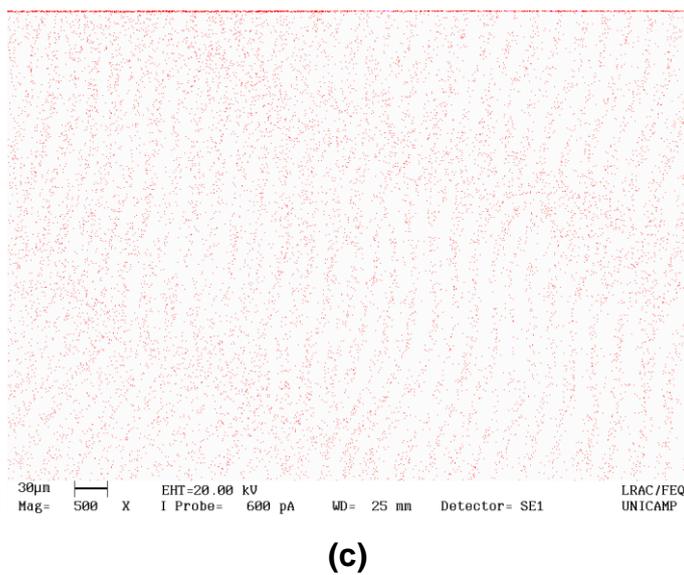
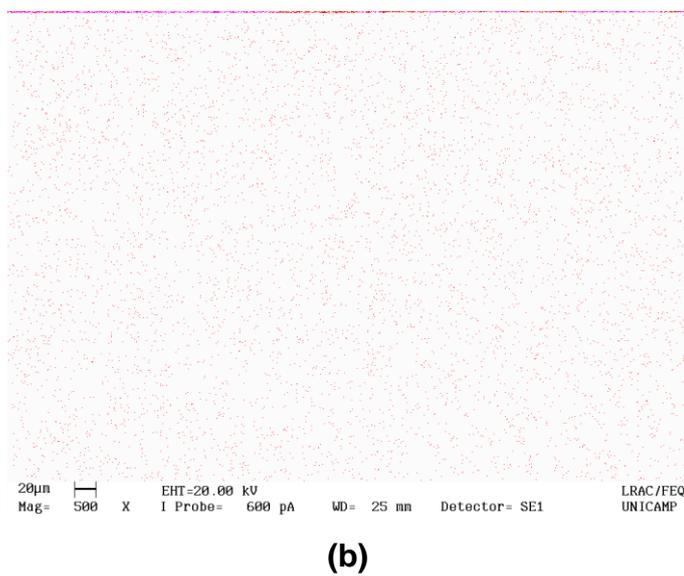
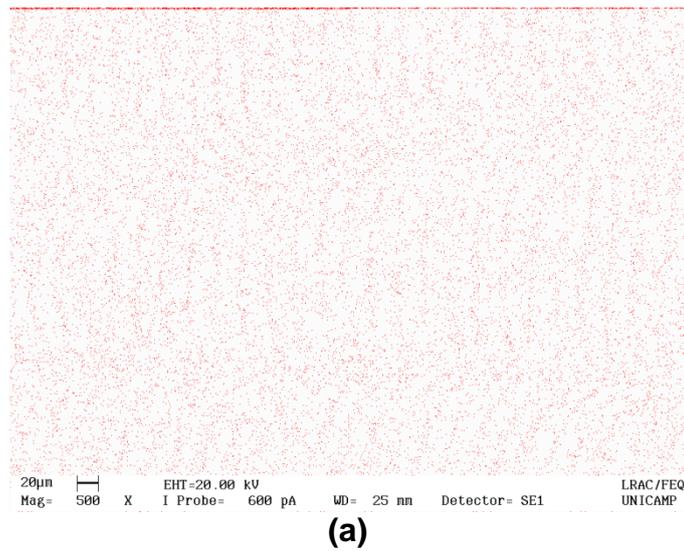


Figura 4.10 – Identificação dos íons Cu(II) , pela técnica EDS com ampliação de 500 vezes, presentes superfícies das escamas *in natura* (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c).

Da Figura 4.10 podemos notar que os íons Cu (II) estão distribuídos por toda área analisada, mostrando que a retenção destes íons é resultado de interações com diversos grupos funcionais presentes na superfície das escamas. Tal afirmação pode ser comprovada por meio da análise dos resultados das técnicas FT-IR e FT-Raman, apresentadas a seguir.

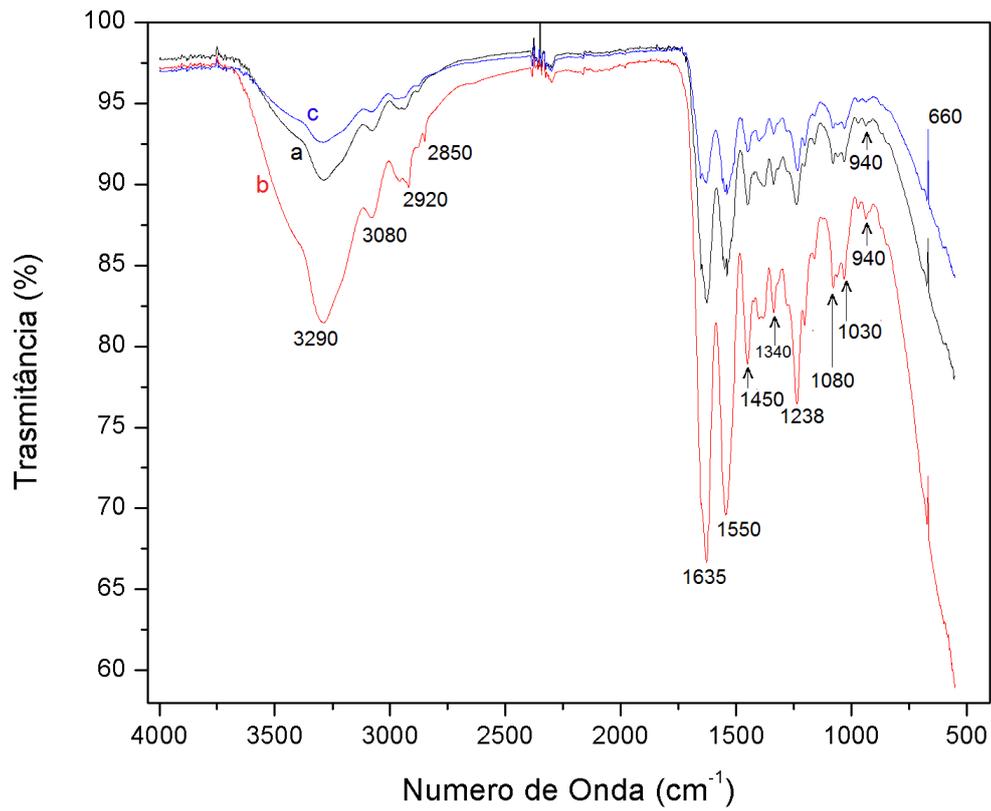
4.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FT-IR)

A Figura 4.11 mostra os espectros do infravermelho das escamas *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH das faces lisa e lamelada, possibilitando a análise dos principais grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente antes e após os tratamentos químicos. Constata-se que os principais grupos funcionais presentes na superfície das escamas são amida, carboxila, fosfato, e carbonila.

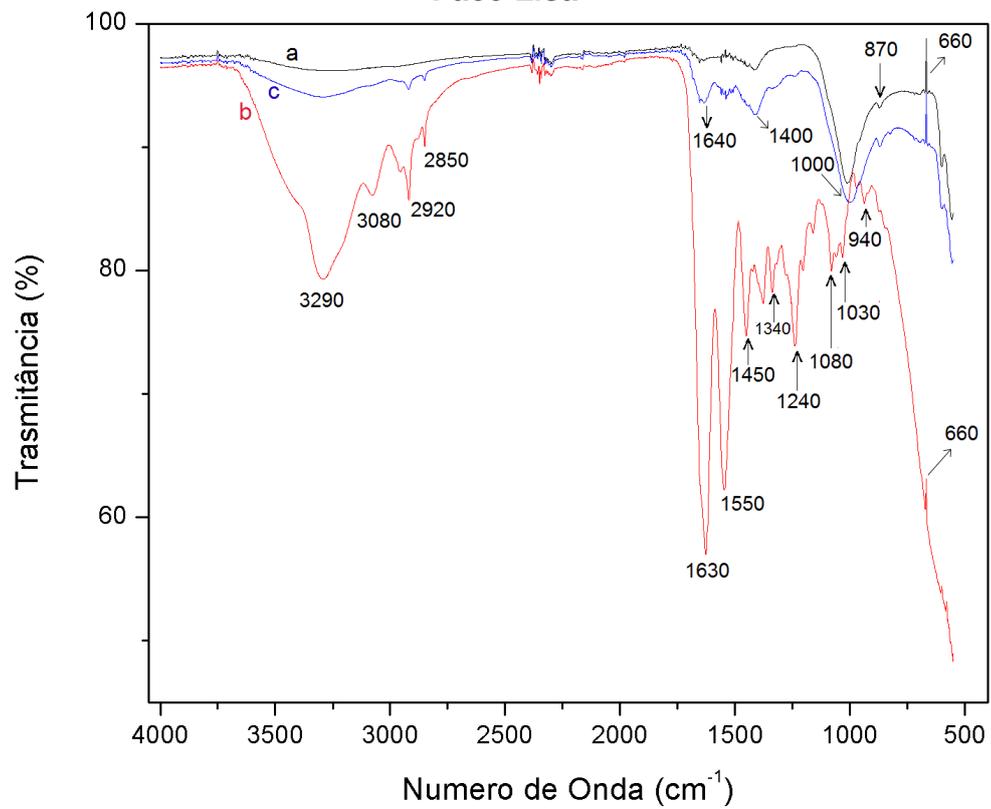
Dos espectros no infravermelho das escamas é possível observar diferentes indícios da presença de grupos fosfato, em 660 e 940 cm^{-1} relativos ao estiramento assimétrico e em 1000, 1030 e 1080 cm^{-1} correspondentes vibrações deste grupo que está presente na estrutura da hidroxiapatita (SANTOS, 2008; TROMMER *et al.*, 2009; WAN *et al.*, 2009; FANG *et al.*, 2014). Além disso na face lamelada das escamas *in natura* e tratada com NaOH, temos em 870 cm^{-1} bandas referentes ao estiramento de grupos P-OH também presentes na estrutura da hidroxiapatita (VIEIRA *et al.*, 2014).

Em 1340 cm^{-1} ocorre a banda relativa à deformação assimétrica angular do grupo CH_3 , referente a estrutura física da escama e também parte constituinte das moléculas do grupo amida. As bandas em 1400 e 1450 cm^{-1} correspondem à ligação C-O dos grupos carbonatos incorporados na estrutura da hidroxiapatita (SANTOS, 2008; FANG *et al.*, 2014).

As bandas observadas em 1550 e 1635 cm^{-1} , são atribuídos aos estiramentos dos grupos N-H da amida II e C=O da amida I, respectivamente (NADEEM *et al.*, 2008; CORTES, 2010), grupos orgânicos que estão presentes na estrutura do colágeno. A banda em 1238 cm^{-1} é atribuída à amida III, também presente na estrutura do colágeno, e surge devido às vibrações de estiramentos angular e axial dos grupos C-N e N-H, respectivamente (WANG *et al.*, 2008, CORTES, 2010).



Face Lisa



Face Lamelada

Figura 4.11 - Espectros do infravermelho nas face lisa e lamelada das escamas *in natura* (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c).

As bandas em 2920 e 2850 cm^{-1} indicam vibrações de estiramento das ligações C-H de grupos alquil, e também possíveis vibrações dos grupos P-OH. Uma larga banda entre 3000-3600 cm^{-1} , com intensidade máxima em 3290 cm^{-1} , mais evidenciada em ambas as faces nas escamas tratadas com HCl, é atribuída às vibrações dos estiramentos dos grupos OH, provenientes em partes à da estrutura da escama, mas principalmente a moléculas de água adsorvidas no material.

Tomando como base as escamas *in natura*, vemos que as duas faces das escamas de tilápia são diferentes física e quimicamente, como comprovaram as análises no MEV com EDS e agora a análise no infravermelho. A face lisa mostra maior quantidade de grupos orgânicos, principalmente constituintes do colágeno, em sua superfície e a face lamelada se mostra maior quantidade de grupos inorgânicos, principalmente hidroxiapatita e seus constituintes. Os tratamentos com HCl e NaOH causaram mudanças nos grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente, sendo que o tratamento ácido foi o que provocou maiores mudanças.

Nos espectros das escamas tratadas com NaOH é possível notar na face lisa que houve uma atenuação dos picos em todo o espectro, porém nenhuma mudança significativa na distribuição dos grupos funcionais da superfície. Na face lamelada também não ocorre nenhuma mudança significativa na distribuição dos grupos funcionais, entretanto, nota-se uma intensificação das bandas devido a possível remoção de parte dos constituintes orgânicos pelo tratamento com NaOH, evidenciando os picos em 1000 e 870 cm^{-1} , correspondentes aos grupos fosfatos da estrutura da hidroxiapatita. Os resultados obtidos após o tratamento das escamas corroboram com Nadeem *et al.* (2008), que após tratamento alcalino de escamas do peixe não identificaram diferenças significativas nas análises no infravermelho.

Para as escamas tratadas com HCl podemos perceber que para ambas as faces os espectros são os mesmos. Isso indica que o tratamento com o ácido, que remove parte dos constituintes inorgânicos, faz com que a configuração dos grupos funcionais na superfície de ambas as faces seja a mesma. Ter a superfície do biossorvente uniforme, do ponto de vista químico, pode ser um fator importante no processo de adsorção pelo fato de possibilitar os mesmos tipos de interação em toda a área de contato com os íons em solução. O pré-tratamento com HCl

resultou na degeneração da maioria dos grupos funcionais presentes na superfície da face lamelada das escamas de tilápia, corroborando com resultados obtidos por Nadeem *et al.* (2008) e Kongsri *et al.* (2013).

Dos espectros no infravermelho das escamas *in natura* e tratadas quimicamente é possível notar houveram mudanças na superfície do bioissorvente em ambas as faces, como já havia sido constatado na análise do MEV com EDS. Na face lisa o tratamento com NaOH não modificou consideravelmente o espectro, e já no tratamento com HCl houve acentuação de todas as bandas, possivelmente devido a remoção de parte dos constituintes inorgânicos e assim evidenciando a parte orgânica (principalmente constituintes do colágeno) das escamas.

A análise dos espectros no infravermelho foi feita nas escamas após a adsorção com íons Cu (II) a fim de determinar quais grupos funcionais participam efetivamente do processo de remoção desses íons. Os espectros da escama *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH antes e após adsorção são mostrados na Figura 4.12, Figura 4.13 e Figura 4.14. Analisando os espectros da escama *in natura* adsorvida é possível notar que uma grande mudança nos espectros em 1000 cm^{-1} na face lisa e em 1000 e 870 cm^{-1} na face lamelada, sendo uma forte evidência de que os grupos fosfato participam do processo de retenção dos íons Cu(II). Na face lamelada ocorre uma atenuação da banda entre 1640 e 1400 cm^{-1} indicando que os grupo amida e carbonatos também atuam na retenção dos íons Cu(II). Nos espectros no infravermelho das escamas tratadas com NaOH após adsorção não são percebidas modificações nos grupos funcionais, apenas aumento na intensidade dos picos para ambas as faces. Os picos em 1640 , 1420 e 1000 cm^{-1} correspondentes aos grupos amino e carbonatos mostraram uma maior intensidade, o que sugere envolvimento destes grupos na bioissorção dos íons Cu (II). O espectro das escamas tratadas com HCl após o processo de bioissorção mostra na face lisa uma mudança nas bandas entre 1080 e 1030 cm^{-1} mostrando influência dos grupos fosfato no processo de retenção dos íons Cu (II). Na face lamelada ocorre uma clara diminuição do espectro da banda entre 3600 e 2800 cm^{-1} e também da banda entre 1630 e 1230 cm^{-1} . É possível notar atenuação e deslocamento das bandas de 1080 e 1030 cm^{-1} para 1040 e 980 cm^{-1} , indicando mudanças na configuração da estrutura da hidroxiapatita, possivelmente pela incorporação dos íons Cu(II).

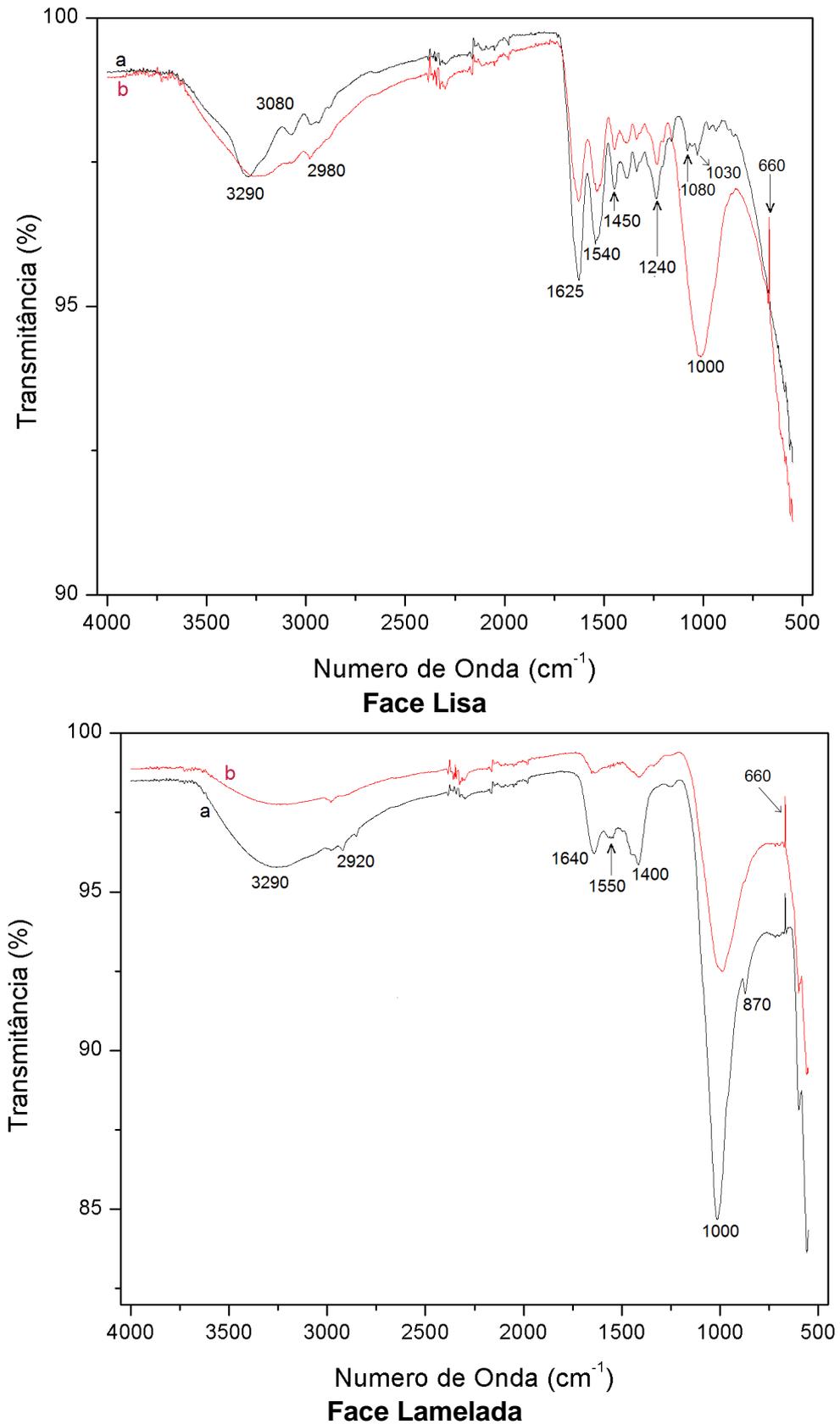
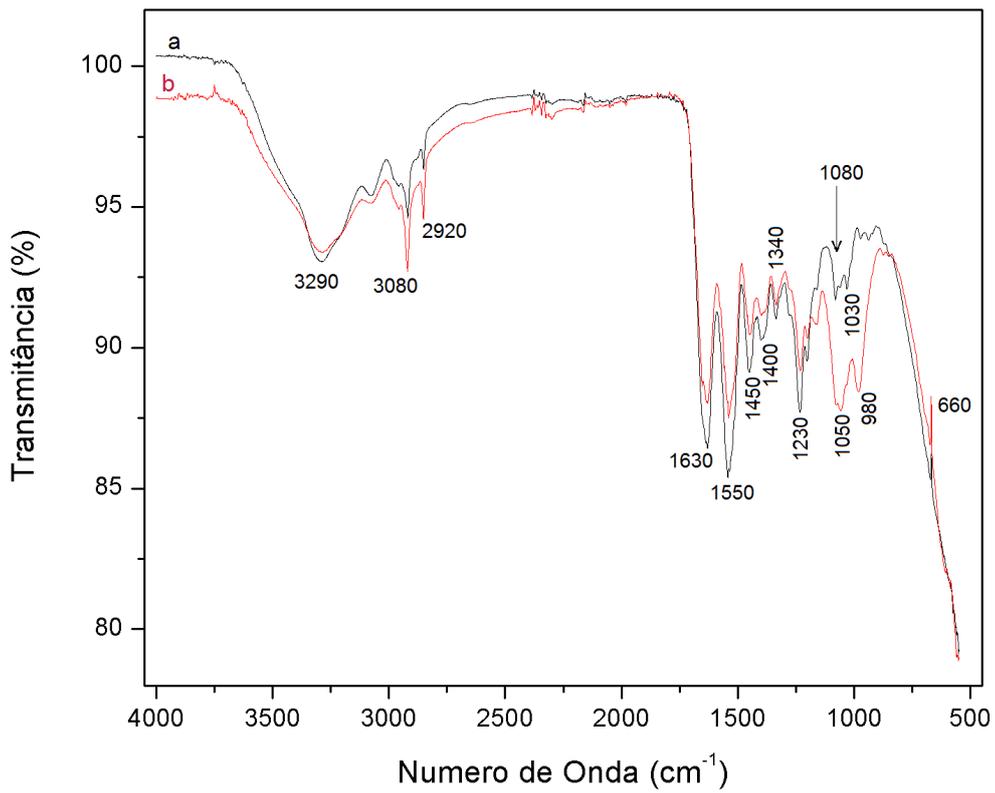
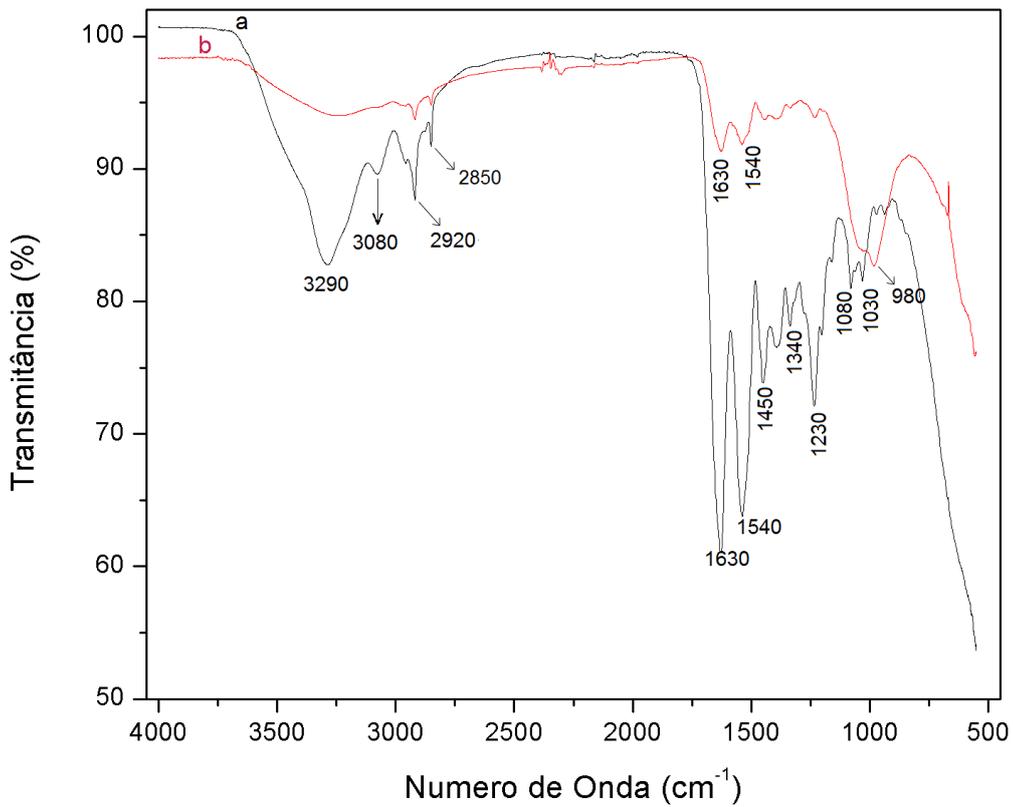


Figura 4.12 - Espectros do infravermelho para as faces lisa e lamelada das escamas *in natura* (a) e *in natura* adsorvida com íons Cu (II) (b).

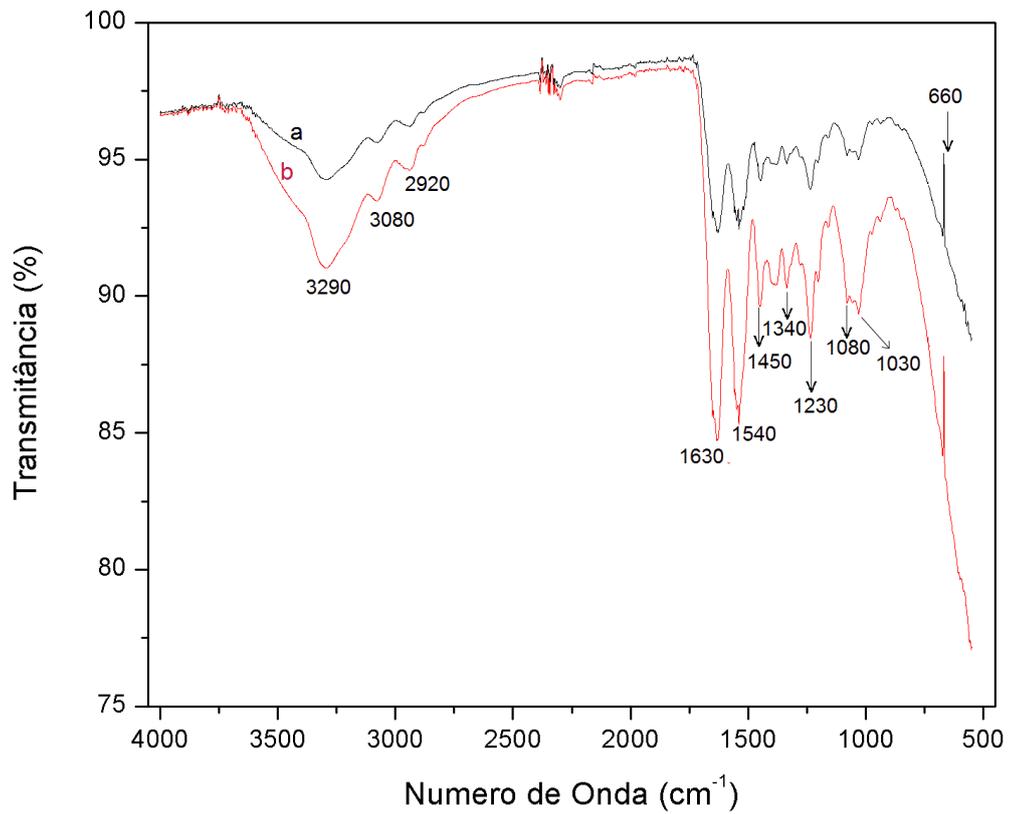


Face Lisa

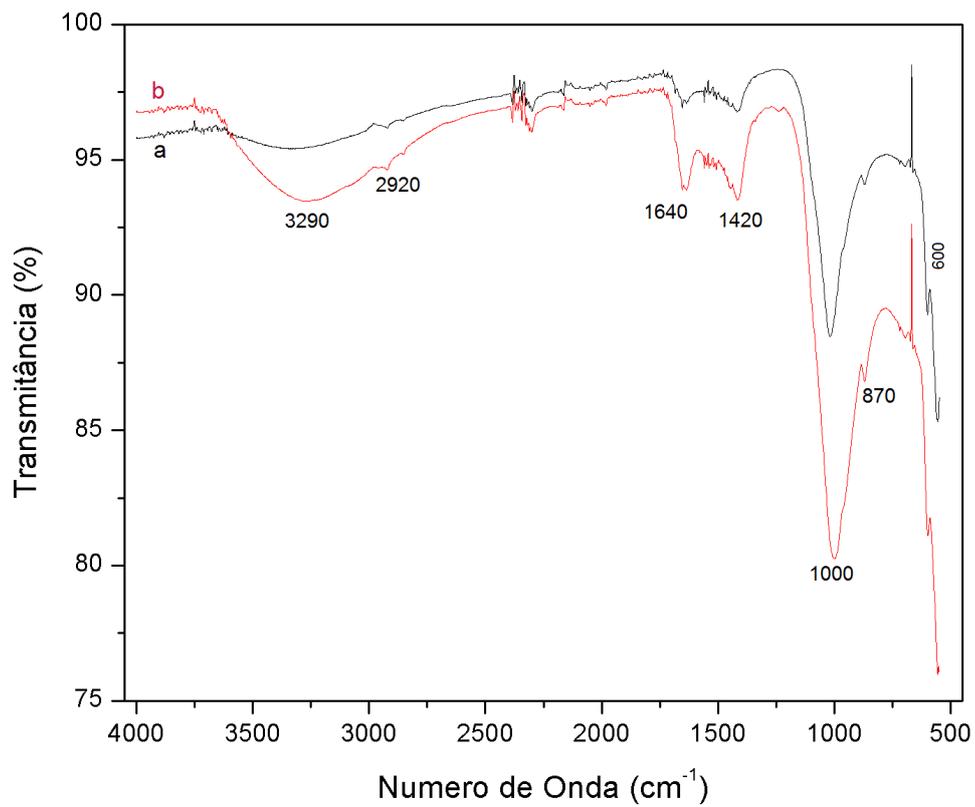


Face Lamelada

Figura 4.13 - Espectros do infravermelho para as faces lisa e lamelada da escama tratada com HCl (a) e tratada com HCl adsorvida com íons Cu (II) (b).



Face Lisa



Face Lamelada

Figura 4.14 - Espectros do infravermelho para as faces lisa e lamelada da escama tratada com NaOH (a) e tratada com NaOH adsorvida com íons Cu (II) (b).

Segundo Mavropoulos (1999) a hidroxiapatita permite substituições catiônica e aniônica isomorfas com grande facilidade, onde o Ca (II) pode ser substituído por alguns cátions de metais tais como Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Sr(II), Co(II), Fe(II), etc.

4.6. ESPECTROSCOPIA RAMAN – FT- RAMAN

A análise por espectroscopia Raman é muito eficiente na determinação e distinção de grupamentos químicos presentes na superfície dos materiais, fornecendo espectros diferentes em diferentes regiões da amostra, porém a interpretação de seus espectros nem sempre é tão simples, devido à ocorrência de bandas largas e sobreposições (MOTA, *et al.*, 2012). Além disso, matérias de origem biológica apresentam heterogeneidade morfológica, dificultando ainda mais a elucidação (IKOMA, 2003).

A Figura 4.15 mostra os espectros das escamas *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH. Picos típicos da fase inorgânica das escamas são observados, tais como vibrações de estiramento simétrico O-P-O em torno de 960 cm^{-1} no espectro da escama *in natura*, bem como nas tratadas com HCl e NaOH (SUKHODUB, 2004).

Os picos em 1240 cm^{-1} e 1270 cm^{-1} , presentes no espectro da escama *in natura*, são atribuídos às deformações de amida III, referente a deformação C-N e estiramento N-H (CÁRCAMO, 2012; NGUYEN, 2012). Esses picos não se encontram no espectro da escama tratada com HCl, devido a remoção de componentes inorgânicos, e apenas o pico de 1240 cm^{-1} aparece na escama tratada com NaOH.

Podemos notar a presença do pico de amida I em 1670 cm^{-1} , característicos do colágeno tipo I (CÁRCAMO, 2012), esses picos são provenientes de vibrações de estiramento C=O da ligação peptídica e deformação C-C- N e N-H em grupos peptídicos do colágeno (KUMAR, 2011).

O pico em 1450 cm^{-1} , presente na escama *in natura* e após ambos os tratamentos, é relativo à deformação das ligações C-H, assim como os picos em 2940 e 2990 cm^{-1} que são classificados como um estiramento simétrico das ligações C-H, da estrutura física das escamas (GUIMARÃES, 2011).

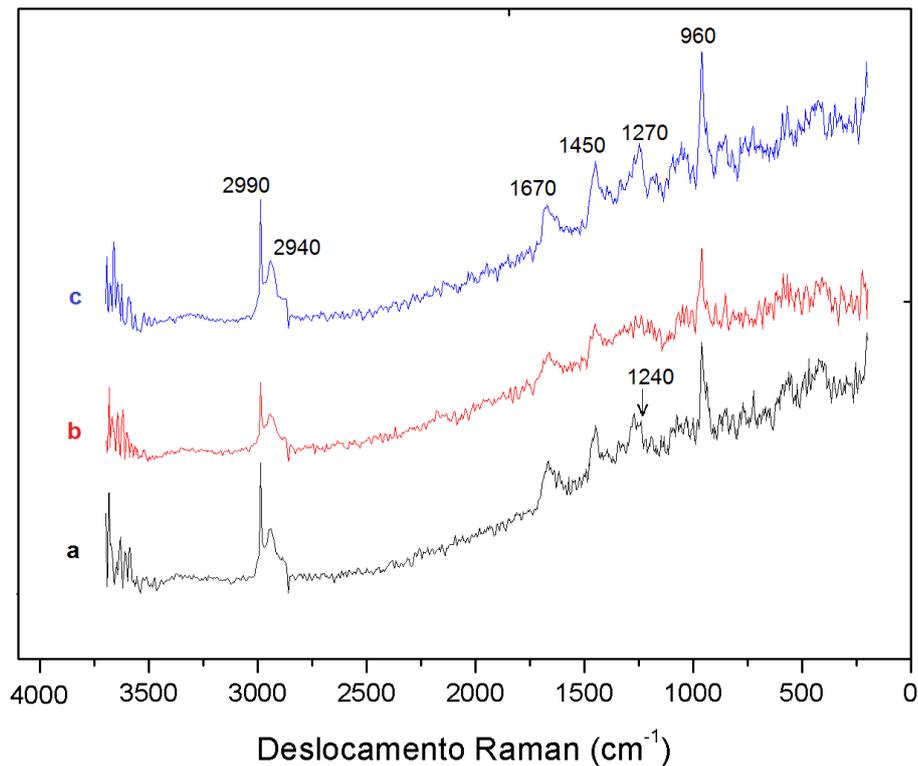


Figura 4.15 - Espectros Raman das escamas *in natura* (a), tratada com HCl (b) e tratada com NaOH (c).

A Figura 4.16, Figura 4.17, Figura 4.18 apresentam os espectros Raman das escamas *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH respectivamente, após adsorção com íons Cu (II).

Para as escamas *in natura*, tratadas com HCl e tratadas com NaOH após a adsorção é possível notar uma considerável diminuição de intensidade no pico em 960 cm^{-1} indicando que o grupo fosfato participa da retenção dos íons Cu (II). Ainda para os três tipos de escamas, com exceção dos picos em 2990 e 2940 cm^{-1} , os outros picos presentes nos espectros também estão com uma menor intensidade, o que segundo Velioglu (2015) acontece devido ao fato dos íons adsorvidos na superfície da escama interferirem na resposta ao espalhamento da luz monocromática.

Os resultados obtidos pelo espectros Raman corroboram com aqueles encontrados pelos espectros no infravermelho, concluindo que as escamas são um composto natural com parte orgânica (colágeno tipo I) e parte inorgânica (principalmente hidroxiapatita) e indicando que o grupo fosfato é o principal componente atuando no processo de retenção dos íons Cu (II).

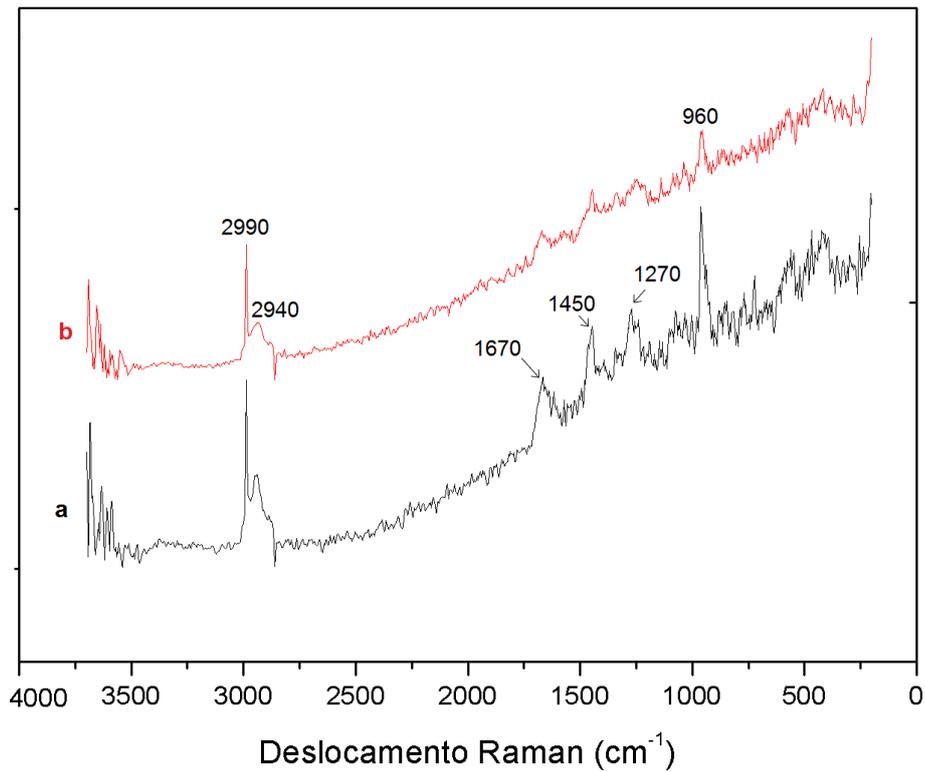


Figura 4.16 - Espectros Raman das escamas *in natura* (a) e *in natura* adsorvida com íons Cu (II).

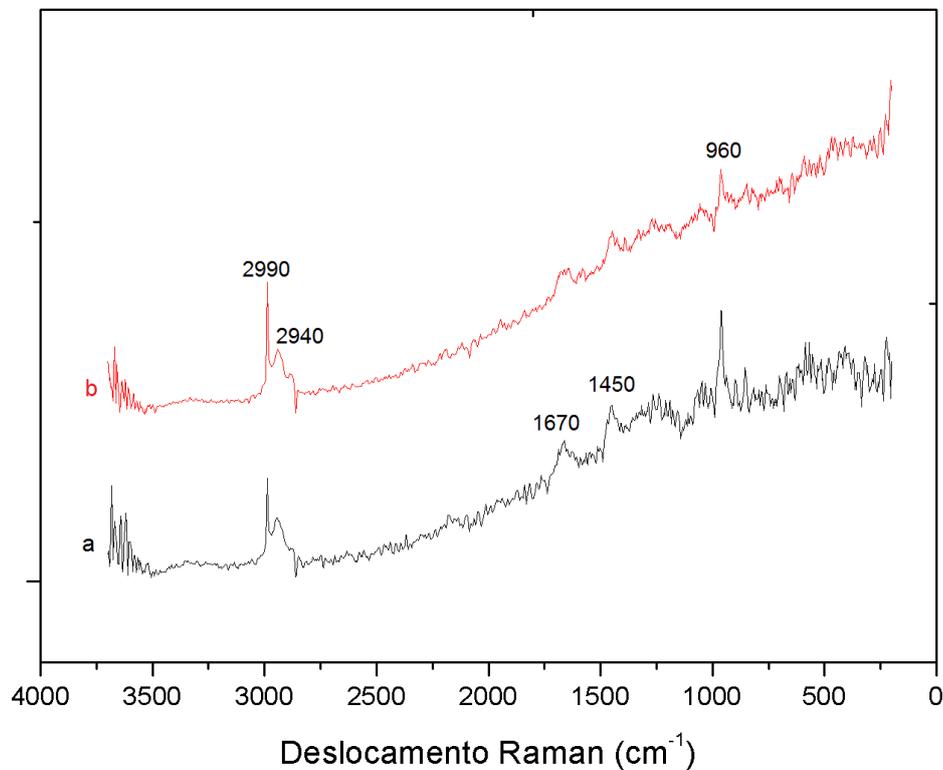


Figura 4.17 - Espectros Raman das escamas tratadas com HCl (a) e tratadas com HCl adsorvida com íons Cu (II) (b).

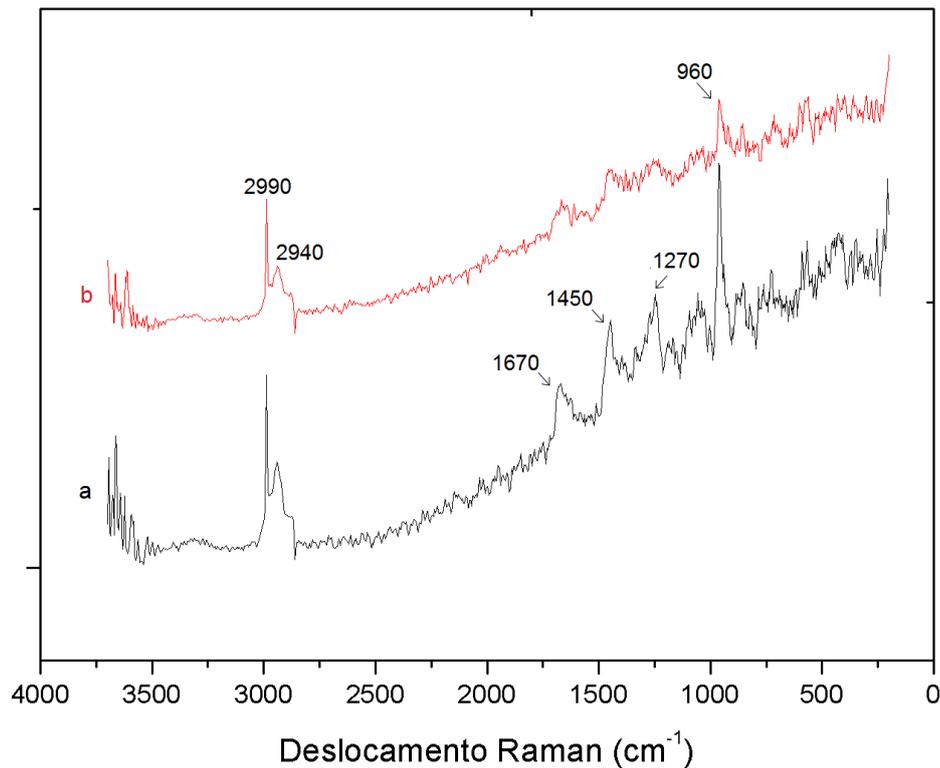


Figura 4.18 - Espectros Raman das escamas tratadas com NaOH (a) e tratadas com NaOH adsorvida com íons Cu (II) (b).

4.7. DIAGRAMA DE ESPECIAÇÃO

O diagrama de especiação do cobre em solução apresentado na Figura 4.19, mostra a distribuição das espécies metálicas de Cu (II) em função do pH em solução aquosa. Essa simulação pode não corresponder à solução real, visto que a solução com íons Cu (II) estará em contato com as escamas podendo gerar novas interações, como a liberação de espécies do bioissorvente, e a formação/distribuição de diferentes espécies. Para fazer este diagrama de especiação foram consideradas a liberação de íons $\text{PO}_4(\text{III})$ e $\text{Ca}(\text{II})$, esta consideração foi feita com base nos resultados apresentados para a perda de massa no tratamento químico, da densidade e principalmente do EDS que mostraram lixiviação desses constituintes das escamas.

De acordo com o diagrama para uma solução aquosa de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) observa-se que, a presença de íons Cu (II) em solução ocorre até um pH igual a 5,0. A partir daí podem ocorrer precipitação, especiação e formação de cristais.

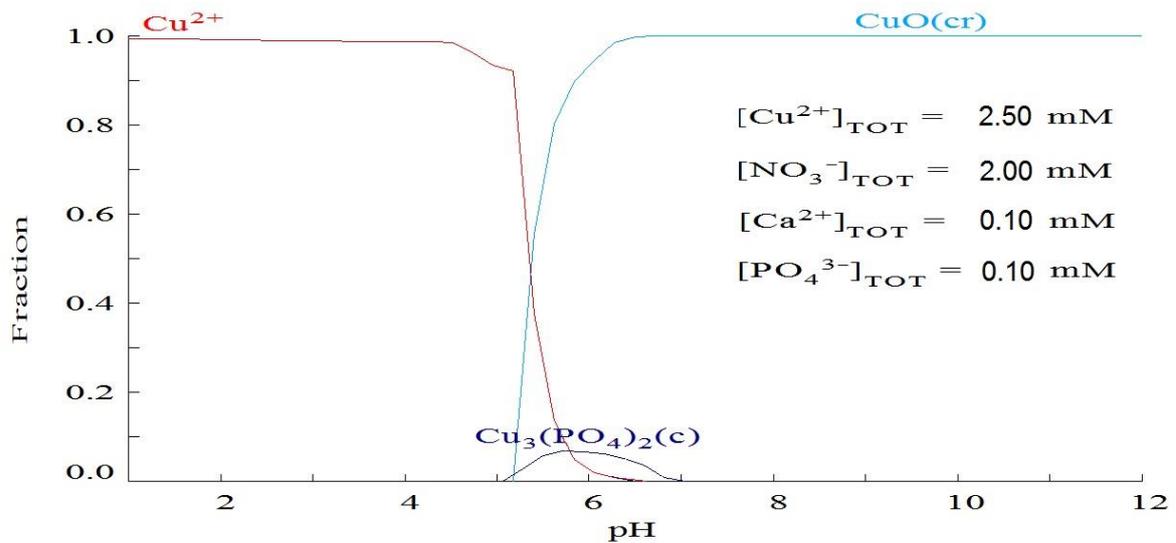


Figura 4.19 – Diagrama de especiação do cobre em solução (temperatura de 25 °C).

4.8. POTENCIAL ZETA

A análise do potencial zeta, Figura 4.20, mostra uma forte dependência com o pH, sendo que do pH 2 até o pH 5 ocorre uma grande variação da carga residual superficial. A partir do pH 5 a carga superficial das escamas apresenta estabilidade, sendo os valores de aproximadamente $-4,1 \text{ mV}$, $-0,6 \text{ mV}$ e $-2,5 \text{ mV}$, para as escamas *in natura*, tratada com HCl e tratada com NaOH respectivamente.

Segundo Mozes *et al.* (1989), geralmente o potencial zeta tem tendência a ser negativo (comportamento aniônico) devido à predominância dos grupos fosfatos sobre os grupos amidos, e já a presença de átomos de nitrogênio nas proteínas (no caso da escama colágeno tipo I) e amidas confere um comportamento mais positivo (catiônico) à superfície. No tratamento com HCl ocorre a remoção de parte dos constituintes inorgânicos da escama, principalmente hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), ocasionando uma considerável aumento na carga superficial, de $-4,1 \text{ mV}$ para $-0,6 \text{ mV}$. No tratamento com NaOH, ocorre a remoção de parte dos constituintes orgânicos, principalmente proteínas do colágeno tipo I e amidas, causando um aumento, de menos intensidade, na carga superficial de $-4,1 \text{ mV}$ para $-2,5 \text{ mV}$.

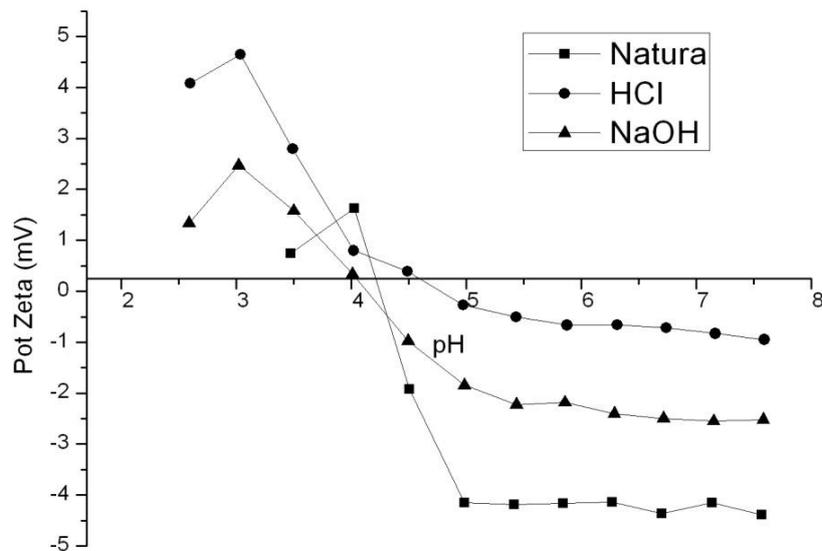


Figura 4.20 – Potencial zeta para as escamas *in natura*, tratadas com HCl e tratadas com NaOH.

O ponto isoeletrico não se modificou consideravelmente com os tratamentos realizados, sendo no pH 4,3 para a escama *in natura*, no pH 4,6 para a escama tratada com HCl e no pH 4,1 para a escama tratada com NaOH.

Segundo Dinger (2006), em pH's mais alcalinos do que o do ponto isoeletrico as partículas do adsorvente adquirem cargas eletrostáticas superficiais positivas, enquanto que para pH's mais ácidos as partículas adquirem cargas negativas. A partir disso constata-se, baseado nos dados do diagrama de especiação e da análise do potencial zeta, que o pH da solução de Cu (II) utilizada para os experimentos de adsorção não deve ser maior do que 5, para evitar não só a precipitação e possível formação de outras espécies mas também a aquisição de cargas superficiais positivas, que acabariam repelindo os íons Cu (II).

4.9. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para realização do teste cinético das escamas primeiro foram investigadas a influência pH inicial da solução, temperatura e velocidade de agitação orbital.

Os dados cinéticos e a porcentagem de remoção são mostrados no ANEXO I. A Figura 4.21 apresenta os dados cinéticos de remoção dos íons Cu (II) pela escama de peixe *in natura* em função do pH inicial da solução. Verifica-se que a remoção do Cu(II) aumenta rapidamente até um período de 360 min, atingindo o equilíbrio em 720 min, para todos os valores de pH. A capacidade de adsorção do Cu(II) é visivelmente afetada pelo pH inicial da solução, sendo que no pH 3 ocorre a maior quantidade de remoção. Os valores de pH final mostram que houve aumento em relação ao pH inicial, sendo pH inicial 3 e pH final 4, devido à liberação de íons OH^- da estrutura das amidas e dos grupos P-OH. A maior remoção de íons Cu(II) em pH inicial 3 pelas escamas, provavelmente, se deve à proximidade do pH final (pH 4,1) com o valor de pH_{PCZ} (pH_{PCZ} 4,3). Dessa forma os íons em solução conseguem se aproximar mais facilmente da superfície externa de contato, possibilitando uma maior interação com os constituintes do bioissorvente.

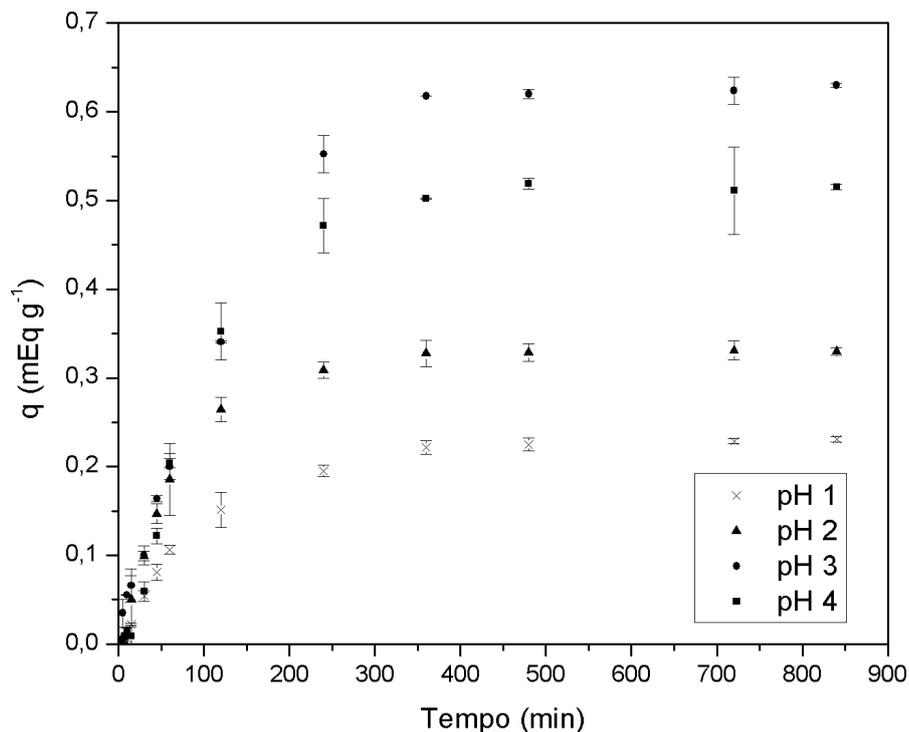


Figura 4.21 – Cinética de adsorção do Cu(II) com as escamas de tilápia *in natura* em função do pH.

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem foram ajustados aos dados cinéticos de adsorção dos íons Cu(II). Na Tabela 4.7 são apresentados os resultados dos parâmetros estimados pelos modelos cinéticos

para a adsorção dos íons Cu(II). Verifica-se que o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo de pseudoprimeira ordem, para todos os pH's, observando-se os valores do coeficiente de determinação (R^2) e de qui-quadrado reduzido (χ^2). Na Figura 4.22 são apresentados os resultados dos ajustes dos modelos aos dados experimentais de cinética de adsorção para pH's iniciais de solução, na qual é possível visualizar que o modelo de pseudoprimeira ordem se ajusta aos dados experimentais.

Além da influência do pH inicial da solução realizou-se a avaliação do efeito da temperatura no ensaio de adsorção sobre a cinética de adsorção dos íons Cu(II) pela escama de tilápia *in natura*, apresentadas na Figura 4.23, em que o pH inicial da solução foi mantido em pH 3. Verifica-se um rápido aumento da remoção dos íons Cu(II) até o tempo de 360 min, após esse período ocorre um aumento lento e gradual até atingir o equilíbrio em 720 min, para todas as temperaturas. A temperatura de 30°C mostrou uma maior remoção de íons Cu(II).

Na Tabela 4.8 são apresentados os dados dos ajustes dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem aos dados da cinética de adsorção das escamas de tilápia *in natura*. Avaliando os valores de R^2 e χ^2 apresentados na Tabela 4.8, verifica-se que o modelo cinético que melhor descreve o comportamento da cinética de adsorção dos íons Cu(II) é o modelo de pseudoprimeira ordem para todas as temperaturas avaliadas.

Observando-se os valores dos parâmetros apresentados pelo modelo cinético de pseudoprimeira ordem, é possível verificar que ocorre um aumento na capacidade adsorptiva quando a temperatura aumenta de 20°C para 30°C. Provavelmente, este aumento na taxa de adsorção ocorre devido ao fato de que em temperaturas elevadas as moléculas apresentam uma maior mobilidade, ou uma difusividade maior na solução. Quando ocorre um aumento na temperatura, de 30°C para 40°C, percebe-se uma diminuição na capacidade adsorptiva provavelmente devido saturação de sítios ativos e dessorção de íons adsorvidos.

Os ajustes dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais para as temperaturas de 20, 30 e 40°C são apresentados na Figura 4.24. Observa-se, novamente, que o modelo que melhor descreve o comportamento da cinética de adsorção nas diferentes temperaturas testadas foi o modelo de pseudoprimeira ordem.

Tabela 4.7 – Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção dos íons Cu(II) pelas escamas de tilápia *in natura* para os pH iniciais avaliados.

Modelo Cinético	Parâmetros	pH inicial			
		pH 1	pH 2	pH 3	pH 4
Pseudo 1 ^a Ordem	q	0,228	0,330	0,645	0,529
	k_{p1}	0,009	0,012	0,006	0,076
	R^2	0,995	0,994	0,995	0,984
	χ^2	$4,22 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$	$3,38 \times 10^{-4}$	$8,27 \times 10^{-4}$
Pseudo 2 ^a Ordem	q	0,270	0,378	0,789	0,644
	k_{p2}	27,557	26,430	115,189	85,310
	R^2	0,990	0,982	0,983	0,967
	χ^2	$8,98 \times 10^{-5}$	$3,50 \times 10^{-4}$	$1,18 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$

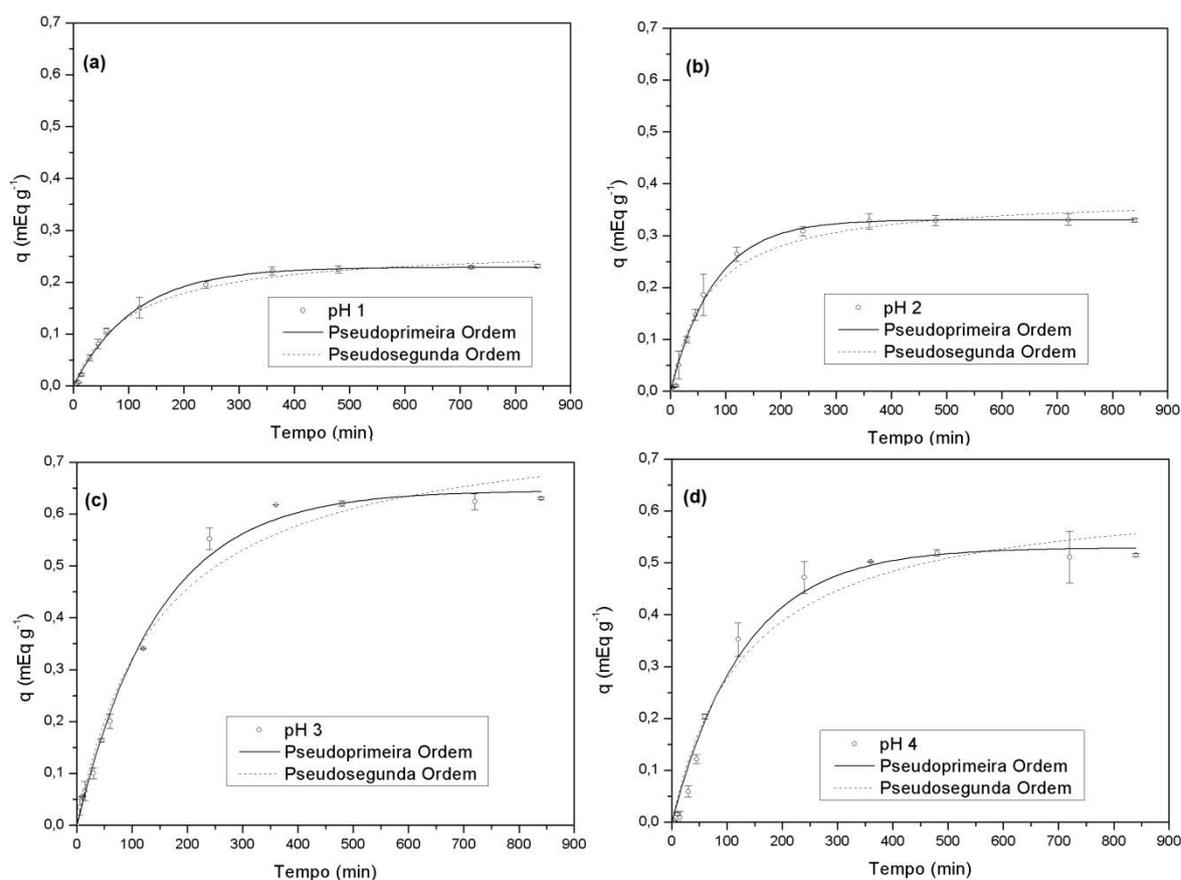


Figura 4.22 – Cinética de adsorção para os íons Cu(II) com as escamas de tilápia *in natura* de (a) pH 1, (b) pH 2, (c) pH 3 e (d) pH 4.

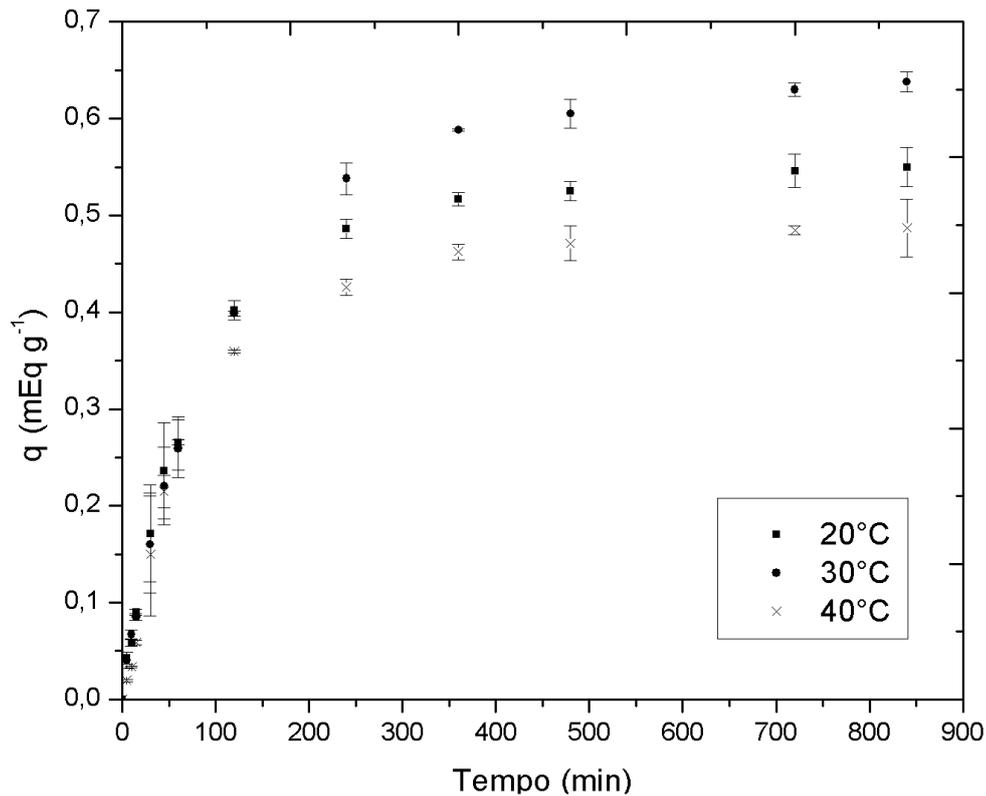


Figura 4.23 - Cinética de adsorção do Cu(II) com as escamas de tilápia *in natura* em função da temperatura.

Tabela 4.8 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção dos íons Cu(II) pelas escamas de tilápia *in natura* para as temperaturas avaliadas.

Modelo Cinético	Parâmetros	pH inicial		
		20°C	30 °C	40 °C
Pseudo 1ª Ordem	q	0,533	0,622	0,474
	k_{p1}	0,012	0,009	0,012
	R^2	0,997	0,998	0,994
	χ^2	$1,287 \times 10^{-4}$	$1,407 \times 10^{-4}$	$2,150 \times 10^{-4}$
Pseudo 2ª Ordem	q	0,610	0,732	0,544
	k_{p2}	44,293	74,137	39,431
	R^2	0,996	0,997	0,991
	χ^2	$1,564 \times 10^{-4}$	$1,434 \times 10^{-4}$	$3,443 \times 10^{-3}$

Por fim foi analisada a influência da agitação do sistema através da análise de três diferentes velocidades de rotação em 80, 100 e 150 rpm. A Figura 4.25 mostra a cinética de adsorção dos íons Cu(II) pelas escamas de tilápia *in natura*, mostrando que a agitação não exerce influência na capacidade adsorptiva das

escamas, apenas modificando o tempo de equilíbrio do sistema. Para as velocidades de 100 e 150 rpm os dados cinéticos se mostraram muito semelhantes, indicando que não há mudanças significativas no tempo de equilíbrio a partir da velocidade de 100 rpm. Para a velocidade de agitação de 80 rpm, a quantidade adsorvida até o tempo de 720 min é inferior a aquelas obtidas com 100 e 150 rpm, justamente devido ao fato de o equilíbrio do sistema não ter sido atingido, mostrando que seria necessário um tempo maior para alcançar a mesma remoção daquelas obtidas com velocidades de agitação mais altas.

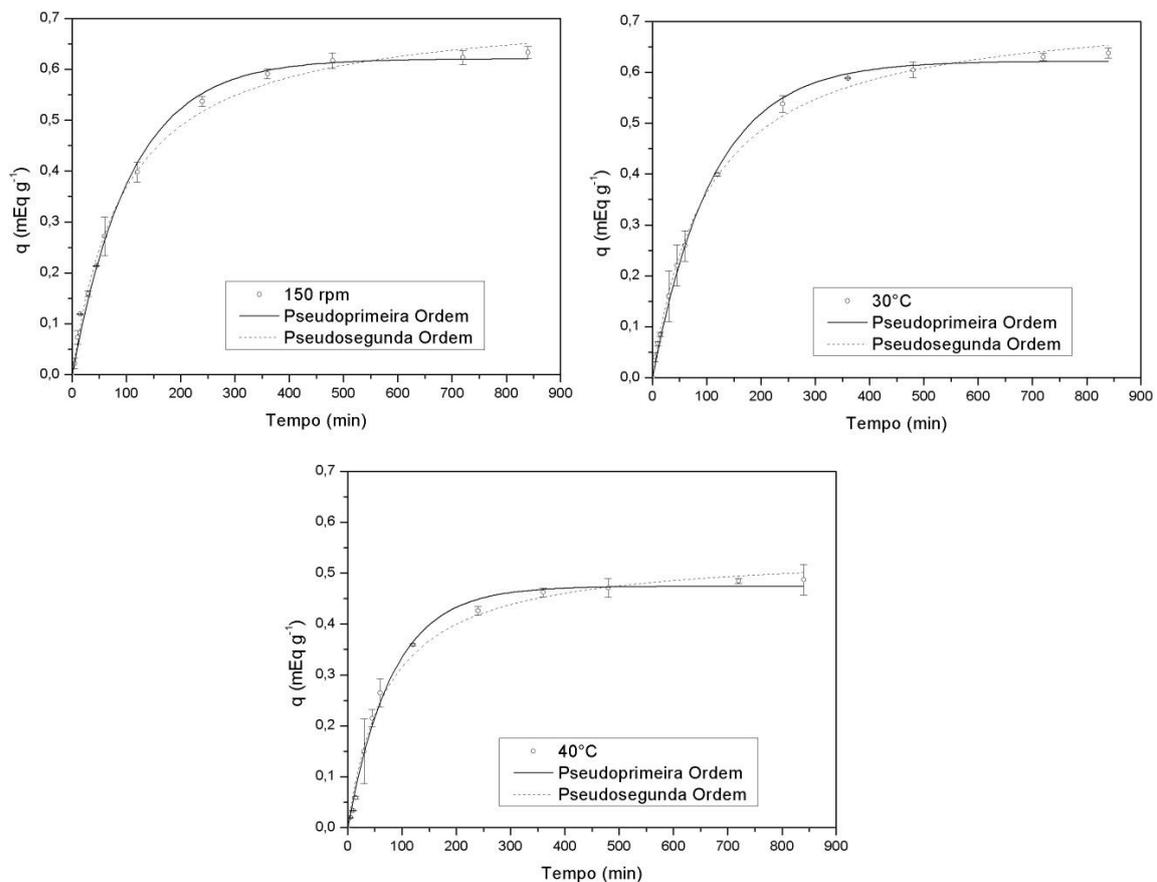


Figura 4.24 - Cinética de adsorção para os íons Cu(II) com as escamas de tilápia *in natura* nas temperaturas de (a) 20°C, (b) 30 °C e (c) 40 °C.

Na Tabela 4.9 são apresentados os dados dos ajustes dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem aos dados da cinética de adsorção das escamas de tilápia *in natura*. Avaliando os valores de R^2 e χ^2 apresentados verifica-se que o modelo cinético que melhor descreve o comportamento da

cinética de adsorção dos íons Cu(II) é o modelo de pseudoprimeira ordem para todas as velocidades de agitação avaliadas.

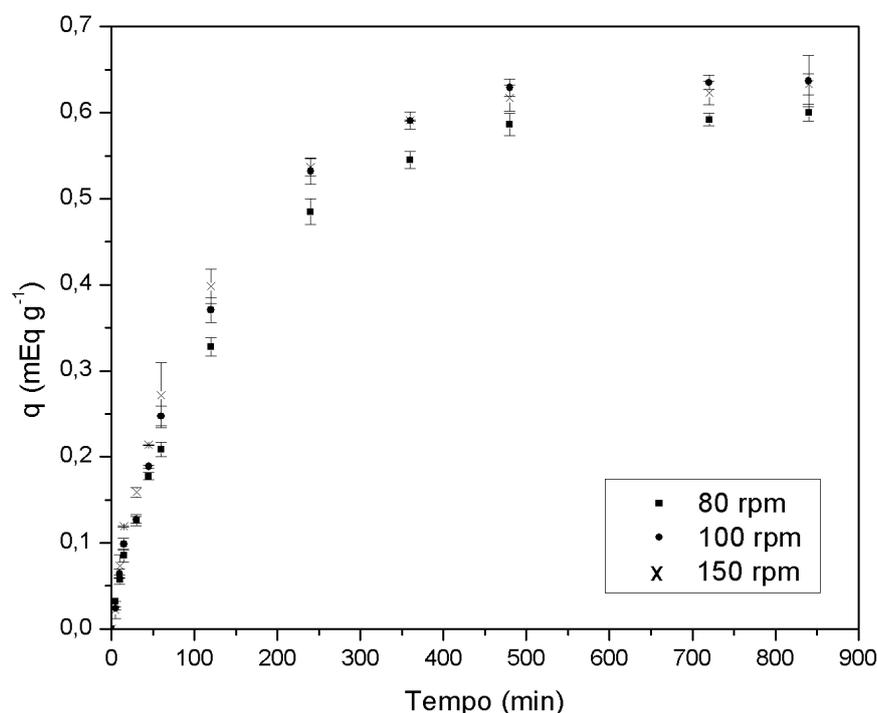


Figura 4.25 - Cinética de adsorção do Cu(II) com as escamas de tilápia *in natura* em função da velocidade de agitação.

Tabela 4. 9 - Valores dos parâmetros estimados dos modelos cinéticos de adsorção aos dados experimentais de adsorção dos íons Cu(II) pelas escamas de tilápia *in natura* para as velocidades de agitação avaliadas.

Modelo Cinético	Parâmetros	pH inicial		
		80 rpm	100 rpm	150 rpm
Pseudo 1ª Ordem	q	0,597	0,636	0,620
	k_{p1}	0,007	0,007	0,009
	R^2	0,997	0,998	0,996
	χ^2	$1,566 \times 10^{-4}$	$1,456 \times 10^{-4}$	$2,559 \times 10^{-4}$
Pseudo 2ª Ordem	q	0,718	0,761	0,726
	k_{p2}	94,357	92,361	70,377
	R^2	0,996	0,994	0,996
	χ^2	$2,76 \times 10^{-3}$	$3,566 \times 10^{-4}$	$2,451 \times 10^{-4}$

Na Figura 4.26 são apresentados os ajustes dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem aos dados cinéticos da adsorção dos

íons Cu(II) pelas escamas de tilápia *in natura*, onde podemos notar o melhor ajuste ao modelo de pseudoprimeira ordem para todas as velocidades de agitação estudadas.

A Figura 4.27 mostra a cinética de adsorção dos íons Cu (II) nas melhores condições avaliadas para as escamas de tilápia, bem como o ajuste dos modelos não-lineares de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, aplicados utilizando *software* Origin 8.0[®].

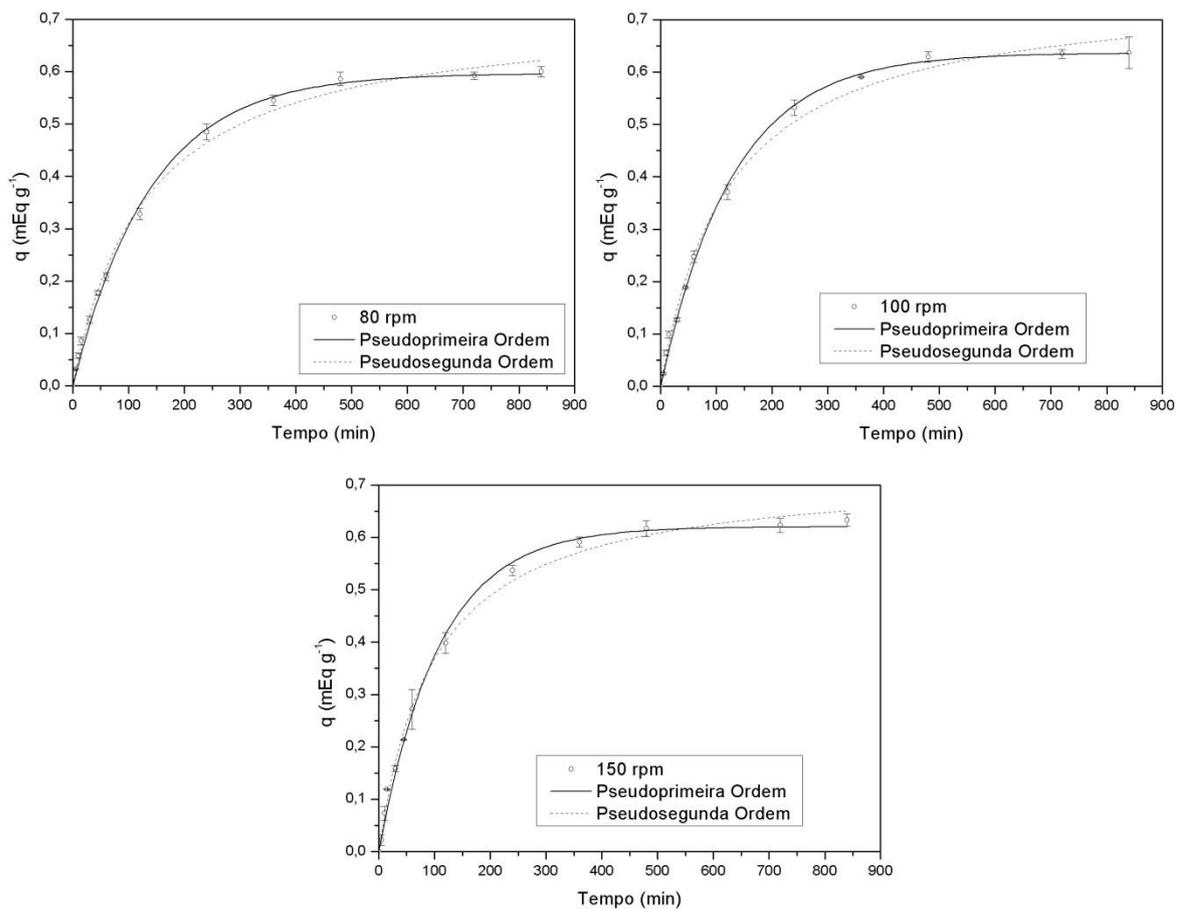


Figura 4.26 - Cinética de adsorção para os íons Cu(II) com as escamas de tilápia *in natura* com velocidade de agitação de (a) 80 rpm, (b) 100 rpm e (c) 150 rpm.

O valor da quantidade adsorvida no equilíbrio (q_{eq}) foi de $0,646 \pm 0,003$, representando 52,0 % de íons Cu(II) adsorvidos. Na Tabela 4.10 são apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e de pseudosegunda ordem. A análise dos parâmetros mostrou que os modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem mostraram parâmetros de ajuste bastante próximos, porém, o melhor ajuste aos dados, de acordo com o R^2 e também pela avaliação do χ^2 , expostos na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens para as escamas *in natura*.

Modelo	Parâmetros
Pseudoprimeira ordem	$q_{eq} \text{ (mEq g}^{-1}\text{)} = 0,648 \pm 0,010$
	$k_{p1} \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0,007 \pm 2,90 \times 10^{-4}$
	$R^2 = 0,997$
	$X^2 = 1,617 \times 10^{-4}$
Pseudosegunda ordem	$q_{eq} \text{ (mEq g}^{-1}\text{)} = 0,811 \pm 0,022$
	$k_{p2} \text{ (g (mEq min)}^{-1}\text{)} = 124,806 \pm 12,911$
	$R^2 = 0,996$
	$X^2 = 2,697 \times 10^{-4}$

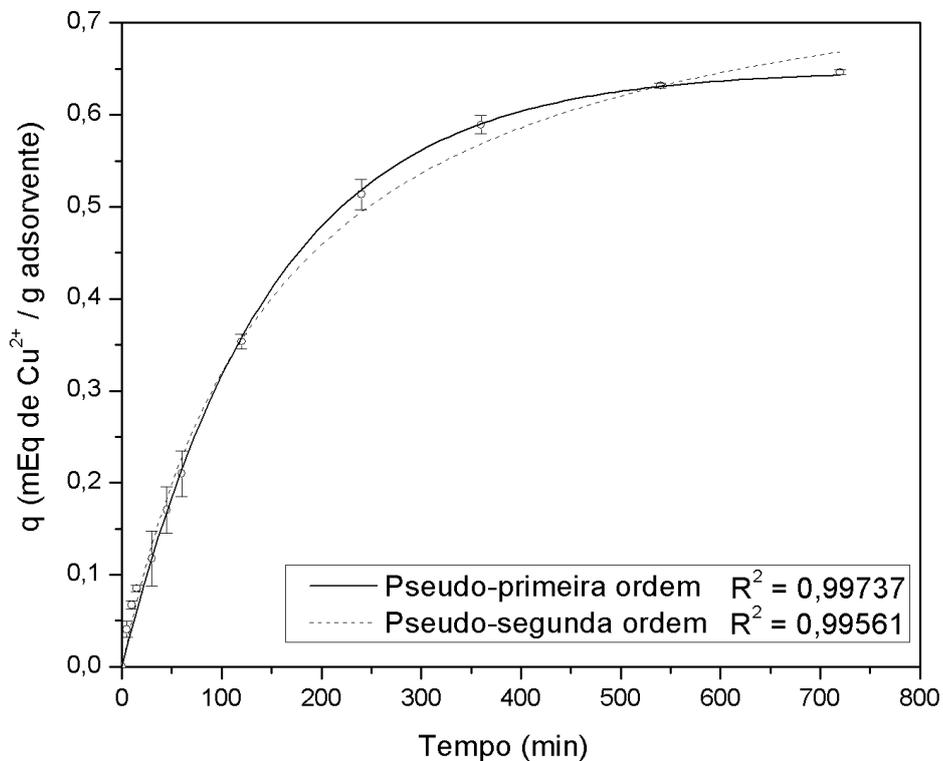
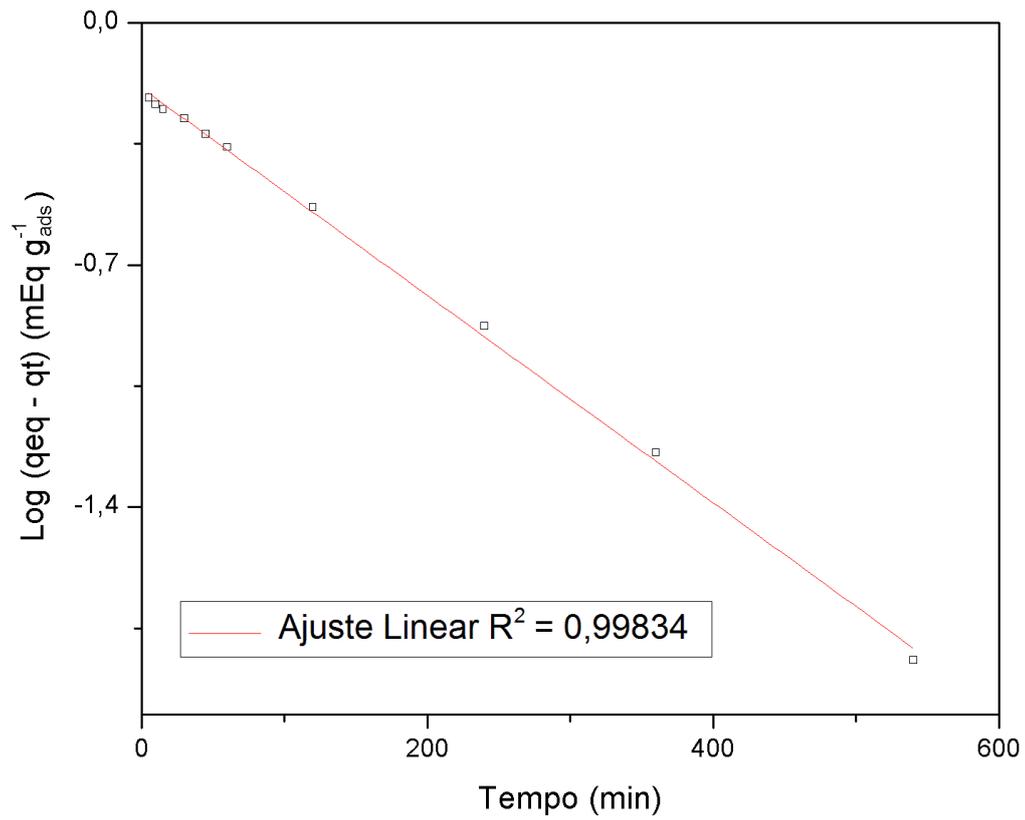
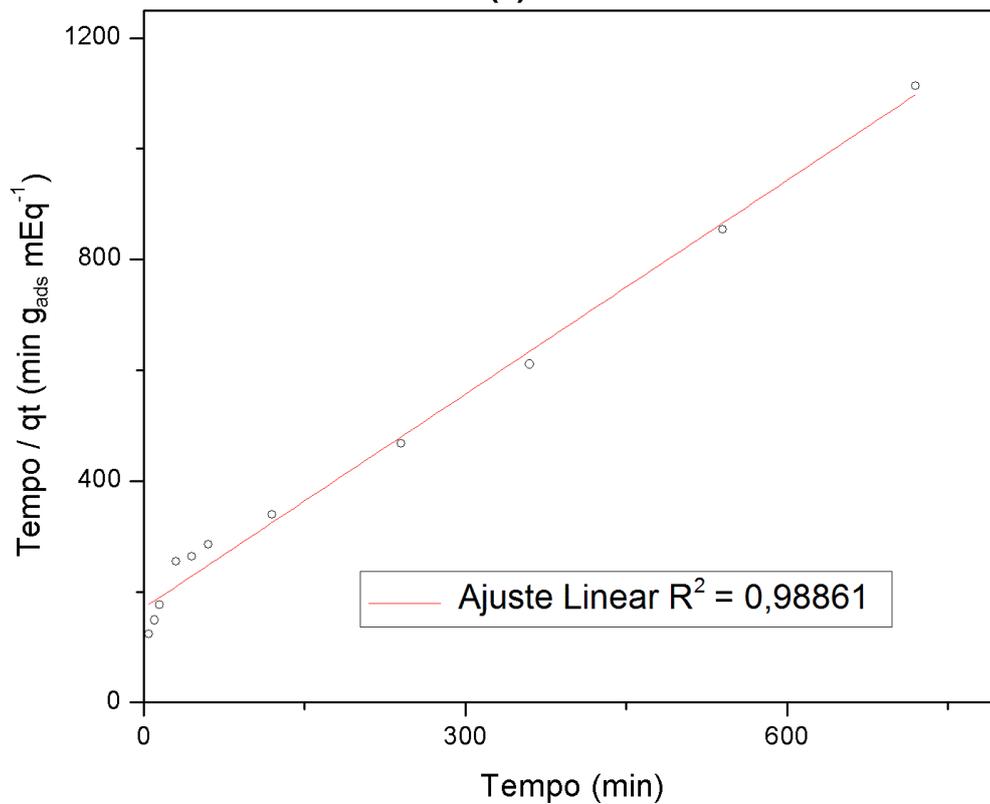


Figura 4.27 - Cinética de adsorção dos íons $\text{Cu}(\text{II})$ pela escama de peixe *in natura* em pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação 100 rpm.



(a)



(b)

Figura 4.28 - Linearização dos modelos de pseudoprimera ordem (a) e pseudosegunda ordem (b) para os dados cinéticos de adsorção do sistema íons Cu(II)-escama.

O valor do q_{eq} calculado pelo modelo é de $0,648 \pm 0,009 \text{ mEq g}^{-1}$. Este valor é equivalente, considerando-se a margem de erro, ao valor obtido experimentalmente que foi de $0,646 \pm 0,003$. Além disso, os gráficos linearizados dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem (Equação 2.4 e 2.8), apresentados na Figura 4.28, mostram um melhor ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem aos dados cinéticos, comprovando que este modelo é o que melhor representa a cinética de adsorção dos íons Cu(II) pelas escamas de tilápia.

4.9.1. Efeito dos tratamentos no processo adsorativo

Com a definição das melhores condições para a realização do teste cinético para as escamas *in natura*, foi realizado o teste cinético para as escamas tratadas com HCl e tratadas com NaOH sob as mesmas condições. A Tabela 4.11 apresenta os resultados obtidos, e constata-se que o tratamento realizado alterou a cinética de adsorção dos íons Cu (II), diminuindo sua capacidade adsorativa. Tal mudança pode ser verificada também nas Figuras 4.29 e 4.30, que além da cinética de adsorção das escamas tratadas com HCl e tratadas com NaOH, respectivamente, mostra os ajustes dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem.

A capacidade de adsorção das escamas *in natura* que era de $0,648 \text{ mEq g}^{-1}$, com percentual de remoção de íons Cu (II) de cerca de 50%, reduziu-se para $0,449 \text{ mEq g}^{-1}$ (sendo 25% de remoção) para as escamas tratadas com HCl e $0,374 \text{ mEq g}^{-1}$ (sendo 22% de remoção) para as escamas tratadas com NaOH.

Na Tabela 4.12 estão expostos os dados do ajuste dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem às escamas tratadas com HCl e tratadas com NaOH. Para as escamas tratadas com HCl e NaOH o modelo de pseudoprimeira ordem obteve um melhor ajuste aos dados cinéticos experimentais, de acordo com R^2 e χ^2 . Esta análise dos dados mostra que os tratamentos químicos não alteraram a cinética da adsorção dos íons Cu(II), porém, em comparação com o ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem das escamas *in natura*, as escamas tratadas quimicamente apresentam valores de R^2 menores e de χ^2 maiores.

Tabela 4.11 - Dados cinéticos e porcentagem de remoção de íons Cu (II) pelas escamas tratada com HCl e tratada com NaOH (pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação 100 rpm).

Tempo (min)	q (mEq g ⁻¹)					
	<i>In natura</i>		HCl		NaOH	
5	0,040	±0,009	0,004	±0,001	0,003	±0,001
10	0,067	±0,004	0,015	±0,001	0,005	±0,000
15	0,085	±0,004	0,030	±0,001	0,018	±0,000
30	0,118	±0,030	0,052	±0,002	0,029	±0,007
45	0,170	±0,025	0,071	±0,001	0,041	±0,008
60	0,210	±0,025	0,085	±0,000	0,058	±0,006
120	0,354	±0,008	0,109	±0,005	0,105	±0,008
180	0,485	±0,025	0,177	±0,001	0,194	±0,037
240	0,514	±0,017	0,223	±0,001	0,231	±0,001
300	0,526	±0,015	0,322	±0,001	0,285	±0,001
360	0,589	±0,020	0,393	±0,020	0,325	±0,012
420	0,606	±0,014	0,414	±0,026	0,347	±0,006
480	0,629	±0,013	0,415	±0,019	0,350	±0,020
540	0,632	±0,003	0,445	±0,011	0,365	±0,011
600	0,639	±0,005	0,438	±0,010	0,356	±0,017
660	0,642	±0,010	0,443	±0,012	0,381	±0,012
720	0,646	±0,003	0,449	±0,013	0,374	±0,002
% Remoção	52,0		25,7		21,8	

Tabela 4.12 - Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordens para as escamas tratada com HCl e tratada com NaOH.

Modelo	Parâmetros	
	HCl	NaOH
Pseudoprimeira ordem	$q_{eq} = 0,558 \pm 0,045$ $k_{p1} = 0,003 \pm 4,254 \times 10^{-4}$ $R^2 = 0,978$ $X^2 = 7,151 \times 10^{-4}$	$q_{eq} = 0,435 \pm 0,021$ $k_{p1} = 0,003 \pm 3,461 \times 10^{-4}$ $R^2 = 0,988$ $X^2 = 2,877 \times 10^{-4}$
Pseudosegunda ordem	$q_{eq} = 0,844 \pm 0,011$ $k_{p2} = 452,298 \pm 16,663$ $R^2 = 0,974$ $X^2 = 8,319 \times 10^{-4}$	$q_{eq} = 0,636 \pm 0,056$ $k_{p2} = 266,145 \pm 12,056$ $R^2 = 0,983$ $X^2 = 4,061 \times 10^{-4}$

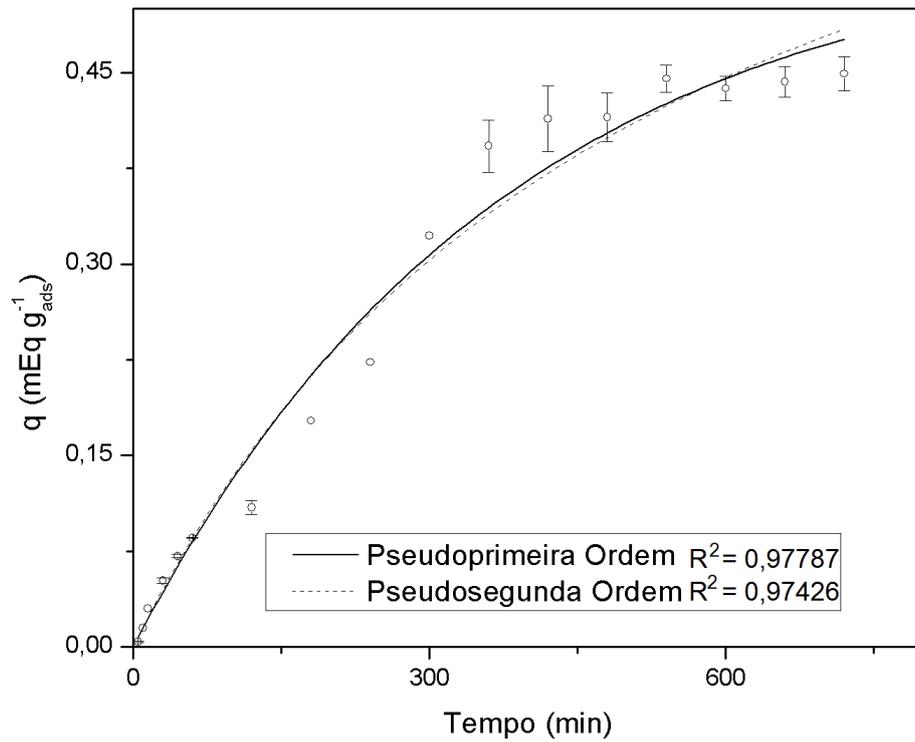


Figura 4.29 - Cinética de adsorção dos íons Cu(II) pela escama de tilápia tratada com HCl (pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação 100 rpm).

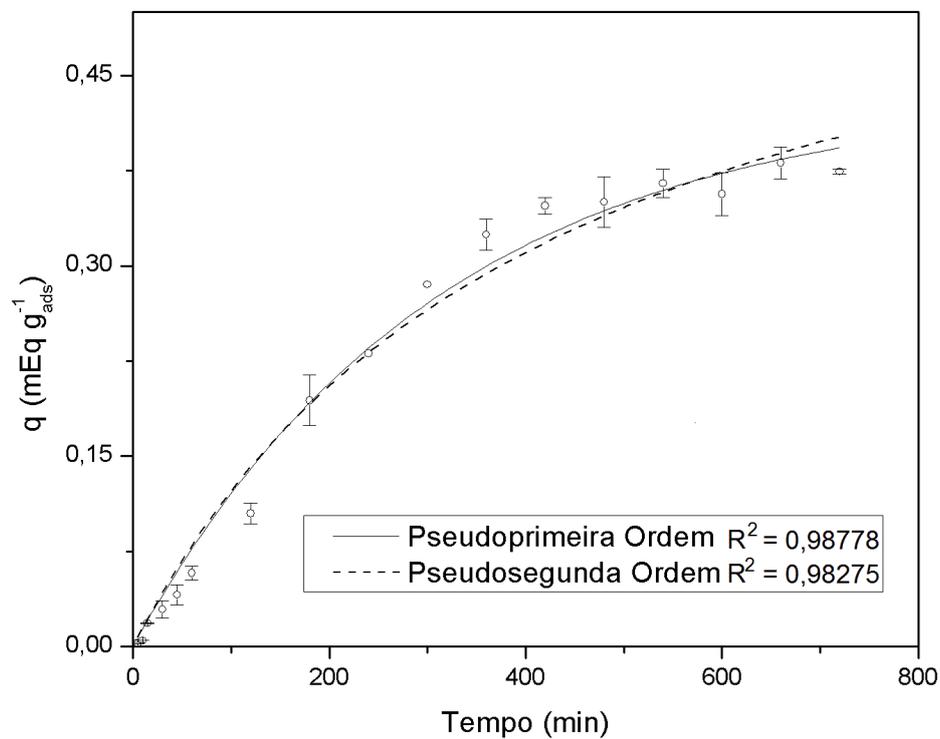


Figura 4.30 - Cinética de adsorção dos íons Cu(II) pela escama de tilápia tratada com NaOH (pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação 100 rpm).

Segundo Nadeem (2008), os tratamentos químicos afetam os grupos funcionais da superfície do bioissorvente de diferentes maneiras, o que explica a mudança nos dados do ajuste dos modelos cinéticos, possivelmente devido a presença de diferentes sítios ativos provocando novas interações entre os íons e a superfície adsorvente.

O tempo de equilíbrio para as escamas tratadas quimicamente foi maior do que aqueles constatados para as escamas *in natura*. Isso indica que houve além da diminuição na capacidade de sorção, um aumento no tempo necessário para o processo bioissorvente saturar a capacidade das escamas mostrando que houve efeito negativo para a bioissorção dos íons Cu(II) após ambos os tratamentos.

Dessa forma a utilização das escamas *in natura* é mais vantajosa tanto do ponto de vista da capacidade de sorção quanto de economia de materiais utilizados para o preparo químico das escamas.

4.10. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os dados de equilíbrio foram ajustados às isotermas de Langmuir, Freundlich, Toth, Sips, Radke-Praunsnitz e Redlich-Peterson, sendo a estimativa dos parâmetros realizada utilizando modelo de regressão não-linear assintótico do *software* Origin 8.0[®].

Os resultados apresentados mostram que o modelo de Langmuir é o que representa melhor os dados experimentais na adsorção de íons Cu (II), de acordo com R^2 e χ^2 , expostos na Tabela 4.13. 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 dos íons Cu (II) na escama de tilápia ocorre em monocamada na superfície das escamas.

Na Figura 4.31 são apresentados os dados de equilíbrio dos íons Cu (II), bem como o ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados. Os demais modelos não foram apresentados graficamente justamente porque se reduziram ao modelo de Langmuir.

Tabela 4.13 - Parâmetros das isotermas ajustados aos dados de equilíbrio da bioadsorção de íons Cu (II).

Modelo	Parâmetros
Langmuir $q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}}$	$q_{max} \text{ (mEq g}^{-1}\text{)} = 0,762 \pm 0,008$ $b \text{ (L mEq}^{-1}\text{)} = 4,454 \pm 0,228$ $R^2 = 0,988$ $\chi^2 = 4,759 \times 10^{-4}$ $R_L = 0,4$
Freundlich $q_{eq} = k_f \cdot (C_{eq})^{1/n_F}$	$k_f = 0,553 \pm 0,011$ $n_f = 4,869 \pm 0,356$ $R^2 = 0,949$ $\chi^2 = 20 \times 10^{-4}$

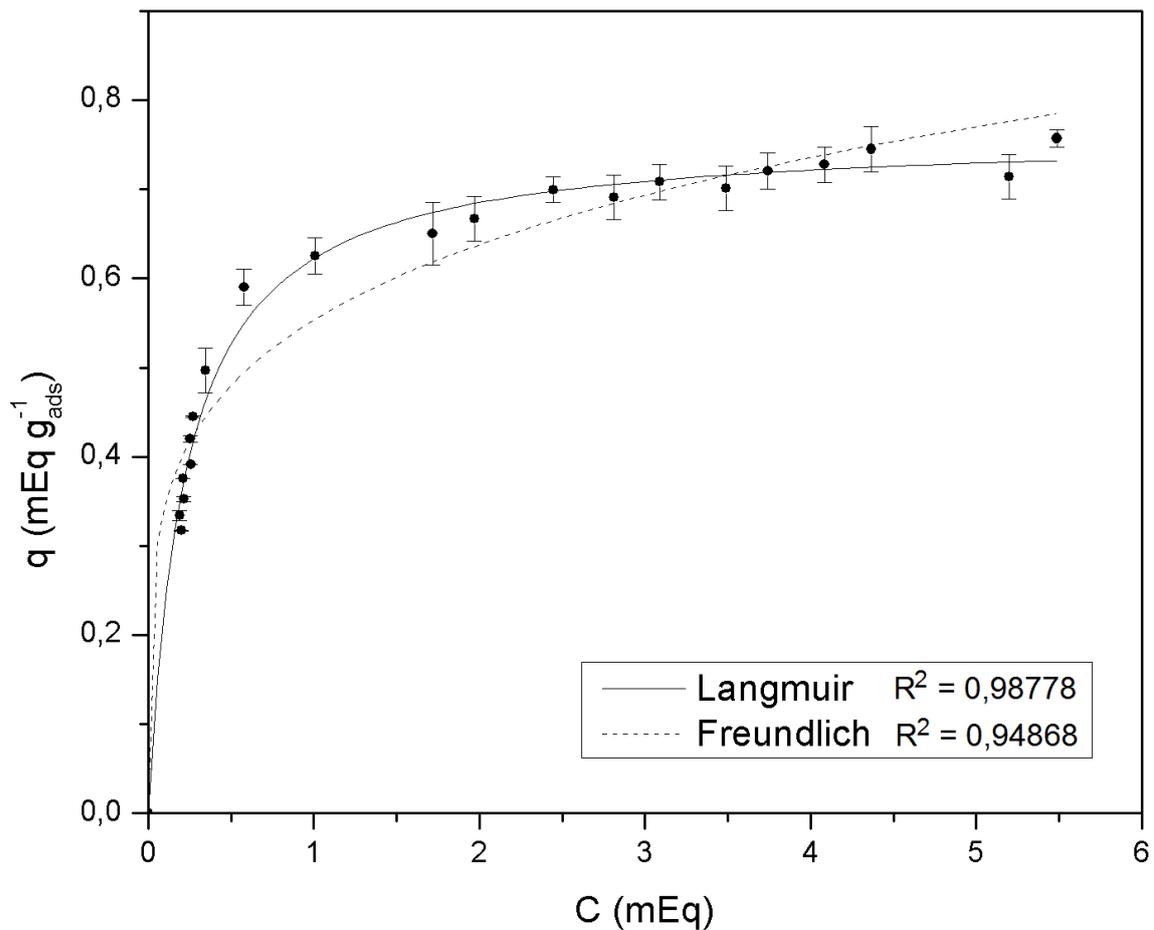


Figura 4.31 - Dados de equilíbrio e ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich para os íons Cu (II) pela escama de tilápia (pH 3, 30°C e agitação de 100 rpm).

O valor de $q_{\text{máx}}$ dos dados experimentais foi de $0,757 \pm 0,010 \text{ mEq g}^{-1}$, comprovando o melhor ajuste pela isoterma de Langmuir que teve o valor de $q_{\text{máx}}$ calculado pelo modelo de $0,762 \pm 0,008 \text{ mEq g}^{-1}$. Foi constatada remoção de 95% dos íons Cu(II) utilizando 1 g de escamas *in natura*, o que representa uma área de contato de apenas de 2 m^2 , mostrando o potencial de bioadsorção das escamas.

4.11. ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS EM SOLUÇÃO APÓS A ADSORÇÃO

Para avaliar se ocorre a lixiviação de componentes das escamas para a solução foram realizadas leituras das concentrações de íons antes e após o processo bioadsorção. Os resultados obtidos pelas leituras de concentração mostraram remoção de íons Cu(II) de 58%, valor próximo aos 52% constatados pelo teste cinético. O pH final da solução medido foi de 4,0, valor que é bem próximo ao pH_{PCZ} da escama *in natura* (pH 4,3). A proximidade com o pH_{PCZ} favorece o processo de troca iônica devido a ausência de cargas residuais superficiais, facilitando a aproximação dos íons Cu(II) com a superfície do bioadsorvente e possibilitando a interação com os íons Ca(II).

No teste de lixiviação não foi constatada a formação precipitado ou modificação visível a olho nu na coloração da solução, mostrando que os íons Cu(II) não removidos pelo bioadsorvente permanecem em solução. Os dados das leituras de concentração são mostrados na Tabela 4.15. É possível notar uma diminuição na concentração de íons Cu(II) acompanhado de um aumento da concentração de íons Ca(II) e P em solução.

Utilizando a Equação 3.4 foi determinado que a concentração total inicial é $0,86 \text{ mEq L}^{-1}$ maior que a concentração total final. Apesar de as concentrações inicial e final não se equivalerem fica evidente que há relação entre a redução da concentração de cobre e o aumento da concentração de cálcio. Segundo Naja *et al.* (2010), a bioadsorção pode ocorrer não somente por um processo mas também pela combinação de vários mecanismos, o que explicaria a diferença das concentrações total inicial e final do processo bioadsorção das escamas de tilápia.

Tabela 4.14 – Dados de concentração de íons Ca, Cl, P e Cu na água e em solução, antes e após o processo de biossorção.

Íon	Concentrações (mEq L ⁻¹)		
	Inicial	Final	Varição
Cu (II)	3,88	1,64	2,24
Ca (II)	0,03	3,13	-3,10
P (III)	0,03	0,04	0,01
Cl (I)	0,00	0,00	0,00

O aumento do pH e a redução da concentração de cobre acompanhada do aumento da concentração de cálcio é um indício que houve a quebra de ligações na estrutura da hidroxiapatita liberando íons OH⁻, seguida de troca iônica entre os íons Cu(II) e Ca(II). As alterações constatadas pelas análises FT-IR e FT-Raman também indicam envolvimento dos íons fosfato, da estrutura da hidroxiapatita, na retenção dos íons Cu (II). Dessa forma os resultados sugerem que ocorre troca iônica entre íons Cu(II) e Ca(II) é o principal mecanismo na purificação da solução estudada.

4.12. Considerações Finais

Buscando uma forma de diminuir a contaminação de recursos hídricos e também achar uma utilidade para as escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*), que atualmente são descartadas de frigoríficos de peixe, esse trabalho investigou a possibilidade de utilizá-las como biossorvente de íons Cu(II). As análises realizadas mostraram que apesar de uma baixa área superficial, as escamas apresentam uma boa capacidade de remoção. Uma comparação direta e conclusiva com outros biossorventes é dificultada devido às diferentes condições utilizadas pelos pesquisadores, mas tendo como base apenas as capacidades máximas de sorção ($q_{máx}$, mEq g⁻¹) podemos dizer que as escamas de tilápia se mostraram eficientes ao propósito avaliado. Alguns trabalhos utilizando resíduos agroindustriais são mostrados na Tabela 4.15, bem como as capacidades máximas de sorção relatadas pelos autores.

Tabela 4.15 – Alguns resíduos agroindustriais utilizados para remoção de Cu(II) de soluções aquosas.

Referência	Material	$q_{\text{máx}}$ (mEq Cu(II) g ⁻¹)
Villanueva-espínosa <i>et al.</i> (2001)	Escamas de tilápia	0,81
Feng <i>et al.</i> (2004)	Resíduo de produção metalúrgica	0,52
Peric <i>et al.</i> (2004)	Zeólita natural	0,80
Demirbas <i>et al.</i> (2008)	Casca de amendoim	1,05
	Fibra do tabaco	0,45
	Casca de Côco	0,83
Lopez-Delgado <i>et al.</i> (2009)	Lodo de forno de combustão	0,51
Zhu <i>et al.</i> (2009)	Casca de amendoim	0,67
Villaescusa <i>et al.</i> (2010)	Talo da parreira	0,32
Farinella <i>et al.</i> (2014)	Resíduo açúcar de beterraba	0,90
<i>Este trabalho</i>	Escamas de Tilápia	0,76

Industrialmente o processo de adsorção pode ter como um de seus maiores custos o adsorvente utilizado, e é principalmente por esse motivo que a possibilidade de utilizar materiais naturais e de descarte em processos adsorptivos foi bastante estudada e aprimorada na última década, porém segundo Apul e Karanfil (2015), a aplicabilidade industrial desses biossorventes ainda é pouco relatada. As escamas de tilápia estudadas nesse trabalho se mostraram, de acordo com os dados apresentados na Tabela 4.15, eficientes na remoção de íons Cu(II) quando comparadas a outros resíduos estudados. Essa eficiência aliada ao custo praticamente nulo, devido a grande quantidade de pisciculturas da espécie no estado do Paraná, faz das escamas de tilápia um potencial biossorvente a ser utilizado na purificação de efluentes. Uma próxima etapa da análise das escamas é a avaliação da sua capacidade em coluna de adsorção, seguida de ampliação para escala piloto para que haja confirmação de sua eficácia e então tenha aplicabilidade em escala industrial.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados experimentos para determinar a morfologia e constituição química das escamas de tilápia da espécie *Oreochromis niloticus*, sua capacidade de remoção de íons Cu(II) *in natura* e modificada quimicamente com HCl e NaOH, e também para investigar qual é o mecanismo atuante na retenção destes íons. Para isso foi feita a caracterização físico-química das escamas através das técnicas de fisissorção de N₂, picnometria a gás He, MEV com EDS, espectroscopia FT-IR e FT-Raman e análise das cargas residuais superficiais. Para avaliar a capacidade biossorbitiva dos íons Cu(II) foram realizados os testes cinético e de equilíbrio. As conclusões dos resultados obtidos são apresentadas a seguir.

A caracterização mostrou que os tratamentos químicos causaram perda de massa, aumento da carga residual superficial (potencial zeta) e alteraram a constituição química das escamas, entretanto, não alteraram a sua densidade, pH_{PCZ} e área superficial. A análise por fisissorção de N₂ apresentou resultados indicando a presença de microporos, porém com valores de área superficial e volume de poros muito pequenos.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que há diferença morfológica entre as faces interna (lisa) e externa (lamelada) das escamas. As análises espectroscópicas de raio-x por energia dispersiva (EDS), FT-IR e Raman constataram que as escamas são um composto natural, com parte orgânica (colágeno tipo I e seus constituintes) e parte inorgânica (hidroxiapatita e minerais), e que os principais grupos funcionais presentes na superfície das escamas são amida, carboxila, fosfato e carbonila.

Para a cinética de adsorção foi constatado que as melhores condições de operação foram em pH 3, temperatura de 30°C e velocidade de agitação 100 rpm. O modelo de pseudoprimeira ordem foi o que obteve o melhor ajuste aos dados cinéticos, tanto para as escamas *in natura* quanto para as tratadas quimicamente. Os tratamentos químicos mostraram uma diminuição na capacidade biossorbitiva das escamas.

A isoterma da escama *in natura* mostrou um melhor ajuste ao modelo de Langmuir com $q_{\text{máx}}$ calculado de $0,762 \text{ mEq g}^{-1}$, valor este bem próximo do obtido experimentalmente ($0,757 \text{ mEq g}^{-1}$) apresentando remoção de 95% dos íons Cu(II) com 1 g de escama.

Dos resultados obtidos da análise da concentração de íons em solução após a adsorção, apesar das concentrações de Cu(II) e Ca(II) não serem proporcionais os resultados indicam, baseado não só nos resultados da análise de concentração mas também nos resultados das espectroscopias FT-IR e Raman, que a troca iônica é o principal mecanismo, atuando na remoção de íons Cu (II) pela escama de tilápia.

Os resultados mostram que as escamas de tilápia (*Oreochromis niloticus*) utilizadas inteiras, o que diminuiria os custos de preparo para utilização em escala industrial, se mostraram eficientes na remoção de íons Cu (II), indicando ser um bioissorvente com alta capacidade de remoção.

5.2. SUGESTÕES

Para trabalhos futuros podemos sugerir:

- Avaliação de outros tipos de tratamentos químicos ou térmicos na capacidade bioissorvente das escamas;
- Testes em batelada utilizando efluente real;
- Testes com efluente real ou sintético em coluna de adsorção;
- Avaliação do comportamento das escamas em sistema bicomponente;
- Desenvolvimento de modelagem matemática do processo de remoção de íons metálicos pelas escamas de tilápia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDOLALI, A.; GUO, W.S.; NGO, H.H.; CHEN, S.S.; NGUYEN, N.C. Tung. **Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review.** Bioresources Technology, v.160, pp. 57–66, 2014.

AHMED S.H.; EL SHEIKH, E.M.; MORSY, A.M.A.. **Potentiality of uranium biosorption from nitric acid solutions using shrimp shells.** Journal of Environmental Radioactivity., 134C, pp. 120–127, 2014.

AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review.** Process Biochemical v. 40, pp. 997–1026, 2005.

ALLOWAY, R. J. **Heavy metals in soils.** London, Blackie Academic & Professional, 368p., 1995.

ALMEIDA NETO, A. F. **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eleição de íons de cobre e mercúrio em diferentes sistemas.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Tese (Doutorado), 2011.

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.

ANDREAZZA, R.; CAMARGO, F. A. O.; ANTONIOLLI, Z. I.; QUADRO, M. S.; BARCELOS, A. A. **Biorremediação de áreas contaminadas com cobre.** Revista de Ciências Agrárias, Lisboa, v. 36, n. 2, 2013.

ANNADURAI, G., JUANG, H.S., LEE, D.J. **Adsorption of heavy metal from water using banana and orange peels.** Water Science and Technology, v.47, pp. 185-190, 2002.

APUL, O.G.; KARANFIL, T. **Adsorption of synthetic organic contaminants by carbon nanotubes: A critical review.** Water Researchs, V. 68, pp. 34-55, 2015.

ARGUN, M.E., DURSUN, S., OZDEMIR, C., KARATAS, M.. **Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: thermodynamics and kinetics.** Journal Hazard. Mater. B 141, 77–85, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO COBRE. Anuário Estatístico 2014

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2008, **Toxicological profile for copper.** U.S. Department Of Health And Human Services Public Health Service. Atlanta, Geórgia. 512pp. Disponível em: <<http://www.astdr.cdc.gov/tosprofiles/tp5.pdf>>. (acesso em 14/07/2014).

- AYGUN, A., YENISOY-KARAKAS, S., DUMAN, I. **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.66, pp. 189–195, 2003.
- AZAB, M.S., PETERSON, P.J. **The removal of Cd(II) from water by the use of biological sorbents.** *Water Science Technology*, v. 21, pp. 1705–1706, 2012.
- AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. (eds). **Metals: Gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Atheneu, 2013. 554p.
- BABARINDE, N.A.A., OYEBAMIJI BABALOLA, J., ADEBOWALE SANNI, R. **Biosorption of lead ions from aqueous solution by maize leaf.** *International Journal Physical. Science*, v.1, pp. 23–26, 2013.
- BARBOSA, A.C. A. **A Criação de Tilápias em gaiolas.** EMPARN-Empresa de Pesquisa Agropecuária do Rio Grande do Norte, Lagoa Nova-RN. 2007.
- BARD, G. N. **Recuperação de ouro, prata e cobre de lama anódica proveniente do refino eletrolítico de cobre.** I Jornada do Programa de Capacitação Interna, CETEM, 1999.
- BARTZOKIS G, TISHLER TA, LU PH, VILLABLANCA P, ALTSHULER LL, CARTER M, HUANG D, EDWARDS N, MINTZ J. **Brain ferritin iron may influence age- and gender-related risks of neurodegeneration.** *Neurobiol Aging*.; n. 28, pp.414-23, 2007.
- BASU, A.; RAHAMAN, M. S.; MUSTAFIZ, S.; ISLAM, M. R. **Batch studies of lead adsorption from a multicomponent aqueous solution onto Atlantic cod fish scale (*Gadus morhua*) substrate.** *Journal Environmental Engineering*, v. 6, p .455-462, 2007.
- BAUMGARTNER, G.; PAVANELLI, C. S.; BAUMGARTNER, D.; BIFE E. G.; DEBONA, T; FRANA, V. A. **Peixes do baixo rio Iguaçu.** Editora Eduem, Maringá. 180 p., 2012.
- BAZARGAN-LARI, R;. BAHROLOLOOM, M.E.; NEMATI, A.; SALEHI, Z. **Adsorption of Cu (II) ions from industrial wastewater on natural hydroxyapatite extracted from bone ash.** *Journal of Food Agriculture Environment*, v.9, pp. 652-657, 2011.
- BERTOLINI, T. C. R.; IZIDORO, J. C. ; MAGDALENA, C. P.; FUNGARO, D. A. **Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto zeolites from coal fly and bottom ashes.** *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry* 5 , PP.179-191, 2013.
- BEZERRA, R. S.; SANTOS, J. F.; PAIVA, P. M. G.; CORREIA, M. T. S.; COELHO, L. C. B. B. ; VIEIRA, V. L. A. ; CARVALHO, J. R. L. B. **Partial purification and characterization of thermostable trypsin from pyloric caeca**

of tambaqui (*Colossoma macropomum*). Journal Food Biochemistry, v.25, p.199-210, 2001.

BHATTACHARYYA, U. N.; KHAN, A. **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.

BORBA, FERNANDO H. ; MÓDENES, APARECIDO N. ; ESPINOZA-QUIÑONES, FERNANDO RODOLFO ; MANENTI, DIEGO RICIERI ; NOGUEIRA, D.; BERGAMASCO, ROSANGELA. **Avaliação da remoção dos poluentes do efluente de curtume tratado pelos processos Eletro-Fenton e foto-Fenton**. Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online), v. 31, p. 44-53, 2014.

BOSCOLO, W.R.; FEIDEN, A. **Industrialização de tilápias**. Toledo: GFM Gráfica & Editora. 2007. 117p.

BOSSO, S.T. **Aplicação de escolécita na retenção de metais pesados em solução aquosa**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil. 58pp. 2001.

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.

BRECK, D.W. **Zeolite molecular sieve: structure, chemistry and use**. 1974

BUTT, H. J.; GRAF, K. & KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2006, 386pp.

CANELAS HM, DE JORGE FB, COSTA-SILVA. **Contribuição ao estudo do metabolismo do cobre.I: Metodologia da determinação do cobre em materiais biológicos**. Rev Paul Med. 1962; 61:350-55.

CÁRCAMO, J. J.; ALIAGA, A. E.; CLAVIJO, E.; BRAÑES, M. R.; CAMPOS VALLETTE, M. M. **Raman study of the shockwave effect on collagens.** *Spechtrochimica Acta Part A*, v. 86, p. 360-365, 2012.

CECHETTI, R.; SCHEIDT, W. F.; PAPI, M. A. P.; BLOEMER, G.; DRESH, A.; MARTINS, C. A. **Utilização de adsorventes alternativos de baixo custo para a remoção de corantes têxteis.** In: II ENDICT, Toledo-PR, p. 46-49, 2010.

CECHINEL, M. A. P.; ULSON DE SOUZA, S.M.A.G.; ULSON DE SOUZA, A.A. **Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone.** *Journal Cleaning Production*, v.65, pp. 342-349, 2014.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANAEMANTO AMBIENTAL, 2001, Manual de Gerenciamentos de Áreas Contaminadas, 2 ed. São Paulo. CETESB. 389p.

CHAGAS, A. P. **Argilas: as essências da terra.** São Paulo: Ed. Moderna, p.54, 1996.

CHEN, YN; CHAI, LY; SHU, YD. **Study of arsenic (V) adsorption on bone char from aqueous solution.** *Journal of Hazardous Materials*, v.160, pp.168–172, 2008.

CHOJNACKA, K. **Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications.** *Environment International*; v. 36; p. 299–307; 2010.

COLOMBO, A. **Biossorção dos íons cádmio e chumbo pela casca de soja.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013

CORTES, G. K. R. **Síntese e caracterização de híbridos à base de alginato de sódio e escamas de peixe para uso na remoção de espécies poluentes.** São Cristovão: Universidade Federal de Sergipe, Dissertação (Mestrado), 2010.

CUI, Y. **Chemically modified silica gel with p-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II).** *Microchemical Journal*, v.87, p.20, 2007.

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

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

DENG, T.; LI, Y. L.; HUA-WU, R. **Behavior and kinetics study of As(III) adsorption on three kinds of absorbent.** *Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE)*, pp 1467-1471. 2011

DEVLINA DAS, C.; VARSHINI, J. S.; NILANJANA, D. **Recovery of lanthanum(III) from aqueous solution using biosorbents of plant and animal origin: Batch and column studies.** *Minerals Engineering*, V. 69, pp. 40-56, 2014.

DIAS, M. A. **Determinação da idade em escamas.** *Biologia Pesqueira*, vol. 3, 1-6, 2007.

DINGER, D. **Medidas de pontos isoelétricos sem o uso de analisador de potencial zeta.** *Cerâmica Industrial*, V.11, nº3, pp. 23-24, 2006

DNPM - DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, Brasília. *Sumário Mineral Brasileiro: Bentonita.* v.29, Brasília, 2010.

DORNIANI, D.; KURA, A.; HUSSEIN, M.; FAKURAZI, S.; SHAARI, A.; AHMAD, Z. **Controlled-release formulation of perindopril erbumine loaded PEG-coated magnetite nanoparticles for biomedical applications.** *Journal of Materials Science*, V 49, N 24, P 8487-8497. 2014.

DOWDY, R. P. **Effect of intensive long training on Cooper and iron nutrition in man.** *Federation Proceedings*, 39,1980.

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

ELABD, A.A. ; ZIDAN, W.I.; ABO-ALY, M.M.; BAKIER, E.; ATTIA, M.S. **Uranyl ions adsorption by novel metal hydroxides loaded Amberlite IR120.** *Journal of Environment Radioactivity*, v.134, pp. 99–108, 2014.

ESPERIDIÃO, I. M.; NÓBREGA, O. **Os metais e o homem.** São Paulo: Editora Ática,1999.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, 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.

FARINELLA, N.V.; MATOS, G.D.; LEHMANN, E.L.; ARRUDA, M.A.Z. **Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment.** *Journal of Hazardous Materials*, V.154, pp. 1007–1012, 2014.

FARAJZADEH, M.A. ; VARDAST, M.R. **Rice bran an excellent sorbent for heavy metals from aqueous media, optimization of conditions.** *Journal of Chinese Chemical Society*, V.50, pp. 245–250, 2003.

FAROOQ, U.; KOZINSKI, J.A; KHAN, M.A.; ATHAR, M. **Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – a review of the recent literature.** *Bioresources Technology*, 101, pp. 5043–5053, 2010.

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.

FENG, D.; VAN DEVENTER, J.S.J.; ALDRICH, C. **Removal of pollutants from acid mine wastewater using metallurgical by-product slags.** Separation and Purification Technology, V. 40 (nº1), pp.61–67, 2004.

FLANIGEN, E.M.; BROACH, R.W. & WILSON, S.T., 2010, **Introduction.** In: KULPRATHIPANJA, S. (Ed). *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis.* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. pp. 1-26.

FONTES, V.A. **Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: Processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, RN, Brasil. 116pp, 2010.

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

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

GENG-FUHRMAN, H.; TJELL, J.C.; MCCONCHIE, D. **Adsorption of arsenic from water using activated neutralized red mud.** Environmental Science Technologies. V. 38, pp. 2428–2434, 2004.

GHAEDI, M.; SADEGHIAN, B.; PEBDANI, A.A.; SAHRAEI, R.; DANESHFAR, A.; DURAN, C. **Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon.** Chemical Engineering Journal, V. 187, pp. 133–141, 2012.

GREEN-RUIZ, C. **Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions by the clay mineral montmorillonite.** Bulletin Environmental Contaminant Toxicology, V 75, pp. 1137–1142, 2005.

GUIMARÃES, C. **Espectroscopia Raman e Infravermelho na molécula (4E)-4((E)-3-fenilalilidenomanino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Mato Grosso, Instituto de Física, Cuiabá-MT, 2011.

GUNTHER, W.M.R. **Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso.** Tese de Doutorado. Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil. 147pp. 1998.

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

GUPTA, V.K., SUHAS. **Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review.** *Journal of Environmental Management*, v.90, p.2313–2342, 2009.

HALTAFALL: I. N.; KAKOLOWICZ, W.; SILLÉN, L. G. WARNQVIST, B. **High-speed computers as a supplement to graphical methods - V. HALTAFALL, a general program for calculating the composition of equilibrium mixtures.** *Talanta*, 14: 1261-1286. Errata: 15(3) (1968) xi-xii, 1967.

HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio:** aplicação como adsorvente. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

HISHAM, S. B. **Single and binary sulfur removal components from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂.** *Applied Catalysis A: General*, V. 365-Issue 2, pp. 153-158, 2009.

HO, Y. S. **Review of second-order models for adsorption systems.** *Journal of Hazardous Materials B*, v. 136, p. 681–689, 2006.

HOMEM. E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, SP, Brasil. 112pp. 2001.

HOSLER, D.; MACFARLANE, A. **Copper sources, metal production, and metals trade in late Postclassic Mesoamerica.** *Science*, Sept 27, 1996, Vol. 273(5283), p.1819(6)

HOSSAIN, A. M.; HAO NGO, H.; GUO, W. S.; NGUYEN, T. V. **Removal of Copper from Water by Adsorption onto Banana Peel as Bioadsorbent.** *International Journal of Geomate*, Vol. 2, nº2, pp. 227-234, 2012.

HUANG, G.; SHI, X.J.; LANGRISH, A.G.T. **Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid.** *Chemical Engineering Journal*, V.152, pp. 434–439, 2009.

IKOMA, T.; KOBAYASHI, H.; TANAKA, J.; WALSH, D.; MANN, S. **Physical properties of type I collagen extracted from fish scales of *Pagrus major* and *Oreochromis niloticus*.** *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 32 p. 199–204, 2003.

JAIN S, SCHEUER PJ, ARCHER B, NEWMAN SP, SHERLOCK S. **Histological demonstration of copper and copper-associated protein in chronic liver diseases.** *J Clin Pathol*. 1978;31:784-90.

JIANG, Z.; LIU, Y.; SUN, X.; SHEN, Z.; HAN, C.; LI, C. **Adsorption of dibenzothiophene on modified activated carbons for ultra-deep desulfurization of fuel oils.** *Chinese Journal of Catalysis*, V. 24, pp. 649–650, 2003.

JIN, H.; JI, Z.; YUAN, J.; LI, J.; LIU, M.; XU, C.; DONG, J.; HOU, P.; HOU, S. **Research on removal of fluoride in aqueous solution by alumina-modified expanded graphite composite.** *Journal of Alloys and Compounds*, V. 620, pp. 361-367. 2015.

JOHNCILLA M, MITCHELL KA. **Pathology of the liver in copper overload.** *SeminLiver Dis.* ;31:239-44, 2011.

KARACA, S., GURSES, A., BAYRAK, R. **Effect of some pretreatments on the adsorption of methylene blue by Balkaya lignite.** *Energy Conversion Management.* v.45, pp.1693–1704, 2004.

KHAIARY, M. I.; MALASH, G. F.; HO, Y. S. **The use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems.** *Desalination*, v. 257, p. 93–101, 2010.

KLAASSEN, C. D. (ed). **Casarett e Doull's Toxicology: The basic science of poisons.** Texas: Mc Graw Hill Medical, 1310p., 2008.

KONGSRI, S.; JANPRADIT, K.; BUAPA, K.; TECHAWONGSTIEN, S.; CHANTHAI, S. **Nanocrystalline hydroxyapatite from fish scale waste: preparation, characterization and application for selenium adsorption in aqueous solution.** *Chemical Engineering Journal*, V.215, pp. 522–532, 2013.

KOTRBA, P.; General Introduction. In: KOTRBA, P.; MACKOVA, M.; MACEK, T.; **Microbial Biosorption of Metals.** Ed. Springer. 2011.

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.

KUMAR, R.; SRIPRIYA, R.; BALAJI, S.; KUMAR, M. S.; SEHGAL, P. K. **Physical characterization of succinylated type I collagen by Raman spectra and MALDI-TOF/MS and in vitro evaluation for biomedical applications.** *Journal of Molecular Structure*, v. 994, p. 17-124, 2011.

LAGERGREN, S.K. **About the theory of so called adsorption of soluble substances.** *Kungliga Svenska Vetenskapsakademins Handlingar*, v.24, pg. 1–39, 1898.

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

LIM, A. P.; ARIS, A. Z. **A review on economically adsorbents on heavy metals removal in water and wastewater.** *Rev. Environ. Sci. Biotechnol*, pp. 1–19, 2013.

LIU, C., NGO, H.H., GUO, W., TUNG, K.L. **Optimal conditions for preparation of banana peels, sugarcane bagasse and watermelon rind in removing copper from water.** *Bioresour. Technol.* 119, 349-354, 2012.

LIU, W.T.; ZANG, Y.; LI, G.Y.; MIAU, Y.Q.; WU, X.H. **Structure and composition of teleost scales from snakehead *Channa argus* (Cantor) (Perciformes: Channidae)**. *Journal Fish Biology*, v. 72, 1055–1067, 2008.

LOAEC, M.; OLIER, R.; GUEZENNEC, J. **Uptake of lead, cadmium and zinc by a novel bacterial expolysaccharide**. *Water Ressources*, V.31, pp.1171-1179, 1997.

LOPEZ-DELGADO, A.; PEREZ, C.; LOPEZ, F.A. **Sorption of heavy metals on blast furnace sludge**. *Water Research*, V.32, nº4, pp. 989–996, 2009.

MACHADO, M. B. **Avaliação do Processo de Eletrodialise Reversa no Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2008.

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.

MAGDALENA, C. P. **Adsorption of reactive Remazol Red RB dye of aqueous solution using zeolite of the coal ash and evaluation of acute toxicity with *Daphnia similis***. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2010

MAMEDE, M. C. S. **Avaliação econômica e ambiental do aproveitamento energético de resíduos sólidos no Brasil**. Dissertação – Engenharia Mecânica. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2013.

MARIN, P. **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, R. J. E. **Acumulação e Libertação de Metais Pesados por Briófitas Aquáticas**. Teses (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto: Porto, 2004.

MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como removedora de chumbo**. Dissertação (Mestrado) - Escola Nacional de Saúde Pública e Toxicologia, Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 105 pg., 1999.

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

MEUNIER, F. J. **American Zoologist**. V.24, 953 pp, 1984.

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, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; TRIGUEROS, D. E.G.; LAVARDA, F. L.; COLOMBO, A.; MORA, N. 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, 2011.

MÓDENES, A. N.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; **Cadmium biosorption by non-living aquatic *Egeria densa***. Water Science & Technology – WST, v.60, nº2, p. 293 – 300, 2009.

MÓDENES, N.A.; ESPINOZA, Q.R.F.; PALACIO, M.S., KROUMOV, D.A.; STUTZ, G.; TIRAO, G.; CAMERA, S.A. **Cr (VI) reduction by activated carbon and non-living macrophytes roots as assessed by KB spectroscopy**. Chemical Engineering Journal, V.162, pp. 266–272, 2010.

MONTANHER, S. F. **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.

MOREIRA, A. A.; HILSDORF, A. W. S.; SILVA, J. V.; SOUZA, V. R. **Variabilidade genética de duas variedades de tilápia nilótica por meio de marcadores microssatélites**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.42, p.521-526, 2007.

MOTA, J. A. CHAGAS, R. A.; VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R. **Synthesis and characterization of a novel fish scale-immobilized chitosan adsorbent-preliminary features of dichlorophenol sorption by solution calorimetry**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 229- 230, p. 346-353, 2012.

MOZES N AMORY D, LEONRD A, ROUXHET. **Surface Properties of Microbial Cells and their Role in Adhesion and Flocculation**. *Colloids and Surfaces*. v. 42, p. 313 – 329, 1989.

MPA - MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA. **Anuário estatístico da pesca e aquicultura**. Brasília, 2014. 136p.

MUMPTON, F.A. **Using Zeolites in Agriculture**. In: Innovative Biological Technologies for Lesser Developed Countries— Workshop Proceedings. Washington, DC: U.S. Congress, Office of Technology Assessment, OTA-13PF-29, July 1985.

NADEEM, R.; ANSARI, T. M.; KHALID, A. M. **Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization and optimization of Pb(II) biosorption by fish (*Labeo rohita*) scales**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, p. 64–73, 2008.

NAJA, G. M.; VOLESKY, B.; MURPHY, V.; **Biosorption, metals.** In: **Encyclopedia of Industrial Biotechnology**, Flickinger, M., ed. Wiley Interscience, NY. 2010.

NETO, J. W. **Avaliação de metais pesados em emissões atmosféricas de indústria automotiva por fluorescência de raios X.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, UNICAMP- Campinas, 2013.

NGUYEN, T. T., GOBINET, C., FERU, J., BRASSART -PASCO, S., MANFAIT, M., PIOT, O. **Characterization of Type I and IV Collagens by Raman Microspectroscopy: Identification of Spectral Markers of the Dermo-Epidermal Junction.** Spectroscopy: An International Journal, v. 27, p. 421–427, 2012.

OLIVEIRA, A. F.; BEMVENUTI, M. A. **O ciclo de vida de alguns peixes do Estuário da Lagoa dos patos, RS, informacoes para o Ensino Fundamental e Medio.** Cadernos de Ecologia Aquatica 1, v. 2, p. 19- 29, 2006.

OLIVEIRA, C. S. **Estudo cinético e termodinâmico da interação de corantes aniônicos com escamas do peixe Piau (*Leporinus elongatus*).** Dissertação de Mestrado, Núcleo de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe. 2009.

OLIVEIRA, R. C. **O Panorama da aquicultura no Brasil: a prática com foco na sustentabilidade.** Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade, v.2, p.71-89, 2009.

OLIVEIRA, S. A. **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.

OZDES, D.; DURAN, C.; SENTURK, H.B. **Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay.** Journal Environmental Management, V. 92, pp 3082–3090, 2011.

PATI, F. ; ADHIKARI, B.; DHARA, S. **Isolation and characterization of fish scale collagen of higher thermal stability.** Bioresource Technology, V.101 (10), pp. 3737–3742, 2010.

PESSATTI, M. L. **Aproveitamento dos subprodutos do pescado: meta 11.** Santa Catarina: Universidade do Vale do Itajaí, (Relatório final de ações prioritárias ao desenvolvimento da pesca e aqüicultura no sul do Brasil, convênio Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA). 2001.

PETERNELE, W.S.; COSTA, A.C.S.; SILVA SALLO, F. **Remoção do corante Azul 5G por adsorção em diferentes materiais lignocelulosicos.** Biomassa e energia. Revista Renabio, v 3, 2006.

PERIC, J., TRGO, M., VUKOJEVIC MEDVIDOVIC, N. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite: a comparison of adsorption isotherms. *Water Research* 38 (7), 2004.

PIETROBELLI, J. M. T. de A.; MÓDENES, A. N., FAGUNDES-KLEN, M. R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R. **Cadmium, Copper and Zinc Biosorption Study by Non-Living Egeria densa Biomass**. *Water Air Soil Pollut* , 202, p. 385–392, 2009.

PINEDO-HERNÁNDEZ, S.; DÍAZ-NAVA, C.; SOLACHE-RÍOS, M. **Sorption Behavior of Brilliant Blue FCF by a Fe-Zeolitic Tuff**. *Water, Air, & Soil Pollution*. V. 223, pp. 467-475. 2012

PINO, G. A. H. **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.

PRADO, A. G.S.; MOURA, A. O.; HOLANDA, M. S.; CARVALHO, T. O.; ANDRADE, R. D.A.; PESCARA, I. C.; OLIVEIRA, A. H.A.; OKINO, E. Y.A.; PASTORE, T. C.M.; SILVA, D. J.; ZARA, L. F. **Thermodynamic aspects of the Pb adsorption using Brazilian sawdust samples: Removal of metal ions from battery industry wastewater**. *Chemical Engineering Journal*, V. 160, I. 2, pp. 549-555, 2010.

PUIGDOMENECH, I., **Chemical Equilibrium Diagrams**. Stockholm, Sweden: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.

PUSCH, P. B. **Inventário de cargas de metais a partir de fontes difusas de poluição**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, UNICAMP- Campinas, 2007.

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.

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.

RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R.; AHMAD, A. **Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review**. *Journal of Hazardous Materials*, v.177, p.70–80, 2010.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. **A new type of secondary radiation**. *Nature*, v. 121, p. 501-502, 1928.

REDLICH, O., PETERSON, D.L. **A useful adsorption isotherm**, *Journal of Physics and Chemistry*, v.63, pp. 1024–1027, 1959.

RENZINI, M.; SEDRÁN, U.; PIERELLA L. **H-ZSM-11 and Zn-ZSM-11 zeolites and their applications in the catalytic transformation of LDPE**. Journal Analytic. And Applied Pyrolysis, 86 , pp. 215–220, 2009.

RIBEIRO, C. **Adsorção do corante reativo azul 5g utilizando escama de peixe como adsorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR, 2014.

RIVERA-HERNÁNDEZ, J. R.; GREEN-RUIZ, C. **Geosorption of As(III) from Aqueous Solution by Red Clays**. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, V 92, N 5, 2014.

ROY, G. M. **Activated carbon applications in the food and pharmaceutical industries**. Technomic Publishing Company, Inc. Basel, Switzerland. 1995.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como biossorvente**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Dissertação (Mestrado), 2008.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption process**. John Wiley & Sons, 1984.

SALGADO, P. E. T. **Metais em alimentos**. In: OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo, 1996. cap. 5.2, p. 443-460. (a)

SALGADO, P. E. T. **Toxicologia dos metais**. In: OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo, 1996. cap. 3.2, p. 154-172.(b)

SANKAR, S.; SEKAR, S.; MOHAN, R.; RANI, S.; SUNDARASEELAN, J.; SASTRY, T.P. **Preparation and partial characterization of collagen sheet from fish (*Lates calcarifer*) scales**. International Journal of Biological Macromolecules, V.42 (1), pp. 6–9, 2008.

SANTOS, E. B.; VIEIRA, E.F.S.; CESTARI, A. R.; BARRETO, L. S. **Caracterização de escamas do peixe piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu (II) de meio aquoso**. Química Nova, v. 32, n. 1, p. 134-138, 2008.

SARI, A.; TUZEN, M. **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.

SAWA, H.; TORII, T; NAKATA, H.; MATSUMOTO, K.; AOKI, K. **Separation of hidroxyapatite from scales of fish**. Journal Society of Materials Science, Tóquio, v. 45, n. 4, p. 455-458, 1996.

SEAP - Secretaria Especial de Aquicultura e Pesca. **Dados geográficos do Brasil**. Disponível em http://www.presidencia.gov.br/estrutura_presidencia/seap/. Acesso em 1 de junho de 2014.

SILVA, R. P. **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.

SILVEIRA, J. E. **Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário**. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Dissertação (Mestrado), 2012.

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

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

SOLGASWATER: E. G. **An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria**. Analytic Chemical Acta, 112: 375-383, 1979.

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.

SRIVIDYA, K.; MOHANTY, K. **Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: Equilibrium and kinetics studies**. Chemical Engineering Journal, v. 155, p. 666-673, 2009.

STOLTENBERG, R. M.; LIU, C.; BAO, Z. **Selective Surface Chemistry Using Alumina Nanoparticles Generated from Block Copolymers**. *Langmuir* Article. V27 (1), pp. 445-451. 2011.

Sud,D.; Mahajan, G.; Kaur, M.P. **Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review**. Bioresources Technology,V.99, 6017-6027 pp., 2008.

SUKHODUB, L. F.; MOSEKE, C.; SUKHODUB, L. B.; SULKIO-CLEFF, B.; MALEEV, V. Ya.; SEMENOV, M. A.; BEREZNYAK, E. G.; BOLBUKH, T. V. **Collagenhydroxyapatite-water interactions investigated by XRD, piezogravimetry, infrared and Raman spectroscopy**. *Journal of Molecular Structure*, v. 704, p. 53-58, 2004.

TAKISHITA, S. S.; LANNA, E. A. T.; DONZELE, J. L.; BOMFIM, M. A. D.; QUADROS, M.; SOUSA, M. P. **Níveis de lisina digestível em rações para alevinos de tilápia-do-Nilo**. Revista Brasileira de Zootecnia, v.38, p.2099-2105, 2009.

TEIXEIRA, V. G; COUTINHO, F. M. B.; GOMES; A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Química Nova, v. 24, nº 6, pp. 808-818. 2001

TROMMER, R. M.; SANTOS, L. A.; BERGMANN, C. P. **Técnica alternativa para obter recobrimentos de hidroxiapatita.** *Materials Science. Engineering*, n. 29, pg. 1770, 2009.

TSAI, W.T.; HSIEN, K.J.; CHANG, Y.M.; LO, C.C. **Removal of herbicide Paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth.** *Bioresource Technology*, v. 96, p. 657–663, 2005.

VAGHETTI, J.C.P.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; BRASIL, J. L.; CUNHA, B. M.; SIMON, N. M.; CARDOSO, N. F.; NOREÑA, C. P. Z. **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.

VARSIHINI, C.J.S.; DAS, D.; DAS, N. **Optimization of parameters for cerium(III) biosorption onto biowaste materials of animal and plant origin using 5-level Box-Behnken design: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and regeneration studies.** *Journal of Rare Earths*, V.32 (8), pp. 745-758, 2014.

VASSILIKI, T. G. B. **Utilização de geotecnologia para a avaliação do potencial de degradação hídrica das águas superficiais por agroquímicos: caso da sub-bacia do rio das antas..** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2008, Dissertação (Mestrado).

VELIOĞLU, H. M.; TEMIZ, H. T.; BOYACI, I. H. **Differentiation of fresh and frozen-thawed fish samples using Raman spectroscopy coupled with chemometric analysis.** *Food Chemistry*, V. 172, pp. 283-290, 2015.

VIEIRA, E. F. S.; CESTARI, A. R.; CHAGAS, R. A.; CORTES, G. K. da R. **Obtenção e caracterização de matriz apropriada para sistemas de liberação prolongada: estudos de liberação dos herbicidas atrazina e diuron.** *Química Nova*, São Paulo, v. 37, n. 3, 2014.

VIEIRA, E. F. S.; SANTOS, E. B.; CESTARI, A. R.; BARRETO, L. S. **Caracterização de escamas do peixe piau (*Leporinus elongatus*) e sua aplicação na remoção de Cu(II) de meio aquoso.** *Química Nova*, v.32, n°.1, p. 134-138, 2009.

VILLAESCUSA, I., FIOL, N., MARTINEZ, M., MIRALLES, N., POCH, J., SERAROLS, J. **Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalk wastes.** *Water Research*, V. 38, n° 4, pp. 992–1002, 2010.

VILLANUEVA-ESPINOSA, J. F.; ESPARZA, M. H.; TREVIN, F. A. R. **Adsorptive Properties of Fish Scales of *Oreochromis Niloticus* (Mojarra Tilapia) for Metallic Ion Removal from Waste Water.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 3563-3569, 2001.

VIRTA, R. **Zeolites . In: United States Geological Survey.** *Minerals Yearbook - Metals and Minerals.* United States Geological Survey Minerals Yearbook, v. 1, 1.055pp, 2005.

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

WAN L.; LI Y.; LI. C. **In situ processing and properties of nanostructured hydroxyapatite/alginate composite.** Journal Nanoparticle Research, v. 11, p. 691–699, 2009.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. **Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review.** Biossource Technology, v.99(10), pp. 3935-3948, 2008.

WANG , J.; CHEN, C. **Biosorbents for heavy metals removal and their future.** Biotechnology Advances, V.27, pp. 195–226, 2009.

WANG L.; AN X.; YANG F.; XIN .; ZHAO Y.; HU Q. **Isolation and characterisation of collagens from the skin,scale and bone of deep-sea redfish (*Sebastes mentella*).** Food Chemistry, v. 108, p. 616–623, 2008.

WANG, F.; GAO, Y.; SUN, Q.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. **Degradation of microcystin-LR using functional clay supported bimetallic Fe/Pd nanoparticles based on adsorption and reduction.** Chemical Engineering Journal, V. 255, pp. 55-62. Novembro, 2014.

WANG, S.; LI, H. **Structure directed reversible adsorption of organic dye on mesoporous silica in aqueous solution.** Micropor. Mesopor. Mater. 97,PP. 21–26, 2007.

WENG, C.H.; WU, Y. C. **Potential Low-Cost Biosorbent for Copper Removal: Pineapple Leaf Powder.** Journal of Environmental Engineering, V. 138, nº 3, pp. 286-292, 2012.

WINTER, A. **Desenvolvimento de tecnologia de destilação molecular reativa: projeto e construção da unidade.** Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas-SP, 2011.

WOLOWICZ, A.; HUBICKI, Z. **Adsorption characteristics of noble metals on the strongly basic anion exchanger Purolite A-400TL.** Journal of Materials Science. V. 49 (18), pp 6191-6202, 2014.

YANG, L., CHEN, J.P. **Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum sp.*** Bioresources and Technology, V.99 (2), pp. 297-307, 2008.

YANG, T. C.; ZALL, R. R. **Adsorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes.** Ind. Eng. Chem. Res. Dev., v. 23, p. 168-172, 1984.

YOUSSEF, A. M., EI-NABARAWY Th. SAMRA, S. E. **Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects* 235, p. 153. 2004.

ZHU , B.; FAN, T.; ZHANG, D. **Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw**. Journal of Hazardous Materials, V. 153, pp. 300–308, 2009.

ANEXO I

Tabela I.1 - Dados cinéticos e porcentagem de remoção de íons Cu (II) pela escama *in natura* em função do pH inicial de solução (temperatura de adsorção: 23°C, agitação: 90 rpm).

Tempo (min)	Q (mEq g ⁻¹)							
	pH 1		pH 2		pH 3		pH 4	
5	0,005	±0,004	0,007	±0,001	0,035	±0,016	0,003	±0,001
10	0,006	±0,000	0,010	±0,002	0,055	±0,000	0,016	±0,003
15	0,022	±0,002	0,050	±0,027	0,066	±0,019	0,009	±0,012
30	0,054	±0,006	0,099	±0,005	0,100	±0,010	0,059	±0,011
45	0,081	±0,009	0,147	±0,011	0,164	±0,004	0,122	±0,009
60	0,106	±0,005	0,186	±0,040	0,200	±0,014	0,204	±0,005
120	0,151	±0,020	0,264	±0,014	0,341	±0,001	0,352	±0,032
240	0,195	±0,006	0,309	±0,009	0,552	±0,021	0,472	±0,031
360	0,222	±0,008	0,328	±0,050	0,618	±0,000	0,519	±0,001
480	0,225	±0,007	0,329	±0,010	0,620	±0,005	0,519	±0,006
720	0,229	±0,003	0,331	±0,011	0,624	±0,001	0,511	±0,050
840	0,231	±0,003	0,330	±0,004	0,630	±0,002	0,515	±0,003
pH final	1,3		2,7		4,1		4,9	
% Remoção	17,1		24,8		48,8		41,5	

Tabela I.2 - Dados cinéticos e porcentagem de remoção de íons Cu (II) pela escama *in natura* em função da temperatura de adsorção (agitação: 90 rpm, pH 3,0).

Tempo (min)	q (mEq g ⁻¹)		
	20 °C	30 °C	40 °C
5	0,043 ±0,006	0,040 ±0,009	0,020 ±0,001
10	0,059 ±0,004	0,067 ±0,004	0,033 ±0,001
15	0,090 ±0,003	0,085 ±0,004	0,059 ±0,003
30	0,172 ±0,050	0,160 ±0,050	0,150 ±0,064
45	0,236 ±0,049	0,220 ±0,040	0,215 ±0,017
60	0,265 ±0,003	0,259 ±0,030	0,264 ±0,027
120	0,402 ±0,010	0,399 ±0,003	0,359 ±0,002
240	0,486 ±0,010	0,538 ±0,017	0,426 ±0,009
360	0,517 ±0,010	0,588 ±0,001	0,462 ±0,008
480	0,525 ±0,010	0,605 ±0,015	0,471 ±0,018
720	0,546 ±0,017	0,630 ±0,007	0,485 ±0,005
840	0,550 ±0,020	0,638 ±0,010	0,487 ±0,030
% Remoção	40,9	49,3	36,0

Tabela I.3 - Dados cinéticos e porcentagem de remoção de íons Cu (II) pela escama *in natura* em função da velocidade de agitação orbital (temperatura de adsorção: 30°C, pH 3,0).

Tempo (min)	q (mEq g ⁻¹)		
	80 rpm	100 rpm	150 rpm
5	0,032 ±0,008	0,024 ±0,002	0,022 ±0,010
10	0,058 ±0,005	0,065 ±0,005	0,073 ±0,013
15	0,086 ±0,008	0,099 ±0,007	0,119 ±0,001
30	0,126 ±0,007	0,127 ±0,004	0,159 ±0,006
45	0,178 ±0,004	0,189 ±0,002	0,214 ±0,001
60	0,209 ±0,008	0,248 ±0,011	0,272 ±0,038
120	0,328 ±0,011	0,371 ±0,014	0,398 ±0,020
240	0,485 ±0,015	0,532 ±0,015	0,537 ±0,010
360	0,545 ±0,010	0,591 ±0,001	0,591 ±0,010
480	0,586 ±0,013	0,629 ±0,010	0,617 ±0,015
720	0,592 ±0,007	0,635 ±0,008	0,623 ±0,014
840	0,600 ±0,01	0,637 ±0,03	0,633 ±0,012
% Remoção	44,2	48,0	47,7

Tabela I.4 - Dados cinéticos e porcentagem de remoção de íons Cu (II) pela escama *in natura* nas melhores condições de operação avaliadas (temperatura de adsorção: 30°C, pH 3,0 e agitação de 100 rpm).

Tempo (min)	q (mEq g⁻¹)
5	0,040 ±0,009
10	0,067 ±0,004
15	0,085 ±0,004
30	0,118 ±0,030
45	0,170 ±0,025
60	0,210 ±0,025
120	0,354 ±0,008
240	0,485 ±0,025
240	0,514 ±0,017
300	0,526 ±0,015
360	0,589 ±0,020
480	0,606 ±0,014
540	0,629 ±0,013
720	0,632 ±0,003
840	0,639 ±0,005
% Remoção	52,0