

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA  
MESTRADO E DOUTORADO

ANA PAULA MENEGHEL

**REMEDIÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR METAIS (Cd, Pb e Cr)  
UTILIZANDO TORTA DE SEMENTES DE *Moringa oleifera* Lam. COMO  
ADSORVENTE**

Marechal Cândido Rondon

2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CAMPUS DE MARECHAL CÂNDIDO RONDON  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA  
MESTRADO E DOUTORADO

ANA PAULA MENEGHEL

**REMEDIÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR METAIS (Cd, Pb e Cr)  
UTILIZANDO TORTA DE SEMENTES DE *Moringa oleifera* Lam. COMO  
ADSORVENTE**

Dissertação apresentada a Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr.

Co-orientadores: Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino

Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

Marechal Cândido Rondon

2012

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

M541r	Meneghel, Ana Paula Remediação de águas contaminadas por metais (Cd, Pb e Cr) utilizando torta de sementes de <i>Moringa oleifera</i> Lam. como adsorvente / Ana Paula Meneghel. - Marechal Cândido Rondon, 2012. 165 p.  Orientador: Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. Coorientador: Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino Coorientador: Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski  Dissertação (Mestrado em agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2012.  1. Água - Contaminação - Metais pesados. 2. Torta de moringa - Biossorção - Remoção dos metais pesados tóxicos. I. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. II. Título.  CDD 22.ed. 628.16 CIP-NBR 12899
-------	---

Ficha catalográfica elaborado por Marcia Elisa Sbaraini-Leitzke CRB-9/539



**unioeste**

**Universidade Estadual do Oeste do Paraná**

**Campus de Marechal Cândido Rondon - CNPJ 78680337/0003-46**  
Rua Pernambuco, 1777 - Centro - Cx. P. 91 - <http://www.unioeste.br>  
Fone: (45) 3284-7878 - Fax: (45) 3284-7879 - CEP 85960-000  
Marechal Cândido Rondon - PR.



Estado do Paraná

Ata da reunião da Comissão Julgadora da Defesa de Dissertação da Engenheira Agrônoma **Ana Paula Meneghel**. Aos trinta dias do mês de março de 2012, às 08h30min, sob a presidência do Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior em sessão pública reuniu-se a Comissão Julgadora da defesa da Dissertação da Engenheira Agrônoma Ana Paula Meneghel, discente do Programa de Pós-Graduação *stricto sensu* em Agronomia – Nível Mestrado com área de concentração em **"PRODUÇÃO VEGETAL"**, visando à obtenção do título de **"MESTRE EM AGRONOMIA"**, constituída pelos membros: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley (UEL), Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (UNIPAR), Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino, Prof. Dr. José Renato Stangarlin e Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).

Iniciados os trabalhos, a candidata apresentou seminário referente aos resultados obtidos e submeteu-se à defesa de sua Dissertação, intitulada: **"REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS POR METAIS (Cd, Pb e Cr) UTILIZANDO TORTA DE SEMENTES DE *Moringa oleifera* Lam. COMO ADSORVENTE"**.

Terminada a defesa, procedeu-se ao julgamento dessa prova, cujo resultado foi o seguinte, observada a ordem de arguição:

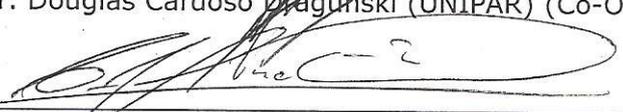
Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley.....	Aprovada
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski.....	Aprovada
Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino.....	Aprovada
Prof. Dr. José Renato Stangarlin.....	Aprovada
Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador).....	Aprovada

Apurados os resultados, verificou-se que a candidata foi habilitada, fazendo jus, portanto, ao título de **"MESTRE EM AGRONOMIA"**, área de concentração: **"PRODUÇÃO VEGETAL"**. Do que, para constar, lavrou-se a presente ata, que vai assinada pelos senhores membros da Comissão Julgadora.

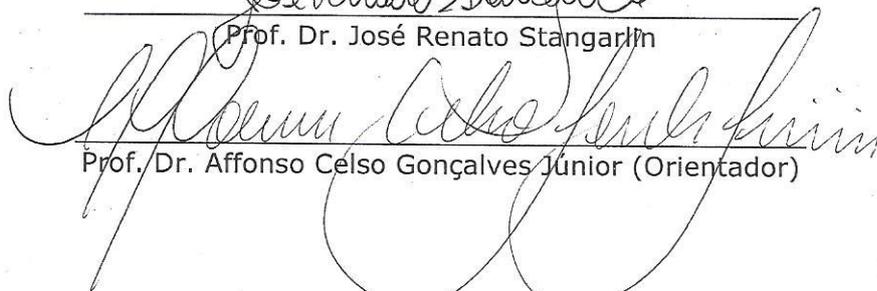
Marechal Cândido Rondon, 30 de março de 2012.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. César Ricardo Teixeira Tarley (UEL)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski (UNIPAR) (Co-Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino (Co-Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Renato Stangarlin

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Affonso Celso Gonçalves Júnior (Orientador)

À minha família.

Especialmente aos meus pais, Olivio Meneghel e Maria Luiza Galante Meneghel pelo exemplo de pais e profissionais corretos, pelo caráter, humildade, honestidade e força.

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por se fazer presente em todos os momentos e por sempre colocar pessoas especiais em minha vida.

Aos meus pais, Olivio Meneghel e Maria Luiza Galante Meneghel, pelas palavras de incentivo, apoio constante, ensino diário e por fazerem de seus dias, dias de seus filhos... Meu porto seguro, e principalmente minha fonte de inspiração.

Ao meu Professor, Orientador e acima de tudo, Amigo, Dr. Affonso Celso Gonçalves Jr. pelo conhecimento partilhado, compreensão, oportunidade e estímulo para a realização deste trabalho. Um grande exemplo de dedicação ao meio científico... Meus agradecimentos pelos preciosos conselhos e pela inestimável confiança.

Aos meus Co-orientadores, Professor Dr. Douglas Cardoso Dragunski da Universidade Paranaense e Professor Dr. Cleber Antonio Lindino da Universidade Estadual do Oeste do Paraná pelo auxílio e interesse em todos os momentos.

Ao Professor Dr. José Renato Stangarlin da Universidade Estadual do Oeste do Paraná pelas contribuições a mim dedicadas.

Ao Professor Dr. César Ricardo Teixeira Tarley da Universidade Estadual de Londrina pela realização das análises de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, fundamentais para a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

Ao meu namorado Raphael Spessatto pelas palavras de carinho e amor, paciência e compreensão. Obrigada por fazer parte da minha vida, por ser um homem íntegro, um profissional exemplar e um amigo sincero.

À minha amiga e companheira de trabalho Fernanda Rubio pela amizade, carinho, preocupação, cumplicidade e por todas as horas divididas entre alegrias e tristezas durante a realização deste projeto.

Ao meu amigo Leonardo Strey pela solidariedade, transmitindo conhecimento, incentivo, amizade, força e por não medir esforços durante toda esta etapa.

Aos grandes amigos Gustavo Ferreira Coelho, Herbert Nacke e Daniel Schwantes por todas as discussões, sugestões, esclarecimentos dispensados e pela fundamental ajuda em todos os momentos.

Aos amigos e técnicos do laboratório de Química Ambiental e Instrumental, Emerson Silveira Gasparotto e Gilmar Divino Gomes pela paciência, disposição e auxílio.

Aos meus amigos do GESOMA: Endrigo Antônio de Carvalho, Mayara Mitiko Yoshihara, Ivair Nava, Gustavo Lindner, Fábio Augusto Roweder, Luana Sandmann, Natana Camila Prass, Lucas Wachholz, Ricardo Braga, Diego R. Lambert e Maico R. B. Hoffmann, por todo o apoio e principalmente por me proporcionarem momentos de alegria e distração.

As amigas Aletéia Lang, Heloísa Maria Formentini, Éverli Moers e Cristiane Meinerz, pela ajuda dispensada, pelos vários momentos de descontração e pela companhia diária durante esta etapa.

A Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes pelo concedimento da bolsa de mestrado.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

LISTA DE EQUAÇÕES .....	8
LISTA DE FIGURAS .....	10
LISTA DE TABELAS .....	13
LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SIMBOLOS .....	15
RESUMO .....	20
ABSTRACT .....	21
<b>CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS .....</b>	<b>22</b>
1 INTRODUÇÃO .....	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 A cultura da <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	24
2.1.1 Utilização da moringa no tratamento de águas .....	28
2.2 Materiais adsorventes .....	30
2.2.1 Biossorventes .....	30
2.3 Metais pesados no meio ambiente.....	32
2.3.1 Cádmio (Cd).....	34
2.3.2 Chumbo (Pb) .....	35
2.3.3 Cromo (Cr).....	35
2.4 Poluição hídrica por metais pesados tóxicos.....	36
2.4.1 Remediação dos recursos hídricos contaminados por metais.....	39
2.5 Adsorção.....	42
2.5.1 Processo de adsorção .....	42
2.5.2 Tipos de adsorção .....	44
2.5.3 Fatores que afetam a adsorção.....	45
2.5.4 Isotermas de adsorção .....	53
2.6 Dessorção .....	58
3 REFERÊNCIAS .....	60
<b>CAPÍTULO II – BIOSSORÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS UTILIZANDO A TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA .....</b>	<b>75</b>
RESUMO .....	75
ABSTRACT .....	76
1 INTRODUÇÃO.....	77

2	MATERIAL E MÉTODOS.....	78
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	83
4	CONCLUSÕES.....	100
5	REFERÊNCIAS .....	101
	<b>CAPÍTULO III – APLICABILIDADE DA TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE ÁGUAS .....</b>	<b>106</b>
	RESUMO .....	106
	ABSTRACT .....	107
1	INTRODUÇÃO.....	108
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	109
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	114
4	CONCLUSÕES.....	130
5	REFERÊNCIAS .....	131
	<b>CAPÍTULO IV – BIODSORÇÃO E REMOÇÃO DE CROMO DE ÁGUAS POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DA TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA (<i>Moringa oleifera</i> Lam.) .....</b>	<b>137</b>
	RESUMO .....	137
	ABSTRACT .....	138
1	INTRODUÇÃO.....	139
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	140
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	145
4	CONCLUSÕES.....	160
5	REFERÊNCIAS .....	160
	<b>CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>165</b>

## LISTA DE EQUAÇÕES

### CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Equação 1: Variação da energia livre de Gibbs.....	49
Equação 2: Equação de Van` t Hoff .....	49
Equação 3: Forma linear do modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....	51
Equação 4: Forma linear do modelo cinético de pseudossegunda ordem .....	52
Equação 5: Forma linear do modelo cinético de Elovich.....	52
Equação 6: Forma linear do modelo cinético de difusão intrapartícula .....	53
Equação 7: Quantidade adsorvida no equilíbrio.....	55
Equação 8: Forma linear do modelo matemático de Langmuir.....	56
Equação 9: Forma linear do modelo matemático de Freundlich.....	57
Equação 10: Forma linear do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich .....	58
Equação 11: Energia média de sorção pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich ..	58
Equação 12: Porcentagem de dessorção .....	59

### CAPÍTULO II – BIOSSORÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS UTILIZANDO A TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA

Equação 1: Quantidade adsorvida no equilíbrio.....	81
Equação 2: Porcentagem de remoção .....	81
Equação 3: Porcentagem de dessorção .....	82
Equação 4: Forma linear do modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....	89
Equação 5: Forma linear do modelo cinético de pseudossegunda ordem .....	89
Equação 6: Forma linear do modelo cinético de Elovich.....	89
Equação 7: Forma linear do modelo cinético de difusão intrapartícula .....	89
Equação 8: Forma linear do modelo matemático de Langmuir.....	93
Equação 9: Parâmetro de equilíbrio pelo modelo matemático de Langmuir .....	93
Equação 10: Forma linear do modelo matemático de Freundlich.....	93
Equação 11: Forma linear do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich .....	94
Equação 12: Energia média de sorção pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich ..	94
Equação 13: Variação da energia livre de Gibbs.....	98
Equação 14: Equação de Van` t Hoff .....	98

### **CAPÍTULO III – APLICABILIDADE DA TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE ÁGUAS**

Equação 1: Quantidade adsorvida no equilíbrio.....	111
Equação 2: Porcentagem de remoção .....	112
Equação 3: Porcentagem de dessorção .....	113
Equação 4: Forma linear do modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....	120
Equação 5: Forma linear do modelo cinético de pseudossegunda ordem .....	120
Equação 6: Forma linear do modelo cinético de Elovich.....	120
Equação 7: Forma linear do modelo cinético de difusão intrapartícula .....	120
Equação 8: Forma linear do modelo matemático de Langmuir.....	124
Equação 9: Parâmetro de equilíbrio pelo modelo matemático de Langmuir .....	124
Equação 10: Forma linear do modelo matemático de Freundlich .....	125
Equação 11: Forma linear do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich .....	125
Equação 12: Energia média de sorção pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich	125
Equação 13: Variação da energia livre de Gibbs.....	128
Equação 14: Equação de Van't Hoff .....	128

### **CAPÍTULO IV – BIOSORÇÃO E REMOÇÃO DE CROMO DE ÁGUAS POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DA TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA (*Moringa oleifera* Lam.)**

Equação 1: Quantidade adsorvida no equilíbrio.....	142
Equação 2: Porcentagem de remoção .....	143
Equação 3: Porcentagem de dessorção .....	144
Equação 4: Forma linear do modelo cinético de pseudoprimeira ordem .....	149
Equação 5: Forma linear do modelo cinético de pseudossegunda ordem .....	150
Equação 6: Forma linear do modelo cinético de Elovich.....	150
Equação 7: Forma linear do modelo cinético de difusão intrapartícula .....	150
Equação 8: Forma linear do modelo matemático de Langmuir.....	153
Equação 9: Parâmetro de equilíbrio pelo modelo matemático de Langmuir .....	153
Equação 10: Forma linear do modelo matemático de Freundlich .....	153
Equação 11: Forma linear do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich .....	154
Equação 12: Energia média de sorção pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich	154
Equação 13: Variação da energia livre de Gibbs.....	157
Equação 14: Equação de Van't Hoff .....	157

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Figura 1: Árvore (a), folhas (b) e vagens com sementes (c) da espécie <i>Moringa oleifera</i> Lam. ....	25
Figura 2: Equivalência de 1 g de folhas de <i>Moringa oleifera</i> Lam. comparada a outros alimentos. ....	26
Figura 3: Etapas do processo de adsorção. ....	43
Figura 4: Ilustração dos componentes do processo de adsorção. ....	43
Figura 5: Formas apresentadas pelas isotermas. ....	55

### CAPÍTULO II – BIOSSORÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS UTILIZANDO A TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA

Figura 1: Espectros de infravermelho da torta de sementes de <i>M. oleifera</i> Lam. ....	84
Figura 2: Imagem por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 800, 3000, 6000 e 20000 vezes. ....	85
Figura 3: Gráfico do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) da <i>M. oleifera</i> Lam. ....	86
Figura 4: Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução na remoção de Cd. ....	87
Figura 5: Porcentagem de remoção de Cd em função do tempo de contato. ....	88
Figura 6: Modelos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção de Cd sobre a torta das sementes de <i>M. oleifera</i> Lam. ....	90
Figura 7: Isotermas de adsorção de Cd sobre a torta de <i>M. oleifera</i> Lam. (a) e sobre o carvão ativado (b). ....	92
Figura 8: Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a torta das sementes de moringa (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f), respectivamente. ....	97

### **CAPÍTULO III – APLICABILIDADE DA TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE ÁGUAS**

Figura 1: Espectros de infravermelho do adsorvente <i>M. oleifera</i> Lam. ....	114
Figura 2: Imagens por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 200, 3000, 6000 e 20000 vezes. ....	116
Figura 3: Gráfico do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) da tortas das sementes de <i>M. oleifera</i> Lam. ....	117
Figura 4: Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução na remoção de Pb. ....	117
Figura 5: Porcentagem de remoção de Pb em função do tempo de contato com o adsorvente. ....	119
Figura 6: Gráficos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção de Pb sobre a torta das sementes de moringa. ....	121
Figura 7: Isotermas de equilíbrio de adsorção de Pb sobre a torta de moringa (a) e sobre o carvão ativado (b). ....	123
Figura 8: Modelos matemáticos de Langmuir (a), Freundlich (b) e Dubinin-Radushkevich (c) para adsorção de Pb sobre a torta das sementes de moringa. ....	127
Figura 9: Eficiência de remoção (%) de Pb em função da temperatura ( $^{\circ}C$ ). ....	128

### **CAPÍTULO IV – BIOSSORÇÃO E REMOÇÃO DE CROMO DE ÁGUAS POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DA TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA (*Moringa oleifera* Lam.)**

Figura 1: Espectros de infravermelho do adsorvente <i>M. oleifera</i> Lam. ....	145
Figura 2: Imagens por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 200, 800, 3000 e 20000 vezes. ....	146
Figura 3: Gráfico do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) da torta das sementes de <i>M. oleifera</i> Lam. ....	147
Figura 4: Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução na remoção de Cr. ....	148
Figura 5: Porcentagem de remoção de Cr em função do tempo de contato. ....	149
Figura 6: Modelos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) na adsorção de Cr sobre a torta das sementes de moringa. ....	151

Figura 7: Isotermas de equilíbrio de adsorção de Cr sobre a torta das sementes de moringa (a) e sobre o carvão ativado (b).....	152
Figura 8: Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a torta das sementes de moringa (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f), respectivamente. ....	156
Figura 9: Eficiência de remoção (%) de Cr pela torta das sementes de <i>M. oleifera</i> Lam.em função da temperatura (°C).....	157

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Tabela 1: Classificação taxonômica da <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	24
Tabela 2: Composição do óleo de <i>Moringa oleifera</i> Lam.....	27
Tabela 3: Resolução nº 357 do CONAMA e Portaria nº 518 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb e Cr .....	38
Tabela 4: Constantes relacionadas aos metais estudados .....	48

### CAPÍTULO II – BIOSSORÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS UTILIZANDO A TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA

Tabela 1: Parâmetros operacionais utilizados na determinação de Cd por EAA/chama.....	79
Tabela 2: Parâmetros cinéticos de adsorção de Cd sobre a torta das sementes <i>M. oleifera</i> Lam. ....	91
Tabela 3: Capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) de Cd sobre alguns materiais adsorventes e os modelos cinéticos de adsorção.....	92
Tabela 4: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de adsorção de Cd sobre a torta de <i>M. oleifera</i> Lam. e carvão ativado .....	95
Tabela 5: Valores de $Q_{eq}$ obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd sobre a torta de <i>M. oleifera</i> Lam. ....	98

### CAPÍTULO III – APLICABILIDADE DA TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE ÁGUAS

Tabela 1: Parâmetros operacionais utilizados na determinação de Pb por EAA/chama.....	110
Tabela 2: Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Pb sobre a torta das sementes de <i>M. oleifera</i> Lam. ....	122
Tabela 3: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de biossorção de Pb sobre a torta de <i>M. oleifera</i> Lam. ....	126
Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Pb sobre a torta das sementes de <i>M. oleifera</i> Lam.....	129

**CAPÍTULO IV – BIOSSORÇÃO E REMOÇÃO DE CROMO DE ÁGUAS POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DA TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA (*Moringa oleifera* Lam.)**

Tabela 1: Parâmetros operacionais utilizados na determinação de Cr por EAA/chama .....	141
Tabela 2: Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cr sobre a torta das sementes de <i>M. oleifera</i> Lam. ....	151
Tabela 3: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de biossorção de Cr sobre a torta de <i>M. oleifera</i> Lam. e para o carvão ativado .....	154
Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cr sobre a torta das sementes de <i>M. oleifera</i> Lam. ....	158

## LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SIMBOLOS

A	velocidade de quimiossorção inicial pelo modelo de Elovich
a.C.	antes de Cristo
Al	alumínio
As	arsênio
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
B	extensão de cobertura da superfície e energia de ativação da quimiossorção pelo modelo de Elovich
b	intensidade de interação do íon com os sítios ativos do adsorvente pelo modelo de Langmuir
$B_d$	energia de adsorção pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich
C	carbono
$\text{CaCl}_2$	cloreto de cálcio
$\text{CaCO}_3$	carbonato de cálcio
Cd	cádmio
$\text{CdCl}_2$	cloreto de cádmio
$C_{eq}$	concentração em equilíbrio na solução
$C_{eq(ads.)}$	concentração adsorvida no equilíbrio pelo adsorvente
$C_{eq(des.)}$	concentração de íons desorvidos pelo adsorvente
C-H	hidrocarboneto
$C_i$	efeito da espessura da camada limite pelo modelo de difusão intrapartícula
cm	centímetro
$\text{cm}^{-1}$	por centímetro
Co	cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	cromo
$\text{CrCl}_3$	cloreto de cromo (III)
Cu	cobre
$C_0$	concentração inicial do íon em solução
C-O	carboxila

$C_6H_{14}$	n-hexano
D	porcentagem de dessorção pelo adsorvente
D-R	Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich
E	energia média de sorção pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich
EAA/chama	espectrometria de absorção atômica modalidade chama
EDTA	ácido etileno diamino tetracético
ETA	Estação de Tratamento de Água
Fe	ferro
g	grama
<i>g</i>	gravidade
$g\text{ cm}^{-3}$	grama por centímetro cúbico
$g\text{ mg}^{-1}$	grama por miligrama
$g\text{ mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$	grama por miligrama por minuto
$g\text{ mg}^{-1}\text{ min}^{-1/2}$	grama por miligrama por meio minuto
h	hora
H	hidrogênio
ha	hectare
HCl	ácido clorídrico
Hg	mercúrio
$HNO_3$	ácido nítrico
$H_2SO_4$	ácido sulfúrico
IUPAC	International Union Pure and Applied Chemistry
IV	espectroscopia do infravermelho
$J\text{ mol}^{-1}K^{-1}$	Joule por mol por Kelvin
K	Kelvin
KBr	brometo de potássio
KCl	cloreto de potássio
$K_d$	coeficiente de distribuição termodinâmico
$K_f$	constante de adsorção pelo modelo matemático de Freundlich
kg	quilograma
$K_{id}$	constante de difusão intrapartícula pelo modelo de difusão intrapartícula
$kJ\text{ mol}^{-1}$	quilojoule por mol

$\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	quilojoule por mol por Kelvin
$K_L$	intensidade de interação do íon com os sítios ativos do adsorvente pelo modelo de Langmuir
kV	quilovolt
$K_1$	constante de velocidade pelo modelo de pseudoprimeira ordem
$K_2$	constante de velocidade pelo modelo de pseudossegunda ordem
L	litro
ln	logaritmo neperiano
log	logaritmo
MEV	microscopia eletrônica de varredura
m	massa
MG	Minas Gerais
mg	miligrama
$\text{mg g}^{-1}$	miligrama por grama
$\text{mg L}^{-1}$	miligrama por litro
min	minuto
$\text{min}^{-1}$	por minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
Mn	manganês
Mo	molibdênio
$\text{mol g}^{-1}$	mol por grama
$\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$	mol ao quadrado por Joule ao quadrado
$\text{mol L}^{-1}$	mol por litro
M.S.	Ministério da Saúde
n	intensidade de adsorção e heterogeneidade do adsorvente pelo modelo matemático de Langmuir
NaOH	hidróxido de sódio
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	citrato de sódio
Ni	níquel
nm	nanômetro
$n^\circ$	número
nox	número de oxidação

O-H	hidroxila
P.A.	para análise
Pb	chumbo
pH	potencial hidrogeniônico
pH <sub>PCZ</sub>	ponto de carga zero
pK <sub>hidrólise</sub>	potencial de hidrólise
Q <sub>d</sub>	Capacidade máxima de adsorção pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich
Q <sub>eq</sub>	quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q <sub>eq</sub> (exp.)	valor experimental da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q <sub>eq</sub> (calc.)	valor calculado da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente
Q <sub>m</sub>	capacidade máxima de adsorção pelo modelo matemático de Langmuir
Q <sub>t</sub>	quantidade de íons adsorvida no tempo t
R	constante universal dos gases
R <sub>L</sub>	parâmetro de equilíbrio pelo modelo matemático de Langmuir
R <sup>2</sup>	coeficiente de determinação
rpm	rotação por minuto
t	tempo
T	temperatura
Zn	zinco
U	urânio
UEL	Universidade Estadual de Londrina
Unioeste	Universidade Estadual do Oeste do Paraná
USEPA	United States Environmental Protection Agency
V	vanádio
V	volume
VMP	valor máximo permitido
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
ΔH	variação da entalpia
ΔS	variação da entropia

%	porcentagem
°C	graus Celsius
<	menor
>	maior
ε	potencial de Polanyi

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficácia do uso da torta de moringa como bioissorvente na remoção dos metais pesados tóxicos cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr) de águas contaminadas. O material adsorvente foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV) e determinação do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ). Os efeitos na variação da massa do adsorvente, pH da solução, tempo de contato e temperatura foram avaliados na busca de condições ótimas de adsorção. Nos estudos preliminares variaram-se as massas do adsorvente (200-1200 mg) e as condições de pH (5,0; 6,0 e 7,0). Os estudos de tempo foram realizados em um intervalo de 20-180 min e os estudos de temperatura na faixa de 25 a 65 °C. A massa utilizada para os estudos relacionados ao tempo, temperatura e isotermas de adsorção foi de 400 mg para os três metais estudados. Com relação aos valores de pH da solução, houve diferença entre eles, sendo que para o Cd a maior quantidade removida ocorreu em condição de pH 7,0, para o Pb em pH 6,0 e para o Cr em pH 5,0. O tempo para que o sistema atingisse o equilíbrio também variou entre os metais estudados, sendo 160 min para o Cd, 20 min para o Pb e 120 min para o Cr. As isotermas de equilíbrio foram obtidas com base nas condições ótimas pré-estabelecidas para cada metal e os ajustes matemáticos foram realizados por meio dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Para o Cd e para o Pb os melhores ajustes foram obtidos pelos modelos de Freundlich e D-R e para o Cr o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Langmuir. O valor estimando da capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) de Cd sobre a torta das sementes de moringa foi de 7,864 mg g<sup>-1</sup>, para o Pb de 12,243 mg g<sup>-1</sup> e para o Cr de 3,191 mg g<sup>-1</sup>. O processo mostrou possuir natureza química para os três metais conforme os resultados de pseudosegunda ordem e dos valores da energia média de sorção (E). Foram realizados estudos comparativos com o carvão ativado, utilizando as mesmas condições otimizadas das isotermas de adsorção e do processo de dessorção. De acordo com a porcentagem de dessorção observada, concluiu-se que o bioissorvente possui forte interação com os três metais. Os resultados mostraram que o bioissorvente proveniente da moringa pode constituir uma alternativa sustentável de baixo custo, por não ter sofrido tratamento prévio e por se tratar de um coproduto na remoção dos cátions metálicos (Cd, Pb e Cr) presentes em águas. Tais conclusões, se somadas aos resultados de um plantio bem-sucedido da espécie, ao elevado teor de óleo vegetal e a riqueza nutricional de suas folhas, fazem com que a espécie mereça maior atenção nas diversas regiões brasileiras.

**Palavras-chave:** bioissorção, contaminação hídrica, metais pesados, *Moringa oleifera* Lam., sustentabilidade.

## ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the efficacy of using moringa seeds as biosorbent in the removal of toxic heavy metals cadmium (Cd), lead (Pb) and chromium (Cr) of contaminated water. The adsorbent material was characterized by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and determining the point of zero charge ( $pH_{PZC}$ ). The effects on the variation of the mass of adsorbent, solution pH, contact time and temperature were evaluated in the search for optimal conditions of adsorption. Preliminarily were tested the masses of adsorbent (200-1200 mg) and pH conditions (5.0, 6.0 and 7.0). The time studies were conducted in a range of 20-180 min and temperature studies in the range of 25-65 °C. The mass of adsorbent used for the studies related to time, temperature and isotherms was 400 mg for all three metals. With respect to the values of pH of the solution, there was difference between them, to the Cd as much removed occurred in condition of pH 7.0, for the Pb at pH 6.0 and for the Cr at pH 5.0. The time for the system to achieve the equilibrium also varied, being 160 min for Cd, 20 min for Pb and 120 min for Cr. Isotherms were obtained based on pre-established optimum conditions for each metal and mathematical adjustments were performed using the mathematical models of Langmuir, Dubinin-Radushkevich and Freundlich (D-R). For Cd and Pb the best adjustments have been obtained by Freundlich and D-R models and Cr the best fit was obtained by the Langmuir model. The estimated value of the maximum capacity of adsorption ( $Q_m$ ) of Cd on moringa seeds was  $7.864 \text{ mg g}^{-1}$ , for Pb it was  $12.243 \text{ mg g}^{-1}$  and for Cr was  $3.191 \text{ mg g}^{-1}$ . The process showed chemical nature to all metals as the results of pseudosecond order and the values of average energy of sorption (E). Comparative studies were performed with the activated carbon, using the same conditions of the isotherms and the desorption process. According to the percentage of desorption observed, it was concluded that the biosorbent has strong interaction with the three metals. The results showed that the adsorbent from moringa seeds can be a sustainable alternative for low-cost, not having undergone previous treatment and because it is a byproduct in the removal of metal cations (Cd, Pb and Cr) present in the waters. These conclusions, if added to the results of a successful planting of species, the high content of vegetable oil and nutritional wealth of their leaves, making the specie deserves greater attention in various regions of Brazil.

**Keywords:** biosorption, water contamination, heavy metals, *Moringa oleifera* Lam., sustainability.

## CAPÍTULO I – CONSIDERAÇÕES GERAIS

### 1 INTRODUÇÃO

A *Moringa oleifera* Lam. é uma planta pertencente à família Moringaceae (KATAYON et al. 2006), originária da Índia e tornou-se conhecida em diversas regiões do mundo sendo, que no Brasil, sua introdução inicialmente limitou-se à ornamentação (KERR e SILVA, 1999). O uso das sementes de moringa na remoção de cor e turbidez de água para fins potáveis, já vem sendo praticado em países da Ásia e África há mais de 4000 anos, mas sua aplicação em nosso país tem sido bastante limitada e se restringe aos estados do nordeste (VERSIANI, 2008). A espécie possui a capacidade de flocular e coagular material particulado em águas naturais e vários estudos têm sido desenvolvidos utilizando a moringa no tratamento de águas residuárias devido às suas propriedades de coagulação, floculação e características adsorventes (OKUDA, 2001).

Os problemas causados ao meio ambiente têm sido uma constante preocupação para vários segmentos da sociedade, tanto por parte de organizações governamentais, não governamentais, pesquisadores envolvidos em diversas áreas e principalmente do setor industrial, o qual tem sido amplamente cobrado no que diz respeito à adaptação de sistemas ambientalmente mais seguros (TEIXEIRA et al., 2004).

Um dos principais responsáveis pelo comprometimento dos recursos hídricos é o elevado desenvolvimento industrial e agropecuário ocorrido nos últimos anos e, neste sentido, a contaminação por metais pesados tóxicos é preocupante principalmente por não serem biodegradáveis, além da possibilidade de bioacumulação ao longo da cadeia alimentar podendo causar vários distúrbios e alterações inclusive ao homem. Como exemplo destes metais pesados tóxicos tem-se o cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr) os quais são comumente encontrados em efluentes industriais e sem os tratamento adequados podem atingir os sistemas hídricos.

O Cd é classificado como carcinógeno atingindo a próstata, testículos e pulmões. Ainda pode causar danos nos rins, desde menores disfunções tubulares até insuficiência grave envolvendo túbulos e glomérulos, anemia, hipertensão e disfunções gástricas (FRIBERG, 1984; DIAS et al., 2001).

O contato com altas concentrações de Pb pode levar a distúrbios em praticamente todas as partes do organismo (principalmente sistema nervoso central, sangue e rins),

ocasionando a morte e em doses baixas, ocorrem alteração na produção de hemoglobina e processos bioquímicos cerebrais, levando a alterações psicológicas e comportamentais, sendo a diminuição da inteligência um dos seus efeitos (TONG et al., 2000).

Já o Cr, pode ser considerado um elemento bioativo, uma vez que a presença de  $\text{Cr}^{3+}$  na dieta de animais e humanos é fundamental, estando relacionada com o metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas. Porém, em outros estados de oxidação, como o  $\text{Cr}^{6+}$ , e em altas concentrações este elemento é tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos (LEE, 1996; MATOS et al., 2008).

Por esta razão, o tratamento e a remoção destes íons metálicos presentes nos efluentes, antes que atinjam os corpos hídricos, são fundamentais para que os danos aos sistemas aquáticos sejam evitados e estes estão previstos na legislação de diversos países, inclusive no Brasil.

Alguns métodos convencionais para a remoção de metais pesados tóxicos em solução, tais como precipitação química, troca iônica, separação com membranas e processo de adsorção com carvão ativado, nem sempre são considerados adequados e eficientes por apresentarem custo elevado e tecnologia inacessível para a maioria das indústrias ou pelo fato de gerarem grandes quantidades de resíduos (AKSU e ISOGLU, 2005; SUD et al., 2008).

Diante disso, práticas de adsorção utilizando materiais alternativos vêm sendo propostas para o tratamento de efluentes principalmente visando metodologias simples, de baixo custo e enfatizando o uso de resíduos vegetais, microrganismos e resíduos agroindustriais. Estes materiais são atraentes para a descontaminação ambiental devido à abundância, facilidade de obtenção e custo reduzido ou até mesmo nulo (SUD et al., 2008; DEMIRBAS, 2008). As técnicas de remediação química de contaminantes nos corpos d'água são frequentemente propostas a fim de minimizar os impactos ambientais e os efeitos dos metais pesados em águas residuais. Desta forma, os adsorventes naturais constituem-se em uma excelente alternativa para a remediação química principalmente pelos aspectos citados anteriormente.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de parâmetros como pH da solução, massa de adsorvente, tempo de contato e temperatura na capacidade de adsorção e remoção de Cd, Pb e Cr de águas contaminadas utilizando como biossorvente a torta das sementes de moringa.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A cultura da *Moringa oleifera* Lam.

A *Moringa oleifera* Lamarck, é a espécie mais divulgada da família das *Moringaceae*, e foi classificada pelo pesquisador francês Jean Baptiste Antonine Pierre de Monet de Lamarck (1744 - 1829) e de acordo com Cysne (2006), a cultura é classificada taxonomicamente da seguinte forma:

Tabela 1: Classificação taxonômica da *Moringa oleifera* Lam.

Reino	Plantae
Divisão	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Subclasse	Dilleniidae
Ordem	Capparidales
Família	Moringaceae
Gênero	Moringa
Espécie	<i>Moringa oleifera</i> Lam.

Fonte: Cysne (2006)

A espécie é originária da Índia e pode ser encontrada em várias regiões como Afeganistão, Bangladesh, Sri Lanka, Ilhas do Caribe, México, Peru, Paraguai e Brasil (OKUDA et al., 1999, FERREIRA et al., 2008). No Brasil, sua introdução deu-se em 1950, por meio da Secretaria de Agricultura do Estado do Maranhão, que a importou das Filipinas (VERSIANI, 2008). A sua apresentação ao meio científico ocorreu em 1982, por intermédio do Dr. Warwick Estevam Kerr, o que resultou na plantação de 25000 mudas em casas de trabalhadores, por estudantes universitários, visando às propriedades nutritivas das suas folhas (SILVA, 1999).

No Brasil, a moringa possui nomes populares como quiabo-de-quina e lírio branco, na Índia, é conhecida como Sajina e Shekta, e nos Estados Unidos como Horseradish tree (GERDES, 1997).

A maior produção da espécie localiza-se na Índia, em uma área de 42,61 ha, sendo que 90% deste total encontram-se nos estados localizados ao sul (Tamil Nadu, Karnataka, Kerala e Andhra Pradesh) (RAJANGAM et al., 2001). Além disso, foi observada uma produção de

1000 até 1600 de vagens por árvore e considera-se que o número satisfatório de sementes por vagem oscile entre 10 e 20 (JAHN, 1986). O mesmo autor classificou o nível de produção anual em três, sendo baixo: 2000 sementes/planta, médio: 8000 sementes/planta e elevado: 24000 sementes/planta e estes números de produtividade podem apresentar variações de acordo com os países, o clima, a disponibilidade de água e o manejo da árvore.

A propagação pode ser realizada por meio de sementes, mudas ou estacas e o espaçamento utilizado é de 3 a 5 metros entre as plantas (MORTON, 1991). Conforme alguns autores, a melhor taxa de germinação da moringa obtém-se após a permanência das sementes durante 24 horas imersas em água à temperatura ambiente (RAMACHANDRAN et al., 1980; MORTON, 1991; KERR e SILVA, 1999; OKUDA et al., 2001).

A espécie suporta longos períodos de estiagem, solos pobres e cresce bem em condições semi-áridas, demonstrando alta resistência, principalmente pelo seu rápido desenvolvimento e não exigir tratos especiais. A faixa de pH do solo para o crescimento da moringa é extensa (5,0 a 9,0) e há relatos de cultivo em altitudes de até 2000 m. A planta pode alcançar até 4 m de altura em um ano e quando adulta atinge uma produção anual de 3 a 5 toneladas de sementes por hectare (MORTON, 1991). A Figura 1 mostra a árvore e algumas partes da planta.

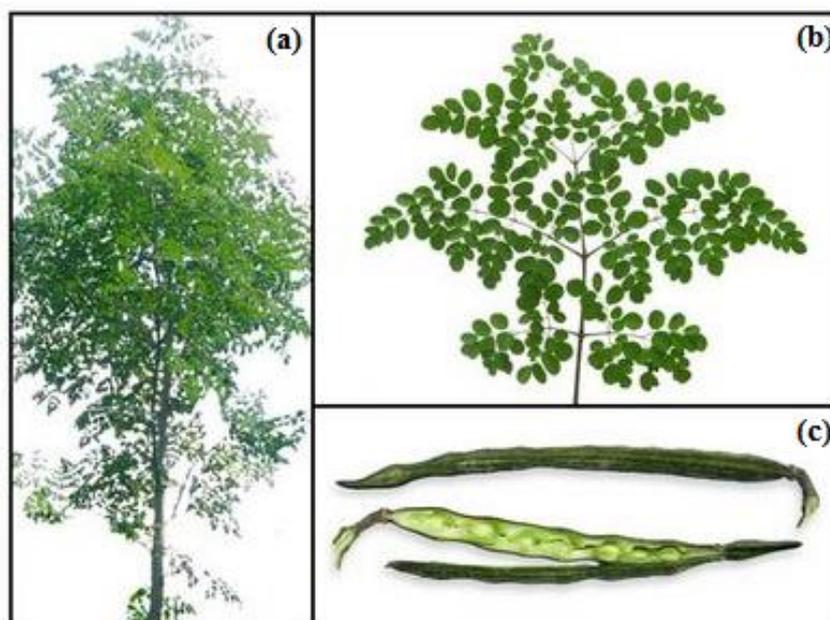


Figura 1: Árvore (a), folhas (b) e vagens com sementes (c) da espécie *Moringa oleifera* Lam.

Fonte: Pencil and Leaf (2008)

As folhas são alternadas e possuem de 20 a 50 cm de comprimento, coloração cinza na face abaxial quando jovens (MORTON, 1991) e são ricas em vitamina “A” e “C”, fósforo, cálcio, ferro e proteínas, servindo como alimento para o ser humano e para os animais devido ao seu teor nutritivo; as flores são perfumadas, de coloração branca ou bege, e amareladas na base (VERSIANI, 2008). De acordo com o mesmo autor, os frutos (vagens) são verdes e finos inicialmente, tornando-se maiores à medida que evoluem de verde escuro até marrom quando maturados fisiologicamente e quando as sementes se encontram completamente maduras, são redondas ou triangulares e o núcleo é envolto por um tegumento alado com aparência transparente.

A espécie tornou-se bastante conhecida devido ao seu alto potencial nutricional e a Figura 2 mostra a comparação de 1,0 g de folhas de moringa com outros alimentos normalmente consumidos na dieta alimentar (PEZAROSSO, 2004).

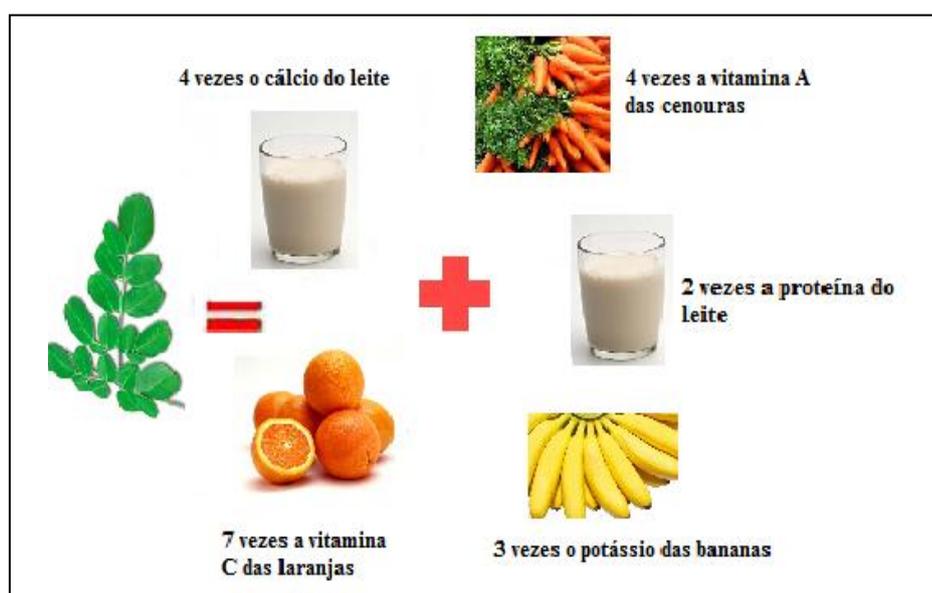


Figura 2: Equivalência de 1 g de folhas de *Moringa oleifera* Lam. comparada a outros alimentos.

Fonte: Adaptado de Pezzarossi (2004)

Conforme Silva (1999), as folhas são ricas em vitamina A e C, além de fósforo, cálcio, ferro e proteínas, possibilitando sua utilização como suplemento alimentar principalmente contra a desnutrição e avitaminose, podendo ser aproveitadas como verduras cruas. As vagens verdes como verduras cozidas e as sementes maduras podem ser torradas para fabricação de farinha (ARAÚJO, 2009), corroborando com alguns estudos que demonstram a não existência de toxicidade para humanos e animais (JAHN et al., 1986).

Outro aspecto importante das sementes de *Moringa oleifera* Lam., economicamente atrativo, diz respeito ao óleo vegetal, sendo que as sementes contêm cerca de 35 a 45% de óleo, o qual é considerado bastante útil por não possuir cor nem odor característicos, além de apresentar alta concentração de ácido oléico (> 73%) (AYERZA, 2011). Este grande teor de ácido oléico indica que o óleo é adequado para a obtenção de biodiesel com baixo teor de insaturações, refletindo diretamente em sua estabilidade à oxidação, facilitando o transporte e posterior armazenamento (VERSIANI, 2008; SANTANA, 2010).

A Tabela 2 ilustra a composição do óleo das sementes de moringa (Santana et al., 2010).

Tabela 2: Composição do óleo de *Moringa oleifera* Lam.

<b>Ácido</b>	<b>Composição (%)</b>
Palmítico	7,0
Palmitoleico	2,0
Esteárico	4,0
Oléico	78,0
Linoleico	1,0
Araquídico	4,0
Behênico	4,0

Fonte: Santana et al. (2010)

O óleo apresenta alta resistência à oxidação e características nutricionais superiores ao do óleo de soja comercial (ANDRADE et al., 2007) e, além da possibilidade do uso como condimento culinário em substituição ao azeite, é empregado ainda como lubrificante de engrenagens delicadas, combustível, e como ingrediente de cosméticos (VERSIANI, 2008).

Além disso, a moringa pode ter duas colheitas anuais o que viabilizaria economicamente a sua produção sendo que, se realizada a poda após cada colheita, a produção pode chegar a três colheitas por ano (MORTON, 1991).

Desta forma, buscando por matérias-primas alternativas que possam substituir o óleo de soja para a produção de biodiesel, o óleo de moringa torna-se uma opção bastante atraente, graças a características relacionadas a sua adaptação às condições edafoclimáticas brasileira, sendo considerada uma planta com alto potencial para a obtenção de óleo principalmente para a produção de biocombustível no semi-árido brasileiro.

### 2.1.1 Utilização da moringa no tratamento de águas

A remoção na turbidez é uma etapa importante no que diz respeito ao tratamento de águas, e pode ser alcançada por meio da utilização de coagulantes, sendo que muitos destes materiais são amplamente utilizados devido as suas características químicas (KATAYON et al., 2006).

Os coagulantes são classificados em inorgânicos, polímeros sintéticos orgânicos e naturais, sendo que os mais comumente utilizados são os sais de ferro (III) e alumínio (OKUDA et al., 1999). Porém, estudos apontaram desvantagens na utilização de sais de alumínio, uma vez que sua utilização pode estar associada ao surgimento de doenças como, por exemplo, o mal de Alzheimer (NDBIGENGESERE e NARASIAH, 1998; ABALIWANO et al., 2008). Além disso, o uso de sais de ferro e alumínio pode ser considerado inapropriado para alguns países em desenvolvimento devido ao seu alto custo e baixa disponibilidade (SCHULTZ e OKUN, 1983).

A fim de diminuir os problemas associados aos coagulantes químicos, vários estudos têm apontando a introdução de coagulantes naturais, produzidos ou extraídos de microorganismos, animais e/ou plantas (KAWAMURA, 1991; GANJIDOUST et al., 1997).

Dentre estes coagulantes naturais, as sementes de *Moringa oleifera* Lam. mostraram ser um dos mais eficazes coagulantes naturais para o tratamento de águas (KATAYON et al., 2006) e a cultura vem sendo difundida em todo o semi-árido nordestino, principalmente devido a sua utilização no tratamento de água para uso doméstico (AMAYA et al., 1992). Esta prática tem sido freqüente, especialmente quando se considera a escassez de água potável para a população rural nessa região (GERDES, 1997).

Os ingredientes ativos presentes no extrato aquoso das sementes são proteínas diméricas (duas cadeias polipeptídicas) e as análises e sequenciamento dos aminoácidos mostraram um alto conteúdo de glutamina, arginina e prolina (GASSENSCHMIDT et al., 1995).

No caso de águas com elevada presença de argila, o mecanismo de coagulação envolve neutralização de cargas negativas por adsorção (NDABIGENGESERE et al., 1995). Já no caso de suspensões ricas em óxidos de ferro, o mecanismo proposto envolve a formação de complexos, por adsorção química, entre grupos funcionais amida e ácido carboxílico dos polímeros e os óxidos metálicos (GUEDES, 2004).

Um estudo realizado por Ndbigengesere et al. (1995) avaliou a eficiência e as propriedades da moringa como um coagulante natural, além do mecanismo de coagulação em

águas turvas, no qual o estudo mostrou que os agentes ativos das sementes em solução aquosa indicaram ser coagulantes mais eficazes que o alumínio. Ainda, revelaram que as sementes podem ser utilizadas com ou sem cascas para o processo, sendo que, quando descascadas pareceram ser mais eficientes. O lodo produzido pela moringa durante a coagulação caracteriza-se por ser inócuo além de apresentar um volume de quatro a cinco vezes menor que o lodo químico produzido pela coagulação com alumínio (NDBIGENGESERE et al. 1995).

Outros estudos demonstraram cerca de 80 a 99% de remoção na turbidez utilizando a moringa como coagulante tanto para águas brutas quanto para as turvas sintéticas (MUYIBI e OKUFU, 1995; NDBIGENGESERE et al. 1995; MUYIBI e EVISON, 1996).

Recentemente, estudos sobre o uso da semente de moringa na etapa de sedimentação ou filtração no tratamento de água foram realizados apontando que o custo é mais baixo do que o tratamento químico convencional chegando a remover médias de 90 a 96% de parâmetros como turbidez e cor aparente em processos de sedimentação simples e filtração lenta, respectivamente (PATERNIANI et al., 2009).

No Sudão, as sementes trituradas são amplamente utilizadas por moradores da zona rural objetivando o tratamento das águas turvas do Nilo (JAHN, 1986). As sementes, além de promoverem a redução da turbidez das águas por coagulação de partículas coloidais suspensas, apresentam também um efeito de tratamento biológico, eliminando microorganismos patogênicos sendo que a purificação ocorre por meio do arraste mecânico dos patógenos em solução pela sedimentação dos agregados (MUYIBI e EVISON, 1995).

Conforme Olsen (1987), as sementes apresentam efeito higiênico por remover cerca de 90% de cercaria (*Schistosoma mansoni*, Cercariae) de águas utilizadas por habitantes da região do Sudão.

Dentre as vantagens da utilização da moringa no tratamento de águas podem ser citadas: a) o processo não modifica o pH da água após o tratamento e b) não há alteração no sabor e odor da água (LÉDO, 2008).

Além das propriedades citadas anteriormente, a espécie possui características adsorventes de relevada importância principalmente no que diz respeito à remoção de contaminantes em soluções aquosas. Trabalhos realizados por Kumari e colaboradores (2006) indicaram que as sementes de *Moringa oleifera* Lam. foram eficientes na adsorção de arsênio, atingindo valores de 85,60% de remoção. Já os estudos feitos por Sharma e colaboradores (2007) objetivaram a remoção de  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $Ni^{2+}$  em solução multielementar encontrando

valores de remoção de 85,10, 81,02 e 75,64%, respectivamente, confirmando a importância da espécie com relação ao tratamento de águas.

## **2.2 Materiais adsorventes**

Quando há a utilização de materiais adsorventes no processo de remoção de contaminantes de soluções aquosas, algumas características devem ser observadas para a obtenção de resultados satisfatórios, como: alta capacidade de adsorção para reduzir a quantidade de adsorvente utilizada, grande área superficial externa e interna para aumentar a capacidade de adsorção, alta seletividade para realizar uma separação adequada, cinética favorável entre o adsorvente e o adsorvato, estabilidade térmica e química e baixa solubilidade para preservar as características da adsorção e do adsorvente, dureza e força mecânica para evitar danos aos poros e custo relativamente baixo (SEADER e HENLEY, 1998; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

O carvão ativado é um exemplo de material adsorvente bastante popular e amplamente empregado no tratamento de efluentes e pode ser utilizado com elevada eficiência na retenção de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nas fases líquidas ou gasosas (MONTANHER, 2009). Este material possui como principais características a grande área superficial, alta porosidade e reatividade de superfície (RAMOS et al., 2002; BABEL et al., 2003).

Porém, o carvão ativado ainda é considerado um material oneroso e segundo Hayashi (2001), vários estudos têm sido realizados para avaliar o potencial de remoção de metais pesados de vários materiais biológicos; dentre os materiais analisados podem-se citar as algas marinhas e seus derivados, turfas e musgos, quitosana, lignina, alguns tipos de bactérias e fungos e resíduos agrícolas, entre outros.

### **2.2.1 Biossorventes**

O termo biossorvente diz respeito à fração biodegradável de materiais como, por exemplo, os resíduos agrícolas (incluindo substâncias animais e vegetais), resíduos florestais e industriais (VOS, 2006). Conforme Volesky (2007), quando são utilizados como materiais adsorventes, o processo de adsorção pode ser denominado também de biossorção, ou seja, o

processo refere-se à utilização de sólidos de origem vegetal ou microorganismos para a retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido ou gasoso (MURALEEDHARAN et al., 1991; PEHLIVAN et al., 2009).

Este processo apresenta algumas vantagens quando comparado a métodos de precipitação química, oxidação ou redução, coagulação, tratamento eletroquímico, entre outros, como baixo custo operacional, alta eficiência no tratamento de efluentes diluídos sem requerer nutrientes quando a biomassa se encontra inativa (BROOKS, 1998; DENG e TING, 2005; SARI et al., 2007).

Os sistemas utilizados pelas formas ativa e passiva, visando a remoção de metais pesados, diferem entre si porque as formas ativas se tornam mais complexas para seu estudo por envolverem rotas metabólicas de bioacumulação (BROOKS, 1998), mas nas remoções de íons metálicos por biomassas inativas, o sistema é estabelecido por processos físicos e químicos ocorridos entre adsorvente e adsorvato (VAGHETTI, 2008), sendo que as características da estrutura do adsorvente e as propriedades do adsorvato são responsáveis pela intensidade da capacidade de biossorção (VOLESKY, 1990).

Outra diferença relacionada aos mecanismos do processo de biossorção está relacionada ao biossorvente utilizado, devido ao fato de diferentes grupos funcionais presentes em sua estrutura (BROOKS, 1998). Normalmente, esses grupos encontram-se na parede celular da biomassa que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibrilas cercadas por lignina, pectina, hemiceluloses e pequenas porções de proteínas vegetais (DEMIRBAS, 2008). Conforme o mesmo autor, as macromoléculas presentes nas estruturas dos adsorventes alternativos possuem grupos funcionais químicos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, aminos, fosfatos, sulfatos, fenóis e éteres, e estes grupos tendem a compartilhar elétrons com o cátion metálico realizando dessa forma a ligação entre o íon e o biossorvente.

Na aplicação destes materiais em processos de biossorção em grande escala é necessário avaliar a capacidade máxima de adsorção, cinéticas de adsorção, além do estado físico do biossorvente quanto à dureza, porosidade, densidade e resistência a variações dos parâmetros da solução, assim como temperatura e pH (VOLESKY, 1990).

Comparativamente aos métodos convencionais utilizados na remoção de metais pesados tóxicos em solução, o processo de biossorção oferece várias vantagens, como: a) baixo custo, levando em consideração que a maioria destes materiais são resíduos abundantes e até muitas vezes sendo classificados como inconvenientes para os locais onde são gerados; b) possível recuperação dos íons metálicos; c) possibilidade de regeneração do biossorvente,

já que muitos deles podem ser reutilizados após a recuperação dos íons; d) alta eficiência, podendo ser inclusive comparada à técnica de troca iônica com resinas sintéticas (MONTANHER et al., 2007).

Existem vários processos que ocorrem durante a biossorção dos íons metálicos, tais como: quimiossorção ou adsorção química, fisiossorção ou adsorção física, quelação, complexação, adsorção-complexação nos poros, troca iônica, microprecipitação, condensação de hidróxidos na superfície, ligação covalente e adsorção na superfície (BRADY e DUNCAN, 1994; DEMIRBAS, 2008).

Uma classe de biossorbentes amplamente estudada atualmente visando à adsorção de íons metálicos são os microorganismos como fungos e bactérias os quais, após sua utilização em diversos processos industriais, como a produção de antibióticos, alimentos por fermentação láctica, entre outros são descartados e estas biomassas de baixo custo podem ser utilizadas na retenção de contaminantes (KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1995; SVECOVA et al., 2006).

Outros materiais de grande interesse para o processo de adsorção são os resíduos agroindustriais, gerados em larga escala em indústrias de beneficiamento e processamento de produtos agrícolas apresentando a vantagem de serem abundantes, de fácil obtenção e custo reduzido (WONG et al., 2003).

Algumas biomassas têm sido investigadas e utilizadas na remoção de diversos íons metálicos com alta eficiência, como: rejeitos de mandioca (HORSFALL e ABIA, 2003), cascas de árvores e serragem de madeiras (TATY-COSTODES et al., 2003; BAILY et al., 1999), bagaço de uva (FARINELLA et al., 2008), farelo de trigo (ÖZER et al., 2004), bagaço de cana-de-açúcar (KARNITZ et al., 2007; DOS SANTOS et al., 2010; DOS SANTOS et al., 2011), cascas de banana (MEMON et al., 2008), resíduos de plantas de girassol (MALIK et al., 2005), mamoeiro (SAEED et al., 2005), alfafa (GARDEA-TORRESDEY et al., 1996), resíduos de plantas de trigo (DANG et al., 2009), farelo de arroz (OLIVEIRA et al., 2005), cascas de arroz (TARLEY e ARRUDA, 2004) e biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) (GONÇALVES Jr. et al., 2009), entre outras.

### **2.3 Metais pesados no meio ambiente**

A expressão “metal pesado” se aplica aos elementos químicos que tem massa específica maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$  ou que possuem número atômico maior que 20 (DUFFUS,

2002; GONÇALVES Jr. e PESSOA, 2002). Segundo Duffus (2002), o termo “elemento traço” tem sido cada vez mais utilizado como substituto de “metais pesados”, caracterizados como metais presentes em pequenas concentrações no ambiente e nos seres vivos, sendo alguns considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não o são.

Os metais pesados podem ser classificados como: essenciais (Cu, Fe, Mn, Mo e Zn), sendo indispensáveis para o desenvolvimento das plantas; benéficos (Co, Ni e V), que colaboram com o desenvolvimento das plantas, mas sua falta não é considerada um fator limitante e os não essenciais ou tóxicos (Cd, Cr<sup>6+</sup>, Hg, Pb), que são prejudiciais às plantas (GONÇALVES Jr. et al., 2000). Tais elementos ocorrem naturalmente no ambiente e alguns deles, como por exemplo, Cu, Zn e Co, desempenham importante papel na nutrição de plantas e animais, enquanto outros, como Cd, Pb, As e Cr exercem efeitos deletérios sobre vários componentes da biosfera (ALLOWAY, 1995).

Segundo Tarley e Arruda (2003), o avanço da industrialização e da urbanização tem interferido nos ecossistemas por meio da emissão de gases tóxicos por veículos automotores e indústrias, além da utilização de agrotóxicos e fertilizantes provenientes de atividades agrícolas, por exemplo. Como resultado dessa interferência tem-se a presença de substâncias químicas tóxicas em elevadas concentrações nos solos, ar e águas.

Os corpos d’água são frequentemente contaminados por metais pesados devido ao fato de rios e córregos passarem por áreas agrícolas onde há a aplicação de agrotóxicos e fertilizantes (OKOYE et al., 2010). Estes produtos podem vir a possuir em sua composição, além dos elementos desejáveis, em geral, metais como Cd, Pb e Cr (GONÇALVES Jr. e PESSOA, 2002), os quais podem ser provenientes do descarte indiscriminado de lixo industrial comercializado como fertilizante contendo micronutrientes, o que é preocupante, já que esses elementos persistem no solo, sendo fonte de contaminação de metais pesados para o meio ambiente (GONÇALVES Jr. et al., 2011; GONÇALVES Jr. et al., 2000).

Dentre as fontes antropogênicas de contaminação com metais pesados, a irrigação constitui fonte significativa, principalmente quando a água utilizada é proveniente de rios receptores de carga poluidora (RAMALHO et al., 1999) e, conforme Baird (2002), os metais pesados podem ser encontrados no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos, formando ou permanecendo retidos nas partículas coloidais minerais ou orgânicas, ficando retidos no sedimento, ou incorporados à biota.

Grandes problemas ambientais estão relacionados à quantidade de metais que são acumulados por plantas utilizadas na alimentação humana ou animal, às formas como se

distribuem dentro dos tecidos das plantas e seu papel na transferência desses elementos para outros organismos, visto que ao contrário das substâncias orgânicas, os metais tóxicos não são degradados biologicamente ou quimicamente, fazendo com que os efeitos biológicos causados pela poluição metálica tomem relevada importância na saúde de homens e animais (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001; TARLEY e ARRUDA, 2003).

### 2.3.1 Cádmio (Cd)

O Cd é considerado um metal pesado por apresentar número atômico 48 e densidade 8,642 g cm<sup>-3</sup> (DIAS et al., 2001). É um dos mais nocivos à saúde em virtude de sua alta toxicidade, mesmo em doses relativamente baixas (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2011).

Cerca de 80% da utilização mundial de Cd é feita por países industrializados e, dentre os maiores consumidores estão os Estados Unidos, o Japão, a Bélgica, a Alemanha, a Grã-Bretanha e a França (TENÓRIO E ESPINOSA, 2011).

Conforme Dias et al. (2001), o Cd é amplamente utilizado para revestimento de materiais, em pigmento de tintas e na indústria plástica, podendo ser adicionado ao solo por meio do lixo urbano ou industrial, lodo de esgoto e fertilizantes fosfatados.

O metal pode afetar sistemas aquáticos por meio da erosão do solo, de descargas na atmosfera resultantes de atividades industriais, vazamentos de aterros, pelo uso de lodos de esgoto, pelo uso de fertilizantes e pelo lançamento de efluentes industriais tendo como consequência a contaminação dos solos por meio de irrigação para fins agrícolas ou inundações (VERSIANI, 2008).

A exposição ao Cd ocorre principalmente por ingestão de alimentos contaminados e por altas concentrações do metal no ar. Uma forma de contaminação aérea usual é por inalação de pó de Cd ou aerossóis contendo partículas do metal durante exposição ocupacional. Estas partículas são especialmente nocivas, pois podem ser retidas nos alvéolos pulmonares (SCHÄFER et al. 1999).

Segundo Friberg (1984) e Dias et al. (2001), os principais sintomas associados a este elemento são câncer de próstata, de pulmão e testículos. Em nível celular, o Cd afeta a proliferação, diferenciação e pode causar apoptose (destruição celular). Pode causar ainda danos nos rins, desde menores disfunções tubulares até insuficiência grave envolvendo túbulos e glomérulos, anemia, hipertensão e disfunções gástricas.

### 2.3.2 Chumbo (Pb)

O Pb possui número atômico 82 e massa atômica  $207,21 \text{ g mol}^{-1}$ . Ocorre naturalmente nos solos e é inerente ao material de origem ocorrendo em níveis muito baixos (WOWK e MELO, 2003).

O Pb tem se destacado como um dos maiores poluentes ambientais, fato este que pode ser atribuído, de maneira geral, a sua ampla utilização industrial (indústrias extrativa, petrolífera, de tintas, corantes etc.). A contaminação do solo com Pb pode resultar em uma série de problemas relacionados ao meio ambiente, incluindo diminuição da vegetação, contaminação de águas superficiais e aquíferos, além de toxicidade direta para microorganismos, animais e humanos (ALVES et al., 2008). Devido a sua baixa solubilidade, a absorção pelo organismo ocorre principalmente por via oral ou respiratória (MONTEIRO, 2009).

Segundo Tong et al. (2000), o contato com grandes concentrações de Pb pode levar a distúrbios em praticamente todas as partes do organismo, como: sistema nervoso central, sangue e rins, ocasionando a morte. Em doses baixas, podem ocorrer alterações na produção de hemoglobina e processos bioquímicos cerebrais, acarretando alterações psicológicas e comportamentais, sendo a diminuição da inteligência um dos seus efeitos.

### 2.3.3 Cromo (Cr)

O Cr possui número atômico 24 e densidade  $7,14 \text{ g cm}^{-3}$  e ocorre no ambiente como resultado da intemperização do material de origem dos solos e pode ser introduzido ao meio ambiente por meio de deposições de resíduos de origem industrial como curtumes e siderurgia. Quando os efluentes dessas indústrias são depositados ou utilizados na irrigação, a disposição do metal no solo pode causar poluição de aquíferos e do próprio solo (CASTILHOS, 2001).

O metal pode ser considerado um elemento bioativo, sendo que a presença de  $\text{Cr}^{3+}$  na dieta de animais e humanos é fundamental, pois está relacionada com o metabolismo de glicose, lipídeos e proteínas. Porém, em outros estados de oxidação, como o  $\text{Cr}^{6+}$ , e em altas concentrações este elemento é tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos (LEE, 1996; MATOS et al., 2008).

Um dos fatores que contribui para esta elevada toxicidade, pode estar relacionado à habilidade do  $\text{Cr}^{6+}$  em penetrar nas células, pois este existe como ânion cromato tetraédrico em pH fisiológico e assemelha-se a outros ânions naturais como sulfato e fosfato, permeáveis através dos canais da membrana celular, já o  $\text{Cr}^{3+}$  forma complexos octaédricos e não pode penetrar facilmente através dos canais (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2000).

Os compostos de Cr causam vários danos à saúde, como dermatite alérgica, ulcerações na pele, perfuração do septo nasal, lesões bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais, além de causar câncer (DAL BOSCO, 2007).

## **2.4 Poluição hídrica por metais pesados tóxicos**

A poluição hídrica é considerada uma das mais sérias e provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, interferindo na sua qualidade e impossibilitando o seu uso para o consumo humano (MONTANHER, 2009).

As principais fontes de poluição por íons metálicos são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e da agricultura (AGUIAR et al., 2002), sendo que as maiores geradoras de efluentes contendo os contaminantes são as atividades de metalurgia, galvanoplastia, curtumes, produção e recuperação de baterias, papel e celulose, fertilizantes, tintas e petroquímica (GULNAZ et al., 2005; AKSU e ISOGLU, 2005) e os íons metálicos mais comumente encontrados nesses efluentes são níquel, manganês, mercúrio, cádmio, chumbo, cromo, cobre e zinco (AYYAPPAN et al., 2005).

Conforme Montanher (2009), os íons metálicos introduzidos sem controle nos sistemas hídricos podem ser tóxicos à vida aquática e tornar a água imprópria para o consumo e, por não serem biodegradáveis, podem acumular-se ao longo da cadeia alimentar pelo processo de bioacumulação e atingir o homem em concentrações suficientes para causar diversos danos à saúde.

Os órgãos reguladores estabeleceram os limites máximos prescritos para a descarga de metais pesados tóxicos nos sistemas aquáticos. Contudo, os mesmos são adicionados aos córregos em concentrações bem mais elevadas que os limites prescritos principalmente pelas atividades industriais, conduzindo assim a perigos de saúde e degradação ambiental (SUD et al., 2008).

Como estes metais são bioacumulativos, há uma crescente exigência por parte da sociedade e de órgãos públicos no sentido de diminuir esta contaminação a níveis toleráveis pelos organismos sujeitos ao contato com tais contaminantes e, conseqüentemente, uma tendência em se aprovar uma legislação ambiental cada vez mais rigorosa (DAL BOSCO et al., 2004).

Desta forma, os países têm se preocupado em definir as concentrações de metais pesados que possam ocorrer em solos, água e alimentos diversos, diminuindo assim o risco de intoxicações pela ingestão dos mesmos (GONÇALVES Jr. et al., 2000).

Conforme Santos e Oliveira (2007), desde 1934 o Brasil possui Legislação Federal (Código das Águas), com matérias para disciplinar o aproveitamento das águas subterrâneas. Após meio século de aplicação desta Lei, o surgimento de conflitos em torno da disponibilidade e qualidade dos mananciais hídricos levou a sociedade a cobrar novos arranjos legais, tanto na esfera federal como estadual, para melhor gerenciar esses recursos.

Porém, somente na década de 1980 surgem legislações para estabelecer os padrões de qualidade da água nos recursos hídricos, sendo que nas décadas passadas as legislações ambientais aplicavam preferencialmente aspectos de classificação, utilização e discussões sobre a gestão da água.

Em 1986 o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu a Resolução nº 20, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água, diretrizes ambientais para o seu enquadramento e, estabelece condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 1986).

Esta resolução foi revogada pela Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes (BRASIL, 2005). Esta resolução atualizada visa enquadrar as diretrizes ambientais e os critérios de classificação dos corpos d'água.

O Ministério da Saúde elaborou uma legislação para o controle da qualidade da água para o consumo humano somente em dezembro de 2000, por meio da Portaria nº 1469 (BRASIL, 2000). A partir desta portaria, advém outra, a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2004).

A Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA e a Portaria nº 518 de 2004 do Ministério da Saúde objetivam melhorias para o avanço da legislação ambiental, contribuindo para conservação dos recursos naturais de todo o território brasileiro.

Ambas as legislações atribuem limites para a presença de metais pesados tóxicos nos recursos hídricos brasileiros, e determinam valores máximos permitidos (VMP) das concentrações para os metais pesados tóxicos Cd, Pb e Cr.

De acordo com a Tabela 3, podem-se comparar os valores máximos permitidos entre a Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA e a Portaria nº 518 de 2004 do Ministério da Saúde.

Tabela 3: Resolução nº 357 do CONAMA e Portaria nº 518 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb e Cr

Metais Pesados Tóxicos	VMP	VMP
	CONAMA nº357 (2005) (mg L <sup>-1</sup> )	Portaria nº518 M.S. (2004) (mg L <sup>-1</sup> )
	Águas Doces	Padrão Potabilidade
Cd	0,01	0,005
Pb	0,033	0,01
Cr	0,05	0,05

No dia 14 de dezembro de 2011 o M.S. publicou no Diário Oficial da União a Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011, que revoga e substitui integralmente a Portaria nº 518 do M.S. e fica estabelecido um prazo máximo de vinte e quatro meses para que os órgãos e entidades sujeitos à aplicação desta Portaria promovam as adequações necessárias; contudo, a Portaria nº 2.914 não altera os VMP para os metais em estudo (BRASIL, 2011a). Uma nova Resolução do CONAMA, nº 430 de 13 de maio de 2011, também foi estabelecida, visando alterar parcialmente e complementar a Resolução nº 357 do CONAMA. A Resolução do CONAMA, nº 430 não substitui os padrões de potabilidade para águas de classe 3 (BRASIL, 2011b).

Somente a exigência formal da legislação brasileira não é suficiente para que essas Leis sejam cumpridas. Vários recursos hídricos certamente já foram usados para fins de despejo de resíduos que contêm metais pesados tóxicos, como Cd, Pb e Cr, e também são muitas vezes o destino de contaminantes provenientes de agrotóxicos e fertilizantes, por isso há a necessidade de elaboração de pesquisas e trabalhos que visam remediar e descontaminar a água independente de seus diversos fluxos.

#### 2.4.1 Remediação dos recursos hídricos contaminados por metais

O tratamento eficiente de efluentes é, hoje em dia, um dos principais objetivos relacionados às indústrias, principalmente os que contêm metais pesados (ARAÚJO et al., 2010), já que estes elementos demandam métodos específicos para serem removidos e devem apresentar como principais características o baixo custo e alta eficiência, pois geralmente é necessário tratar grandes volumes de efluentes (PINO, 2005).

Várias técnicas são utilizadas visando à redução dos efluentes industriais e, apesar de parecerem tecnicamente fáceis, nem sempre são de baixo custo. Dentre os métodos convencionais mais utilizados para o tratamento de efluentes pode-se citar: precipitação química, oxidação ou redução, filtração, coagulação, tratamento eletroquímico, processos de separação com membranas e extração em fase sólida. Alguns destes apresentam-se restritos por inviabilidade técnica ou econômica, especialmente quando os metais estão dissolvidos em grandes volumes de água e em concentrações relativamente baixas (VOLESKY, 2004; RODRIGUES et al., 2006).

##### 2.4.1.1 Precipitação química

Devido à simplicidade de operação, a precipitação química é a técnica mais utilizada e nesta prática os íons metálicos são precipitados por meio da mudança no pH, geralmente utilizando produtos químicos, embora o uso de sulfetos venha sendo restringido devido à toxicidade do lodo gerado. Os agentes precipitantes mais utilizados são o hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e carbonato de sódio (KADIRVELU e GOEL, 2007).

O processo visa o incremento no tamanho de partícula do precipitado na solução, para que os metais sedimentem e sejam retirados como lodos residuais. Esta prática é indicada para altas vazões de efluentes e altas concentrações de íons metálicos, não sendo eficiente para concentrações menores que  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (AHLUWALIA e GOYAL, 2007). As principais desvantagens desse método relacionam-se à produção de grande quantidade de lodo, bem como sua disposição e ao uso de grandes quantidades de reagentes químicos (AKSU e ISOGLU, 2005).

#### 2.4.1.2 Oxidação ou redução

Conforme Montanher (2009), estas reações são consideradas de transferência de elétrons entre substâncias, fazendo com que o número de oxidação (nox) de uma substância aumente, enquanto o nox de outra substância diminua e o produto deste processo é o óxido do metal presente, o qual precipita facilmente na solução (LAVARDA, 2010). O método possui como desvantagem a necessidade de utilização de agentes químicos (ZOUBOLIS et al., 2004) como: ozônio, peróxido de hidrogênio, cloro e dióxido de cloro (MOURA, 2006).

#### 2.4.1.3 Coagulação

O processo de coagulação em meio aquoso é realizado pela adição de um agente floculante, com a finalidade de aglutinar as impurezas que se encontram em suspensão fina. É a primeira etapa realizada na ETA (Estação de Tratamento de Água), quando a água bruta (proveniente de rios e lagos) recebe uma dosagem de sulfato de alumínio para floculação dos sedimentos (VIDAL e CAMPOS, 2009). Materiais naturais, como a *Moringa oleifera* Lam. e a quitosana, podem ser utilizados nesta prática (LIMA VAZ et al., 2010).

#### 2.4.1.4 Tratamento eletroquímico

Este método consiste na passagem de corrente elétrica pelo material adsorvente utilizado, desestabilizando o metal e fazendo com que o mesmo precipite. A principal vantagem que apresenta é a possibilidade da recuperação dos metais e possui como desvantagens a aplicabilidade somente para altas concentrações do metal, a interferência de certos compostos quando presentes e o custo elevado (ZOUBOLIS et al., 2004).

#### 2.4.1.5 Processos de separação com membranas

Os processos com membranas abrangem duas técnicas principais: a osmose reversa e a eletrodialise. Essas técnicas vêm ganhando popularidade devido à seletividade que pode ser alcançada com o uso de membranas adequadas e, também, devido à grande eficiência do

processo, que gera efluentes com níveis satisfatórios de espécies metálicas e permite a recuperação dos íons (KADIRVELU e GOEL, 2007).

Conforme os mesmos autores, os métodos não são adequados para efluentes que contenham concentrações elevadas de íons metálicos. Outro aspecto que deve ser levado em consideração nestes processos está relacionado à presença de partículas em suspensão no efluente, que devem ser removidas antes do processo de separação ser iniciado, objetivando evitar danos causados à membrana, como por exemplo, o entupimento da mesma (MONTANHER, 2009).

#### 2.4.1.6 Extração em fase sólida

Neste processo, as espécies metálicas são transferidas de uma fase líquida para uma fase sólida, sendo que a fase sólida consiste em partículas pequenas e porosas de alguns materiais. A extração pode ser feita em sistema de batelada, no qual a fase sólida e o líquido são misturados e mantidos sob agitação por um tempo determinado (MONTANHER, 2009).

A extração em fase sólida ocorre por vários mecanismos como, por exemplo, a troca iônica e adsorção. Na técnica de troca iônica, os íons na superfície da fase sólida são substituídos por íons de carga similar presentes na fase líquida e geralmente os cátions metálicos presentes nos efluentes são substituídos por íons hidrogênio ( $H^+$ ) e a fase sólida consiste principalmente em resinas sintéticas que podem ser seletivas para determinados íons metálicos. Resinas trocadoras de cátions são geralmente polímeros sintéticos contendo grupos ativos tais como  $-SO_3H$  (KADIRVELU e GOEL, 2007) e este método é indicado para o tratamento de efluentes industriais contendo baixas concentrações de íons metálicos (MANAHAN, 1993). A sua limitação relaciona-se ao alto custo das resinas trocadoras e a necessidade de pré-tratamento adequado do sistema (KADIRVELU e GOEL, 2007).

A utilização dos processos de adsorção para tratamento de efluentes contendo íons metálicos também é amplamente utilizada, e sua principal limitação está no custo elevado do carvão ativo, principal fase sólida empregada (DEMIRBAS, 2008). Como a adsorção é o processo utilizado neste estudo, um maior detalhamento do mesmo é realizado a seguir.

## 2.5 Adsorção

Segundo Dabrowski (2000), a utilização de práticas relacionadas à adsorção tiveram início em meados de 1550 a.C., quando os egípcios utilizavam o carvão para fins medicinais, como, por exemplo, na adsorção de vapores emitidos por tecidos biológicos em estado de putrefação e o primeiro registro na literatura sobre a assimilação de gases por carvão e argilas de diferentes fontes foi proposto por Scheele em 1773.

Com o desenvolvimento e a descoberta de outros materiais, o processo de adsorção continua expandindo-se pelo surgimento de novas técnicas e o aperfeiçoamento daquelas já existentes (BRANDÃO, 2006).

### 2.5.1 Processo de adsorção

Segundo Butt et al. (2006), a adsorção refere-se, de forma geral, ao acúmulo de uma substância em uma dada interface. Considerando o sistema sólido-líquido e sólido-gás, a adsorção pode ser definida como um processo de separação em que componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido com características adsorventes podendo assim, reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes (McCABE et al., 2001; XU et al., 2002). O adsorvato é a substância no estado adsorvido enquanto que o material sobre o qual a adsorção ocorre é chamado de adsorvente (BUTT et al., 2006).

Geralmente, o processo de adsorção de um sistema sólido-líquido pode ser descrito por quatro etapas limitantes: (a) transporte do adsorvato da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente; (b) transporte do adsorvato através do filme até a superfície das partículas do adsorvente (difusão externa); (c) transferência do adsorvato da superfície para o interior das partículas do adsorvente, por difusão através dos poros (difusão intrapartícula); (d) retenção dos íons nos sítios ativos do material adsorvente, por meio do processo de adsorção (AKSU e ISOGLU, 2005; XIANGLIANG et al., 2005; KALAVANTHY et al., 2005; MONTANHER et al., 2007). Estas etapas estão ilustradas conforme a Figura 3:

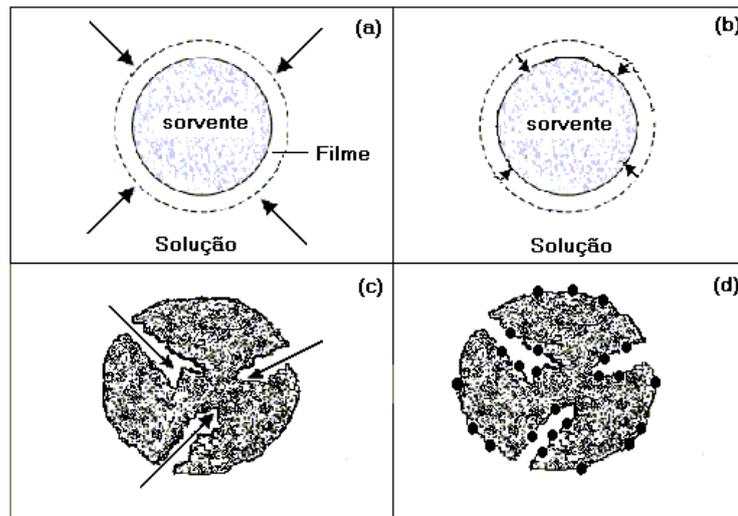


Figura 3: Etapas do processo de adsorção.

Fonte: Montanher et al. (2007)

De acordo com Schwanke (2003), a atração entre as moléculas a serem adsorvidas e o adsorvente tem sua origem relacionada ao desequilíbrio das forças superficiais que existem no sólido, as quais formam um campo de força ao redor da superfície e, conseqüentemente, atraem as moléculas de adsorvatos.

A Figura 4 mostra os componentes envolvidos no processo de adsorção.

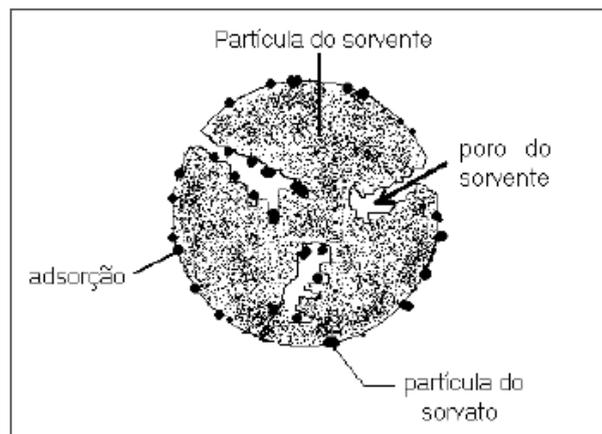


Figura 4: Ilustração dos componentes do processo de adsorção.

Fonte: Montanher et al. (2007)

## 2.5.2 Tipos de adsorção

O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção química e adsorção física, dependendo da natureza das forças superficiais (NUNES, 2008). A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é adsorção física ou química (McKAY, 1996). Contudo, a diferenciação entre as duas formas não é considerada simples, já que em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e também existe a possibilidade da existência de situações intermediárias (VOLESKY, 1990).

### 2.5.2.1 Adsorção física

A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente devido à existência de forças de Van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), sem a ocorrência de uma reação química e apresenta calor de adsorção relativamente baixo em relação à quimiossorção, possuindo caráter reversível. Na fisiossorção, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e além desta, outras podem ser depositadas. É um fenômeno rápido e permite a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado dessorção (ADAMSON e GAST, 1997).

### 2.5.2.2 Adsorção química

Na adsorção química ou quimiossorção ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares) (CROW, 1994; MELO, 2009).

### 2.5.3 Fatores que afetam a adsorção

Como já citado anteriormente, o processo de adsorção é uma ferramenta atrativa no tratamento de matrizes aquosas contendo metais pesados. Apesar da sua aplicação contínua e crescente utilizando diversos tipos de materiais na remoção de contaminantes em solução, alguns fatores do processo devem ser observados e otimizados para que possam ser atingidas as melhores condições no tratamento, dentre as quais pode-se citar: pH da solução, quantidade de adsorvente, agitação do sistema, natureza do adsorvato, concentração da espécie de interesse, temperatura do sistema e tempo de contato (VOLESKY, 1990; XIAO, 2005).

#### 2.5.3.1 pH da solução

O pH é o parâmetro mais importante a ser avaliado na adsorção de íons metálicos por interferir diretamente nos sítios ativos do material adsorvente e na especiação dos íons em solução, uma vez que a hidrólise, complexação por ligantes orgânicos e inorgânicos, reações redox e de precipitação são fenômenos que são fortemente influenciados pelo pH e que, conseqüentemente, afetam a disponibilidade dos íons para a adsorção (ÖZER et al., 2004; NURCHI e VILLAESCUSA, 2008).

Na adsorção de cátions metálicos, os efeitos do pH são comumente relacionados com a variação de cargas na superfície do adsorvente devido à protonação dos sítios ativos, visto que para estes íons, as cargas negativas favorecem a adsorção devido às interações eletrostáticas (MONTANHER, 2009).

Porém, este processo é considerado muito mais complexo sendo que, além da atração eletrostática, a troca iônica e a coordenação dos íons metálicos com grupos ligantes presentes no adsorvente podem ocorrer. Por exemplo, grupos amino, carboxil, hidroxil, entre outros que possuam pares de elétrons disponíveis, podem se coordenar com os cátions e, assim, o processo de adsorção ocorre em equilíbrio na solução entre vários ligantes, competindo por um ou mais íons metálicos (NURCHI e VILLAESCUSA, 2008; PEHLIVAN et al., 2008).

De maneira geral, pode-se deduzir que em pH's de meio ácido, a ligação de íons carregados positivamente é reduzida devido à repulsões eletrostáticas ocasionadas pela natureza positiva do adsorvente e esta ligação pode tornar-se mais forte com o aumento do pH pois o adsorvente torna-se carregado negativamente (FAROOQ et al., 2011).

Segundo Pagnanelli et al. (2003), em meios mais alcalinos ocorre um aumento da taxa de adsorção, uma vez que, em pH's de meio ácido a remoção é menor devido ao fato de existir uma competição pelos sítios ativos do adsorvente entre os íons metálicos e os íons de hidrogênio (presentes em meio ácido).

Em outras palavras, quando em pH's de meio altamente ácidos, os grupos funcionais do biossorvente (carboxílicos, hidroxilas, amidas, etc.) são protonados (carregados positivamente), sendo portanto, favoráveis à adsorção de íons negativamente carregados (GARDEA-TORRESDEY et al., 1990). Com o aumento do pH da solução a superfície torna-se menos protonada e assim favorece o processo de adsorção de íons carregados positivamente.

Em estudos realizados por Sekhar et al. (2003) utilizando diferentes valores de pH (1 a 7) visando a remoção de metais com material vegetal, observou-se uma maior remoção de íons entre os pH's 4 e 5, porém a taxa de remoção se manteve constante até valores de pH's próximos de 7. Esse fato se explica devido à maioria dos metais estarem ionizados como espécies catiônicas e, assim, os grupos carboxilas da estrutura do adsorvente ficam dissociados, deixando a sua superfície carregada negativamente, gerando então, interações entre a superfície negativa e os cátions metálicos (SCHIEWER e VOLESKY, 1995).

Segundo Al-Degs (2000), um índice conveniente da tendência de uma superfície tornar-se positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, sendo denominado o ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Para valores de pH inferiores ao  $pH_{PCZ}$ , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores superiores ao  $pH_{PCZ}$  a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (TAGLIAFERRO et al., 2011).

#### 2.5.3.2 Quantidade de adsorvente

Em geral, uma maior eficiência na quantidade adsorvida pode ser observada com o aumento na quantidade do adsorvente utilizado, sendo consequência do maior número de sítios ativos disponíveis para a adsorção (MONTANHER, 2009).

Desta forma, seria possível concluir que aumentando a quantidade do material adsorvente de forma contínua ocorreria a remoção total do adsorvato em solução. Porém, essa situação pode não acontecer em sistemas em batelada devido ao estabelecimento do equilíbrio entre o adsorvato retido no adsorvente e o adsorvato remanescente em solução (ÖZER et al.,

2004). De fato, isto foi constatado nos estudos com resíduos vegetais, já que um aumento na concentração da biomassa leva ao aumento inicial da eficiência de sorção dos íons metálicos. No entanto, esse aumento não é linear e, em determinado ponto deixa de ser significativo. Isso ocorre também porque a quantidade de adsorvente torna-se muito grande para o volume de solução e, essa aglomeração diminui a superfície de contato dos íons metálicos com a biomassa, diminuindo a interação dos íons com os sítios ativos, e este efeito foi observado por alguns pesquisadores ao estudarem a sorção de íons metálicos em biossorventes (PEHLIVAN et al., 2008; SARI e TUZEN, 2008; IBRAHIM et al., 2010; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

#### 2.5.3.3 Agitação do sistema

A agitação é um fator que pode influenciar a quantidade adsorvida em um determinado material de modo que, segundo El-Geundi (1991) e McKay (1980; 1982), quando há um aumento na velocidade de agitação de um sistema de adsorção sólido-líquido, desde que a mesma não ocorra de forma muito acentuada, pode ocorrer uma redução na resistência da camada periférica que cerca a partícula de adsorvente além de um possível aumento na mobilidade do sistema, ocasionando desta forma, um aumento na taxa de adsorção.

Por outro lado, quando há baixas velocidades de agitação, o adsorvente tende a acumular-se no fundo do recipiente ao invés de espalhar-se na solução fazendo com que vários sítios ativos tornem-se inalcançáveis pela formação de aglomerados. Uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície, os sítios ativos dispostos sob camadas não desempenham o seu papel na captação de metal.

Desta forma, a taxa de agitação deve ser suficiente para garantir que todos os sítios de ligação estejam disponíveis para a adsorção do metal. Já em velocidades muito altas há diminuição na remoção de metais, pois não permite tempo suficiente para que os íons possam ser adsorvidos (ANWAR et al., 2010).

#### 2.5.3.4 Natureza do adsorvato

Algumas características do adsorvato podem influenciar no processo de adsorção, sendo que as principais são: eletronegatividade, raio iônico e potencial de hidrólise ( $pK_{\text{hidrólise}}$ ) (MIMURA et al., 2010).

Conforme Sag et al. (2002), quanto maior a eletronegatividade, maior será a interação para o processo de adsorção. Já os compostos com raio iônico menor, muitas vezes, têm maior acessibilidade à superfície e aos poros do adsorvente, resultando em uma maior capacidade de adsorção (SRIVASTAVA et al., 2008).

Visto que em efluentes são encontrados diversos metais simultaneamente, a tendência de sofrer hidrólise também pode ser considerada um importante parâmetro nos processos de adsorção quando se trata de soluções multielementares (BAYRAMOGLU e ARICA, 2009; LESMANA et al., 2009), sendo que quanto maior o  $pK_{\text{hidrólise}}$  (tendência em sofrer hidrólise), menor será a interação e consequentemente menor a adsorção.

A Tabela 4 mostra as principais características dos adsorbatos estudados nesse trabalho.

Tabela 4: Constantes relacionadas aos metais estudados

	Cd	Pb	Cr
Raio iônico hidratado	4,26	4,01	4,61
$pK_{\text{hidrólise}}$	10,1	7,7	4
Eletronegatividade	1,52	1,85	1,6

Fonte: Dal Bosco et al. (2004); Jimenez et al. (2004); Tagliaferro et al. (2011)

#### 2.5.3.5 Concentração da espécie de interesse

Ao aumentar a concentração inicial ( $C_0$ ) do íon metálico, o equilíbrio é deslocado favorecendo a retenção do mesmo no adsorvente e, portanto, o valor da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $Q_{\text{eq}}$ ) aumenta. No entanto, em determinado valor de  $C_0$ , não haverá sítios ativos suficientes no material adsorvente para a adsorção de mais íons metálicos e, quando esta condição é atingida, o adsorvente torna-se o reagente limitante e os valores de  $Q_{\text{eq}}$  tendem a permanecer inalterados com o aumento da concentração do íon em solução (MONTANHER, 2009).

Assim, pode-se dizer que a eficiência de remoção dos íons pelo biossorvente é reduzida quando aumenta-se a presença dos íons metálicos, uma vez que, utilizando a mesma quantidade de adsorvente para o processo, os sítios ativos ficam saturados mais rapidamente do que em concentrações menores (FOUST et al., 1982; VOLESKY, 1990; SEKHAR et al., 2003).

Segundo Montanher (2009), no tratamento de um efluente que contenha íons metálicos, a concentração do metal em equilíbrio ( $C_{eq}$ ) é o parâmetro mais importante, uma vez que será determinante na possibilidade ou não de descarte desse efluente.

#### 2.5.3.6 Temperatura do sistema

Para a realização de um processo que seja eficaz e aproveite o máximo da capacidade do adsorvente é necessário que estudos relacionados à temperatura de biossorção sejam realizados sendo que normalmente esta se encontra em um intervalo entre 10 e 70 °C (COSSICH, 2000).

A determinação dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização do processo de adsorção de forma que, a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) está relacionada à espontaneidade do processo, e as reações são consideradas espontâneas em sistemas nos quais houve liberação de energia favorecendo a formação de produtos e, portanto o valor de  $\Delta G$  é negativo. Quando o  $\Delta G > 0$ , houve absorção de energia para a formação de produtos, de forma que as reações não são espontâneas e quando  $\Delta G = 0$  a quantidade de produtos formados é igual à de reagentes (MONTEIRO, 2009).

A variação de entalpia ( $\Delta H$ ) indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e a variação da entropia ( $\Delta S$ ) está relacionada à ordem do sistema após o processo de adsorção (AKSU E ISOGLU, 2005). Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 1 e 2 (SARI et al. 2007; GONÇALVES et al. 2008):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (1)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2)$$

nas quais,  $K_d$  corresponde a relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente ( $Q_{eq}$ ) e a concentração em equilíbrio na solução ( $C_{eq}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura utilizada no experimento (Kelvin). Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram obtidos a partir do gráfico de  $\ln K_d$  em função de  $1/T$ .

### 2.5.3.7 Tempo de contato

Durante o processo de adsorção, a concentração do adsorvato remanescente na solução decresce com o tempo até atingir um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do mesmo e, portanto, diz-se que a quantidade adsorvida está em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está sendo desorvida (MONTEIRO, 2009). Este tempo é denominado tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do material nas condições operacionais determinadas (ÖZACAR, 2003). O tempo de equilíbrio também é importante para prever condições experimentais necessárias para a obtenção das isotermas de adsorção e estudos cinéticos (ALEXANDER, 1978).

A influência do tempo de contato no processo de adsorção é dependente das interações entre adsorvente-adsorvato e das condições do sistema sendo que a velocidade na qual o adsorvato é removido pelo adsorvente denomina-se taxa de adsorção (RUDZINSKI e PLAZINSKI, 2006).

Conforme Claudino (2003), a cinética de adsorção é dependente de algumas características, como: a) características físico-químicas do adsorvente (estrutura dos poros e a granulometria); b) características do adsorvato (massa molecular, a solubilidade, a carga iônica e a natureza do adsorvato); c) características da solução (pH, a temperatura e a concentração da solução).

Estudos realizados com materiais alternativos ilustram o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio demonstrando que o material utilizado influencia fortemente no comportamento cinético do processo. Por exemplo, ao estudarem a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em resíduos vegetais de mamoeiro (*Carica papaya* L.), Saeed e colaboradores (2005) observaram que a taxa de remoção foi máxima a partir de 60 min de contato com o adsorvente. Já Gardea-Torresdey et al. (2002), ao estudarem o comportamento de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  em biomassa de lúpulo (*Humulus lupulus*), perceberam que a adsorção atingiu o máximo logo aos 5 min de contato.

Como citado anteriormente (Item 2.5.1), o processo de adsorção ocorre após uma sucessão de etapas que acontecem em diferentes velocidades, sendo que em sistemas em batelada, a agitação torna o processo de transferência dos íons metálicos da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do material adsorvente insignificante para a velocidade do processo e assim, a difusão externa, a difusão intrapartícula e a adsorção dos íons nos sítios ativos podem ser consideradas as principais etapas responsáveis pela velocidade do processo de adsorção (MONTANHER, 2009).

Vários modelos matemáticos têm sido utilizados para avaliar a cinética do processo de adsorção, entre eles estão os modelos de pseudoprimeira ordem de Lagergren e o de pseudossegunda ordem de Ho e Mckay, Elovich e difusão intrapartícula (TATY-COSTODES et al., 2003; AKSU e ISOGLU, 2005; AYYAPPAN et al., 2005; YANG e AL-DURI, 2005; DEBRASSI et al., 2011).

Uma descrição detalhada de cada um dos modelos cinéticos é realizada a seguir.

#### 2.5.3.7.1 Modelo cinético de pseudoprimeira ordem

A equação cinética de Lagergren foi a primeira a ser formulada para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido (HO, 2004). Para distinguir a equação cinética baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação baseada na concentração da solução, o modelo de primeira ordem de Lagergren foi denominada de pseudoprimeira ordem (HO, 2004; HO e McKAY, 1998).

A expressão do modelo cinético de pseudoprimeira ordem, é representado em sua forma linear pela Equação 3:

$$\log (Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left( \frac{K_1}{2.303} \right) \times t \quad (3)$$

Na equação,  $Q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $Q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem.

Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2001). A aplicabilidade do modelo de pseudoprimeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de  $\log (Q_{eq} - Q_t)$  em função de  $t$  (HO e McKAY, 1999).

#### 2.5.3.7.2 Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem assume que o processo é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o

adsorvente e adsorvato (HO e McKAY, 1999) e é representado em sua forma linear pela Equação 4:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} \quad (4)$$

na qual,  $K_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de pseudossegunda ordem.

Ao contrário do modelo de pseudoprimeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001). Conforme Ho e McKay (1999), a maioria dos processos de adsorção obedece com melhor precisão o modelo de pseudossegunda ordem.

#### 2.5.3.7.3 Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 (LIU e LIU, 2008) e conforme Ho e McKay (2004) este modelo foi desenvolvido para descrever a quimiossorção de gases a sólidos. Quando não há dessorção dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (TSENG et al., 2003) e sua forma linear é descrita pela Equação 5:

$$Q_{eq} = A + B \ln t \quad (5)$$

nas quais, A e B são constantes, sendo A a velocidade de quimiossorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) e B indica o número de sítios adequados para a adsorção e está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção ( $\text{g mg}^{-1}$ ) (FERNANDES, 2005; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

#### 2.5.3.7.4 Modelo cinético de difusão intrapartícula

Esta teoria, derivada da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (YANG e AL-DURI, 2005). A Equação 6 representa a forma linear do modelo cinético:

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (6)$$

em que,  $K_{id}$  é a constante de difusão intrapartícula ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1/2}$ ) e  $C_i$  sugere a espessura do efeito da camada limite ( $mg\ g^{-1}$ ) (HAN et al., 2010).

Se a difusão intrapartícula está envolvida na adsorção, então um gráfico de  $Q_{eq}$  em função de  $t^{1/2}$  resultaria em uma relação linear que permite calcular o valor de  $K_{id}$  por meio da inclinação da reta (ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

Esses gráficos muitas vezes apresentam multilinearidade, o que insinua que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea. A segunda é a fase da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (JUANG et al., 2002; SUN, 2003). Gráficos não lineares em toda a faixa de tempo, mesmo insinuando que a difusão intrapartícula é significativa, demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e podem estar operando simultaneamente (BASIBUYUK, 2003; ÖZCAN e ÖZCAN, 2004).

Materiais adsorventes que apresentam estrutura altamente porosa, caracterizados por grande área de superfície e estrutura interna altamente desenvolvida, resultam em difusão intrapartícula (BASIBUYUK, 2003).

#### 2.5.4 Isotermas de adsorção

Segundo Alleoni et al. (1998), isotermas de adsorção caracterizam a relação de equilíbrio entre a quantidade do elemento adsorvido por uma matriz sólida e a quantidade remanescente na solução em uma dada temperatura. Elas contribuem na indicação do modo

como o adsorvente adsorverá o soluto e a estimativa da quantidade máxima de adsorção de determinado adsorvente (MEZZARI, 2002).

O método utilizado para obter os valores de  $Q_{eq}$  (quantidade do elemento adsorvido por unidade de massa do adsorvente) e  $C_{eq}$  (quantidade remanescente deste elemento na solução) consiste na mistura de volumes conhecidos de soluções do adsorvato, em diferentes concentrações, com uma quantidade fixa do material adsorvente e, como as misturas são agitadas, em temperatura constante, é preciso, primeiramente, conhecer o tempo necessário para que o equilíbrio do sistema seja atingido (MONTANHER et al., 2007; VOLESKY, 2007).

De acordo com Crispim (2009), após determinado tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato acontece a estabilização entre as taxas de adsorção e a dessorção, significando que o equilíbrio foi atingido. Assim, em posse dos dados experimentais obtidos, é possível a construção da isoterma, utilizando no eixo das ordenadas (y), a quantidade adsorvida de íons metálicos pelo adsorvente ( $Q_{eq}$ ) e no eixo das abcissas (x), a concentração remanescente da fase fluida ( $C_{eq}$ ) quando em equilíbrio, em temperatura constante.

As isotermas experimentais são úteis para descrever a capacidade máxima de adsorção, facilitar a avaliação deste processo numa determinada aplicação e a escolha tanto do adsorvente mais adequado como das quantidades requeridas (BAJPAI et al., 2004) e conforme Giles et al. (1970), podem ser divididas em quatro classes (S, L, H, e C) e quatro subgrupos (1, 2, 3 e 4). As isotermas de Giles são representadas na Figura 5.

As isotermas do tipo S (sigmoidal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente-adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente - adsorvente.

Os modelos do tipo L (de Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Além disso, mostram a dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente. Este tipo é considerado o mais comum e caracteriza uma adsorção em monocamadas (GILES et al., 1960).

Para o grupo H ou “high affinity” a parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta interação pelo adsorvente. A isoterma representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações e a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sólido.

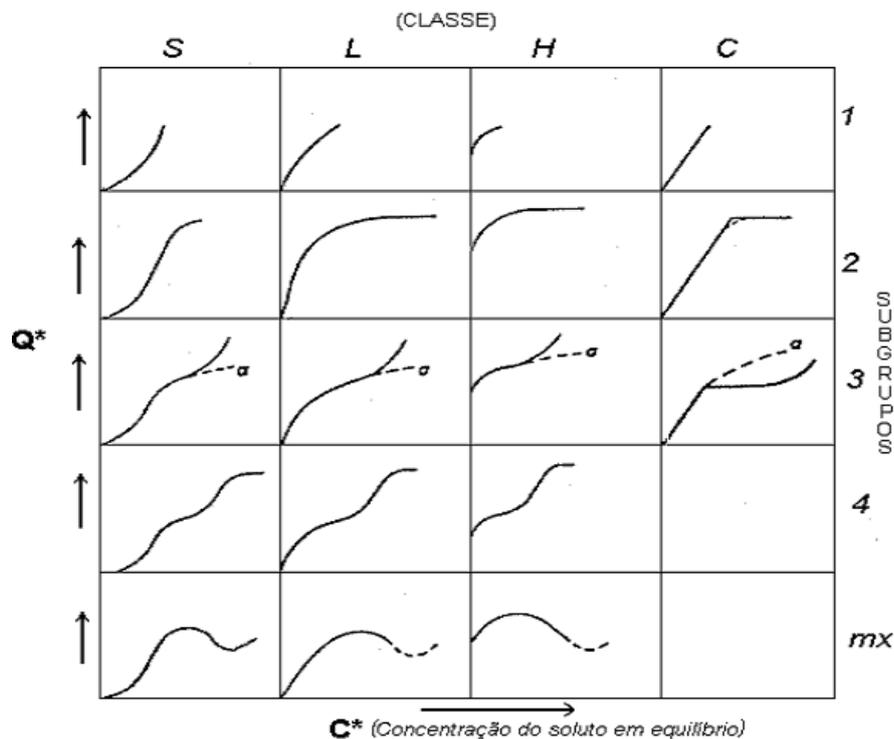


Figura 5: Classificação das isotermas de adsorção.

Fonte: Giles et al. (1970)

As isotermas do tipo C ou “constant partition” (partição constante) possuem um início linear, o que é comum em adsorventes microporosos, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indica, desta forma, que o número de sítios ativos é constante (GILES et al., 1960).

*Subgrupo 2* - indica a saturação da superfície em que há uma maior interação entre o adsorbato e o solvente do que pelas moléculas já adsorvidas.

*Subgrupo 3* - caracterizada por uma subida após um ponto de inflexão.

*Subgrupo 4* - indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido.

*Subgrupo mx* - a isoterma apresenta um máximo a altas concentrações. É um caso raro e indica que em altas concentrações do adsorbato as interações adsorbato-adsorbato aumentam muito mais rapidamente do que as atrações adsorbato-adsorvente.

Conforme Lavarda (2010), a quantidade adsorvida no equilíbrio de íons metálicos pelo adsorvente ( $Q_{eq}$ ) é calculada utilizando a Equação 7:

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (7)$$

nas quais,  $Q_{eq}$  é a quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial do metal em solução ( $mg\ L^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração final do metal na solução ( $mg\ L^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa do adsorvente utilizada (g).

Os modelos matemáticos mais usados para descrever processos de adsorção são os de Langmuir e Freundlich, sendo que estes são preferidos devido à simplicidade e à facilidade na interpretação dos dados obtidos após a sua linearização (LAVARDA, 2010). Outro modelo matemático utilizado é o de Dubinin-Radushkevich (D-R), o qual caracteriza a natureza do processo (química ou física) (FAROOQ et al., 2011).

#### 2.5.4.1 Modelo matemático de Langmuir

O modelo foi desenvolvido inicialmente para descrever a adsorção de gases em superfícies sólidas, sendo posteriormente aplicado em sistemas de fase líquida com o adsorvato em solução (NASIR et al., 2007). Considera que os sítios ativos de adsorção são distribuídos de forma homogênea na superfície do adsorvente, não existindo interação entre as moléculas e estas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, admitindo assim uma adsorção em monocamadas (ORTIZ, 2000).

Conforme Volesky (2004) pode-se dizer que uma reação de adsorção está acontecendo conforme o esquema abaixo:



em que:

L – representa os sítios de adsorção livres;

S – é o adsorvato em solução;

LS – é o adsorvato S adsorvido em L.

A expressão matemática do modelo de Langmuir é representada na forma linear pela Equação 8:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_{mb}} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (8)$$

nas quais,  $C_{eq}$  é a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio,  $Q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $mg\ g^{-1}$ ),  $Q_m$  fornece a

quantidade máxima de cada íon metálico que pode ser retida pelo adsorvente, ou seja, é a quantidade necessária para a saturação do material adsorvente e, portanto, para a formação da monocamada de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  ou  $K_L$  é uma constante relacionada com as forças de interação adsorvente-adsorvato ( $\text{L mg}^{-1}$ ) (MONTANHER, 2009).

As constantes de Langmuir -  $Q_m$  e  $b$  (ou  $K_L$ ) - podem ser obtidas a partir dos coeficientes linear e angular da reta por meio do gráfico de  $C_{\text{eq}}/Q_{\text{eq}}$  em função de  $C_{\text{eq}}$  (NASIR et al., 2007; PEHLIVAN et al., 2008).

#### 2.5.4.2 Modelo matemático de Freundlich

O modelo matemático de Freundlich foi um dos primeiros a estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução e é aplicada em casos não ideais, pois considera superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas, sugerindo que os sítios ligantes não são iguais quanto à capacidade de adsorção (WANG e QIN, 2005).

Este modelo supõe que a adsorção seja um processo ilimitado, ou seja, não prevê a saturação do material adsorvente (PEHLIVAN et al., 2008) e em sua forma linear, é expressa pela Equação 9:

$$\log Q_{\text{eq}} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}} \quad (9)$$

sendo que,  $K_f$  e  $n$  são constantes características do sistema, e estão relacionadas com a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente (BAYRAMOĞLU et al., 2005). No entanto, o parâmetro  $K_f$  não fornece a capacidade máxima de sorção, como no caso da constante  $Q_m$  de Langmuir, uma vez que o modelo de Freundlich não prevê a saturação do adsorvente (FEBRIANTO et al., 2009).

#### 2.5.4.3 Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de Dubinin-Radushkevich é considerado mais geral que os demais por não assumir uma superfície homogênea ou um potencial de adsorção constante (KALAVANTHY

e MIRANDA, 2010) e é amplamente utilizado visando distinguir se o processo de adsorção possui natureza química ou física (SARI et al. 2007). Este modelo é representado na forma linear pela Equação 10:

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (10)$$

nas quais,  $Q_{eq}$  é a quantidade do metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Q_d$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $B_d$  é um coeficiente relacionado à energia de sorção ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) e  $\varepsilon$  é o Potencial de Polanyi ( $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq})$ , em que  $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (Kelvin) e  $C_{eq}$  é concentração de equilíbrio na fase líquida ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

A energia média de sorção  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) é calculada pela Equação 11:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (11)$$

O valor de  $E$  refere-se à energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente e indica se ocorre uma quimiossorção ou fisiossorção (WAN NGAH et al. 2008). Quando os resultados apresentarem-se em um intervalo de 1 a 8  $\text{kJ mol}^{-1}$ , indica uma adsorção física enquanto que, se estes valores estiverem acima de 8  $\text{kJ mol}^{-1}$  o processo será de natureza química (FÁVERE et al., 2010).

## 2.6 Dessorção

No processo de dessorção, quando há a utilização de soluções regenerantes ácidas, é esperado que os íons  $\text{H}^+$  substituam o cátion adsorvido pelo mecanismo de troca iônica nos sítios ativos do material (MIMURA et al., 2010). Esta prática é de fundamental importância quando adsorventes de custo elevado são utilizados visto que a recuperação dos mesmos pode reduzir os gastos do processo de remediação (GUNDOGDU et al., 2009).

Segundo Vijayaraghavan e Yun (2008), para que a dessorção seja satisfatória é necessária a escolha da solução regenerante mais adequada, a qual depende do tipo de biossorvente utilizado e do mecanismo envolvido no processo de adsorção. Pode-se dizer que as soluções

regenerantes mais utilizadas para o processo de dessorção são aquelas que contêm produtos, como: a) ácidos: onde se destacam o HCl, HNO<sub>3</sub> e o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004; MATA et al., 2009); b) bases: como NaOH; c) agentes complexantes orgânicos: como o EDTA; e os d) sais: como CaCl<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> e Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (GARDEA-TORRESDEY et al., 2004).

Conforme visto, adsorção de íons metálicos sobre um determinado adsorvente torna-se mais interessante se a recuperação dos íons adsorvidos ao fim do tratamento for possível e, embora a maioria dos biossorventes utilizados corresponda a materiais abundantes e de baixo custo, a possibilidade de reutilização após a recuperação dos íons também é atrativa (MONTANHER, 2009).

Após a recuperação do biossorvente, a solução resultante, altamente concentrada, pode ser processada por outras técnicas como, por exemplo, a eletroquímica objetivando a recuperação do metal (MONTEIRO, 2009) e, desta forma, do ponto de vista econômico, a dessorção permite a obtenção simultânea de dois produtos valorizados: a água tratada e os metais aptos a serem reutilizados (BUTTER et al., 1998).

A porcentagem de dessorção pode ser calculada por meio da Equação 12:

$$D = \left( \frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (12)$$

onde,  $C_{eq(des)}$  (mg L<sup>-1</sup>) e  $C_{eq(ads)}$  (mg L<sup>-1</sup>) são a concentração dessorvida pelo adsorvente e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

Segundo Namasivayam et al. (1998), baixas taxas de dessorção, em casos particulares, sugestionam um processo de quimissorção, como sendo o modo principal de remoção de poluentes pelo adsorvente.

### 3 REFERÊNCIAS

ABALIWANO, J. K.; GHEBREMICHAEL, K. A.; AMY, G. L. Application of the purified *Moringa oleifera* coagulant for surface water treatment. **Water Mill**, n. 5, p. 1-19, 2008.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6 ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological profile for chromium**. Syracuse: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2000. 301 p.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, 2002.

AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2243-2257, 2007.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. Bulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v.21, n. 3, p. 285 – 294, 2001.

AKSU, Z.; ISOGLU, I. A. Removal of copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. **Process Biochemistry**, v.40, n. 9, p. 3031-3044, 2005.

AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ALEXANDER, F.; POOTS, V. J. P.; MCKAY, G. Adsorption Kinetics and Diffusional Mass Transfer Processes During Color Removal from Effluent Using Silica. **Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development**, v.17, n. 4, p. 406-410, 1978.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 379 – 387, 1998.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. 2 ed. New York: Blackie Academic & Professional, 1995. 368 p.

ALVES, J. C. et al. Absorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.32, 2008.

AMAYA, D. R. et al. Moringa: hortaliça arbórea rica em beta-caroteno. **Horticultura Brasileira**, Vitória da Conquista, v.10, n.2, p. 126, 1992.

ANDRADE, G. F. et al. Characterization of recycled polystyrene doped with *Moringa oleifera*. In. Polychar – 5, 2007. Buzios, **Proceedings of Polychar**, v. 1, p. 15-15, 2007.

ANWAR, J. et al. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 6, p. 1752-1755, 2010.

ARAÚJO, C. S. T. **Desenvolvimento de metodologia Analítica para extração e pré-Concentração de Ag(I) utilizando a *Moringa oleifera* Lam.** 2009. 215 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa Multiinstitucional de Doutorado em Química – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 9, p. 2198-2203, 2010.

AYERZA, R. Seed yield components, oil content, and fatty acid composition of two cultivars of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) growing in the Arid Chaco of Argentina. **Industrial Crops and Products**, v.33, n. 2, p. 389 – 394, 2011.

AYYAPPAN, R. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 1293-1299, 2005.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.97, n. 1-2, p. 219-243, 2003.

BAILY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 33, n. 11, p. 2469-2479, 1999.

BAIRD, C. **Química ambiental**, 2 ed., Porto Alegre: Ed. Bookman, 2002.

BAJPAI, J.; SHRISVASTAVA, R.; BAJPAI, A. K. Dynamic and equilibrium studies on adsorption of Cr(VI) ions onto binary bio-polymeric beads of cross linked alginate and gelatin. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 236, n. 1-3, p. 81-90, 2004.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C. F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v. 38, n. 9, p. 1311-1316, 2003.

BAYRAMOĞLU, G. et al. Modification of surface properties of *Lentinus sajor-caju* mycelia by physical and chemical methods: evaluation of their Cr<sup>6+</sup> removal efficiencies from aqueous medium. **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, n.1-3, p. 219-229, 2005.

BAYRAMOĞLU, G.; ARICA, M. Y. Construction a hybrid biosorbent using *Scenedesmus quadricauda* and Ca-alginate for biosorption of Cu(II), Zn(II) and Ni(II): Kinetics and equilibrium studies. **Bioresource Technology**, v. 100, n.1, p. 186 -193. jan. 2009.

BRADY, D.; DUNCAN, J. R. Bioaccumulation of metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 41, n. 1, p. 149-154. 1994.

BRANDÃO, P. G. **Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes.** 2006. 147 f. Dissertação (Mestrado

em Engenharia Química), Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 20**, Brasília, DF, 1986.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 1.469**, Brasília, DF, 2000, 39p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**, BRASÍLIA, DF, 2004. 16p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 23p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.194**, Brasília, DF, 2011a, 33p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, Brasília, DF, 2011b, 8p.

BROOKS, R. R. **Plants that hyperaccumulate heavy metals**, Cab International, New York, 1998, 392 p.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2006.

BUTTER, T. J. et al. The removal and recovery of cadmium from dilute aqueous solutions by biosorption and electrolysis at laboratory scale. **Water Research**, v. 32, n. 2, p. 400-406, 1998.

CASTILHOS, D. D. et al. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 7, n. 2, p. 121-124, 2001.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp.*** Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

CRISPIM, S. C. L. **Remoção de cálcio (II) em solução aquosa por meio de carvões ativadas submetidos a tratamentos superficiais**. 2009. 118 f. (Tese de Doutorado em Química Analítica) Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

CROW, D. R., “*Principles and applications of electrochemistry*”. Blackie Academic & Professional, London, 1994, 282p.

CYSNE, R. G. B. “**Propagação in vitro de *Moringa oleifera Lam.***”. Dissertação de Mestrado, p.81, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza- CE, 2006.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135 – 224, 2000.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**, v. 29, n. 1, p. 47-56, 2004.

DAL BOSCO, S. M. **Remoção de cromo de solução aquosa utilizando rocha sedimentar contendo zeólita**. 2007. 46 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade de Campinas, Campinas, 2007.

DANG, V. B. H. et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 211-219, 2009.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *O*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 220-229, 2008.

DENG, S. B.; TING, Y. P. Fungal biomass with grafted poly (acrylic acid) for enhancement of Cu(II) and Cd(II) biosorption. **Langmuir**, v. 21, n.13, p. 5940-5948, 2005.

DIAS, N. M. P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2010.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Copper ions adsorption from aqueous médium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 216, n. 1-4, p. 351-359, 2011.

DUFFUS, J. H. “Heavy metals” – a meaningless term? **Pure and Applied Chemistry (IUPAC Technical Report)**. v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

EL-GEUNDI, Mohammad S. Colour Removal from Textile Effluents by Adsorption Techniques. **Water Research**, v. 25, n. 3, p. 271-273, 1991.

FARINELLA, N. V. et al. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.154, n. 1-3, p. 1007-1012, 2008.

FAROOQ, U. et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400–410, 2011.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476-1481, 2010.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616 - 645, 2009.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, P. M. P. et al. *Moringa oleifera*: bioactive compounds and nutritional potential. **Revista Nutrição**, v. 21, n. 4, p. 431 – 437, 2008.

FOUREST, E.; VOLESKY, B. Contribution of sulfonate groups and alginate to heavy metal biosorption by dry biomass of *Sargassum fluitans*. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p.277-282, 1996.

FOUST, S. A. et al. *Princípios das Operações Unitárias*, 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora AS, 1982.

FRIBERG, L. Cadmium and the kidney. **Environmental Health Perspectives**, Weston, v. 54, n. 1, p. 1-11, 1984.

GANJIDOUST, H. et al. Effect of synthetic and natural coagulant on lignin removal from pulp and paper wastewater. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 286–291, 1997.

GARDEA-TORRESDEY, J. L. et al. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. **Environmental Science Technology**, v. 24, n. 9, p. 1372 – 1378, 1990.

GARDEA-TORRESDEY, J. L. et al. Removal of nickel ions from aqueous solutions by biomass and silica-immobilized biomass of *Medicago sativa* (alfalfa). **Journal of Hazardous Materials**, v. 49, n. 2-3, p. 205-216, 1996.

GARDEA-TORRESDEY, J. L. et al. Use of hop (*Humulus lupulus*) agricultural by-products for the reduction of aqueous lead(II) environmental health hazards. **Journal of Hazardous Materials**, v. 91, n. 1-3, p. 95-112, 2002.

GASSENSCHMIDT, U. et al. Isolation and characterization of a flocculating protein from *Moringa oleifera* Lam. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1243, n. 3, p. 477–481, 1995.

GERDES, G., “**Como limpar e tratar água suja com sementes de moringa**”. ESPLAR, Centro de Pesquisa e Assessoria, Fortaleza, 1997. 18 p. (Boletim Técnico).

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA; S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

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

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 3, p. 518–522, 2008.

GONÇALVES Jr., A. C. et al. Avaliação da fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em latossolo vermelho escuro tratado com fertilizantes comerciais. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, p. 173-177, 2000.

GONÇALVES Jr., A. C.; PESSOA, A. C. S. Fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e crômio, em soja cultivada em Argissolo Vermelho Eutrófico a partir de adubos comerciais. **Scientia Agraria**, Curitiba, v.3, n.1-2, p.19-23, 2002.

GONÇALVES Jr., A. C.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 1, p. 103 – 108, 2009.

GONÇALVES Jr., A. C. et al. Phytoavailability of toxic heavy metals and productivity in wheat cultivated under residual effect of fertilization in soybean culture. **Water, air and soil pollution**, v. 220, n. 1-4, p. 205-211, 2011.

GUEDES, C.D. **Coagulação/floculação de águas superficiais de minerações de ferro de turbidez elevada**. 2004. 159 f. Tese (Doutoradoem Geoquímica Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico - chemical environment and kinetics study. **Journal of Hazardous Materials**, v.120, n. 1-3, p. 193-200, 2005.

GUNDOGDU, A. et al. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 62–69, 2009.

HAN, R. et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and metylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 1140 – 1149, 2010.

HAYASHI, A. M. **Remoção de Cromo Hexavalente através de Processo de Biossorção em Algas Marinhas**. 2001. Tese de Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 76, n. 4, p. 822-827, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S.; McKAY, G., Sorption of copper(II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v. 158, n. 1, p. 77-97, 2004.

HORSFALL, M. Jr.; ABIA, A. A. Sorption of cadmium(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by cassava waste biomass (*Manihot sculenta* Cranz). **Water Research**, v.37, n. 20, p. 4913-4923, 2003.

IBRAHIM, N. M. et al. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, p. 377-385, 2010.

JAHN, S. A. A.; MUSNAD, H. A.; BURGSTALLER, H. The tree that purifies water: cultivating multipurpose Moringaceae in the Sudan. **Unasylva**, v. 38, p. 23-28, 1986.

JUANG, R.; WU, F.; TSENG, R. Characterization and Use of Activated Carbons Prepared from Bagasses for Liquid-phase Adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, n. 1-3, p. 191-199, 2002.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soils and Plants**. 3 ed. London: CRC Press, 2001. 403p.

KADIRVELU, K.; GOEL, J. Eco-friendly technologies for removal of hazardous heavy metal from water and industrial wastewater. In: LEWINSKY, A.A. (Ed). **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. Nova York: Nova Science Publishers, 2007, p. 126-148.

KALAVANTHY, M. H. et al. Kinetics and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, n. 3, p. 354 – 362, 2005.

KALAVANTHY, M. H.; MIRANDA, L. R. *Moringa oleifera* – A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 188 – 199, 2010.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A Review. **Bioresource Technology**, v. 53, n. 3, p. 195-206, 1995.

KARNITZ, O. et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 6, p. 1291-1297, 2007.

KATAYON, S. et al. Effects of storage conditions of *Moringa oleifera* seeds on its performance in coagulation. **Bioresource Technology**, v. 97, n.13, p.1455-1460, 2006.

KAWAMURA, S. Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment. **Journal of the American Water Works Association**, v. 83, n. 10, p. 88-91, 1991.

KERR, W. E.; SILVA, A. R. “**Moringa: uma nova hortaliça para o Brasil**”. Uberlândia-MG, UFU/ DIRIU, 1a edição, 95p, 1999.

KUMARI, P. et al. Biosorption studies on shelled *Moringa oleifera* Lamarck seed powder: removal and recovery of arsenic from aqueous system. **International Journal of Mineral Processing**, v. 78, n. 3, p. 131–139, 2006.

LAVARDA, F. L. **Estudo do Potencial de Biossorção dos Íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela Macrófita *Eichhornia crassipes***. 2010. 132 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010.

LÉDO, P. G. S. **Flotação por ar dissolvido na clarificação de águas com baixa turbidez utilizando sulfato de alumínio e sementes de *Moringa oleifera* como coagulantes**. 2008. Tese de Doutorado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1996.

LESMANA, S. et al. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavymetals fromwater and wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 44, n.1, p. 19-21. abril 2009.

LIMA VAZ, L. G. et al. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 45-54, 2010.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics: review. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 2, p. 229–242, 2008.

MALIK, U.R.; HASANY, S.M.; SUBHANI, M. S. Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile. **Talanta**, Londres, v. 66, n.1, p. 166-173, 2005.

MANAHAN, S.E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. Michigan - USA: Lewis Publishers, 1993.

MATA, Y. N. et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 289–301, 2009.

MATOS, W. O. et al. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1450-1454, 2008.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6 ed., McGraw-Hill, 2001, 1114 p.

McKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluents using various adsorbents – III silica rate processes. **Water Research**, v. 14, n. 1, p. 15–20, 1980.

McKAY, Gordon. Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 32, n. 7-12, p. 759-772, 1982.

McKAY, G., **Use of adsorbents for the removal of pollutants form wastewaters**. Florida, CRC Press, 1996.

MELO, C, R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MEMON, J.R. et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use for cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 66, n. 2, p. 260-265, 2008.

MEZZARI, I, A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. 2002. 117 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of Agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: LEWINSKY, A. A. (Ed). **Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis**. Nova York: Nova Science Publishers, 2007, p. 51-78.

MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 158 f. (Tese de Doutorado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009. 86 f. (Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

MORTON, J. F. The Horseradish tree, *Moringa pterygosperma* (Moringaceae) – A boon to arid lands?. **Economic Botany**, v. 45, n. 3, p. 318-333, 1991.

MOURA, A. N. **Remediação de áreas contaminadas com metais pesados utilizando *Acidithiobacillus sp.*** 2006. 252 f. (Tese de Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MURALEEDHARAN, T. R.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C. Biosorption: na attractive alternative for metal removal and recovery. **Current Science**, n. 61, n. 6, p. 379-385, 1991.

MUYIBI, S.A., OKUFU, C.A. Coagulation of low turbidity surface waters with *Moringa oleifera* seeds. **International Journal of Environmental Studies**, v. 48, n. 3-4, p. 263– 273, 1995.

MUYIBI, S.A., EVISON, L.M. Coagulation of turbid water and softening of hard water with *Moringa oleifera* seeds. **International Journal of Environmental Studies**, v. 49, n. 3, p. 247-259, 1996.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of Direct Red and Acid Brilliant Blue by Adsorption on to Banana Pith. **Bioresource Technology**, v. 64, n. 1, p. 77-79, 1998.

NASIR, M. H. et al. Efficacy of modified distillation sludge of rose (*Rosa centifolia*) petals for lead(II) and zinc(II) removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 1006-1014, 2007.

NDBIGENGESERE, A., NARASIAH, K. S., TALBOT, B. G. Active agent and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 703– 710, 1995.

NDBIGENGESERE, A.; NARASIAH, K.S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 781– 791, 1998.

NUNES, A. A. **Produção de adsorvente a partir de resíduo sólido da produção de biodiesel de óleo de café**. 2008. 90 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

NURCHI, V. M.; VILLAESCUSA, I. Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 10-11, p. 1178-1188, 2008.

OKOYE , A. L., EJIKEME, P. M.; ONUKWALI, O. D. Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 7, n. 4, p. 793-800, 2010.

OKUDA, T. et al. Improvement of extraction method of coagulation active components from *Moringa oleifera* seed. **Water Research**, v.33, n.15, p. 3373 – 3378, 1999.

OKUDA, T. et al. Coagulation mechanism of salt solution-extracted active component in *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 830–834, 2001.

OLIVEIRA, E. A. et al. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. **Process Biochemistry**, v.40, n. 11, p. 3485-3490, 2005.

OLSEN, A. Low technology water purification by bentonite clay and *Moringa oleifera* seeds flocculation as performed in Sudanese villages: effect on *Schistosoma mansoni* cercarie. **Water Research**, v. 21, p.517-522, 1987

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais, Cu, Pb, Ni e Cd em solução**. 2000. 176 f. (Tese de Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear), São Paulo, 2000.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, n.1-3, p. 211- 224, 2003.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 39-46, 2004.

ÖZER, A.; ÖZER, D.; ÖZER, A. The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 2183-2191, 2004.

PAGNANELLI, F. et al. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical modelo. **Water Research**, v. 37, n. 3, p. 627–633. 2003.

PATERNIANI, J. E. S.; MANTOVANI, M. C.; SANT’ANNA, M. R. Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais. **Revista brasileira de engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, n.6, p. 765-771, 2009.

PEHLIVAN, E. et al. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3520-3527, 2008.

PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1-3, p. 1203–1208, 2009.

PENCIL AND LEAF. Leaf of the day: The unassuming but miraculous horseradish tree. 2008. Disponível em: < [www.pencilandleaf.blogspot.com/2008/08/leaf-of-day-unassuming-but-miraculous](http://www.pencilandleaf.blogspot.com/2008/08/leaf-of-day-unassuming-but-miraculous)>. Acesso em: 10 fev. 2012.

PEZZAROSSO, K. B. S. “**Contenido de proteína y aminoácidos, y generación de descriptores sensoriales de los tallos, hojas y flores de *Moringa oleifera* Lamark (Moringaceae) cultivada en Guatemala**”. 2004. 75 f. (Trabalho de Conclusão de Curso) Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Guatemala, 2004.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2005.

RAMACHANDRAN, C.; PETER, K. V.; GOPALAKRISHNAN, P. K. ”Drumstick (*Moringa oleifera*): A multipurpose Indian Vegetable”. **Economic Botany**, v. 34, n. 3, p. 276-283, 1980.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 971-979, 1999.

RAMOS, R.L. et al. Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 90, n. 1, p. 27-38, 2002.

RAJANGAM, J. et al. Status of production and utilisation of moringa in southern India. In: **Developmental Potential for Moringa Products**, Dar Es Salaam, Tanzania, 2001, pp. 33-42.

RODRIGUES, R. F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 21-26, 2006.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudosecond order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 33, p. 16514-16525, 2006.

SAEED, A.; IQBAL, M.; AKHTAR, M. W. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni e Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). **Journal Hazardous Materials**, v. 117, n. 1, p. 65-73. 2005.

SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 45, n.1, p. 25-31, 2005.

SAG, Y.; AKEAEL, B.; KUTSAL, T. Ternary biosorption equilibria of Cr (VI), Cu (II) and Cd (II), on *Rhizopus arrhizus*. **Separation Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 279-309, 2002.

SANDERS, J.; RIEDEL, G. **Metal Metabolism in Aquatic Environments**. W. J. Langston, and Bebianno, M.J. (Ed). Chapman and Hall, London, 1998. p. 59-76.

SANTANA, C. R. et al. Caracterização físico-química da moringa (*Moringa oleifera* Lam). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 1, p. 55-60, 2010.

SANTOS, P. R. P.; OLIVEIRA, I. B. Avaliação do Gerenciamento das Águas Subterrâneas da Bacia Hidrográfica do Recôncavo Norte, Estado da Bahia, Utilizando a Concessão da Outorga de Uso como Indicador do Nível de Gestão. In: XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS E 8<sup>o</sup>. SIMPÓSIO DE HIDRÁULICA E RECURSOS HÍDRICOS DOS PAÍSES DE LÍNGUA OFICIAL PORTUGUESA, **Anais...**, São Paulo, 2007.

SARI, A.; TUZEN, M. Biosorption of cadmium(II) from aqueous solution by red algae (*Ceramium virgatum*): Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 2-3, p. 448-454, 2008.

SARI, A. et al. Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (*Cladonia furcata*) biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v. 37, n. 2, p. 151-158, 2007.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation process principles**. New York: John Wiley eSons, 1998.

SCHÄFER, S.G. et al. **Metals**. Ed. Toxicology. San Diego: Academic Press, 1999. 804p.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Modeling proton-metal íon Exchange in biosorption. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 12, p. 3049-3058, 1995.

SCHULTZ, C.R.; OKUN, D. Treating surface waters for communities in developing countries. **Journal of the American Water Works Association**, v. 75, p. 212 – 219, 1983.

SCHWANKE, R. O. **Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y por métodos cromatográficos**. 2003. 115 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

SEKHAR, K. C. et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 68, n. 1-4, p. 37-45. 2003.

SHARMA, P. et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 299–305, 2006.

SHARMA, P. et al. Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 474-477, 2007.

SILVA, A. R.; KERR, W. E. **Moringa: uma nova hortaliça para o Brasil**. Uberlândia: UFU/DIRIU, 95p., 1999.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Adsorption of toxic metal íons onto activated carbon. Study of sorption behaviour through characterization and kinetics. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, n. 8, p.1269-1280, 2008.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potencial adsorbents for sequestering heavy metal from aqueous solutions – A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6017 – 6027, 2008.

SUN, Q.; YANG, L. The Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution on Modified Peat-Resin Particle. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1535-1544, 2003.

SVECOVA, L. et al. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. Equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 1, p. 142-153, 2006.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica**, n. 4, p. 25-31, 2003.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Biosorption of heavy metals using Rice milling by-products. Characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 987-995, 2004.

TATY-COSTODES, V. C. et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 105, n. 1-3, p. 121-142, 2003.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 754-762, 2004.

TENÓRIO, J. A. S.; ESPINOSA, D. C. R. **Efeitos do cádmio**. Ambientebrasil-Portal ambiental.<[www.ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/pilhas\\_e\\_baterias/efeitos\\_do\\_cadmio.html](http://www.ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/pilhas_e_baterias/efeitos_do_cadmio.html)> Acesso em: 15 dez. 2011.

TONG, S. et al. Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. **Bulletin of the World Health Organization**, Switzerland, v. 78, n. 9, p. 1068-1077, 2000.

TSENG, R.; WU, C. F.; JUANG, S. R. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v. 41, n. 3, p. 487-495, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Cadmium Compounds. Disponível em < [www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cadmium.html](http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cadmium.html) >. Acesso em 21 dez. 2011.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para a remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

VERSIANI, L. C. F. **Caracterização das propriedades coagulantes e adsorventes de íons Cd(II) em soluções aquosas apresentadas por biomateriais derivados da *Moringa oleifera***. 2008. 109 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

VIDAL, C. M. S.; CAMPOS, J. R. Coagulação associada à microfiltração para o tratamento avançado de esgoto sanitário. **Ambiência**, v. 5, n. 1, 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Adv.**, v. 26, n. 3, p. 266-291, 2008.

VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**, Boca Raton, Flórida: CRC Press, 1990. 396 p.

VOLESKY, B. **Sorption and biosorption**, Saint-Lambert, Quebec: BV-Sorbex, Inc., 2004. 326 p.

- VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, p. 4017-4029, 2007.
- VOS, R. Defining biomass: Which Types of Biomass Will Count as Renewable Energy Sources? **Refocus**, v. 7, n. 5, p. 58-59, 2006.
- WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168 – 1176, 2008.
- WANG, X. S.; QIN, Y. Equilibrium sorption isotherms for of Cu<sup>2+</sup> on rice bran. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 677-680, 2005.
- WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 126 – 134, 2011.
- WONG, K. K.; LEE, C. K. ; LOW, K. S.; HARON, M. J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 50, n. 1, p. 23-28, 2003.
- WOWK, G. I. T. H. MELO, V. F. **Avaliação da contaminação do solo por chumbo proveniente da reciclagem de sucatas de baterias em área de várzea no município de Paula Freitas (Pr)**. 2003. (Dissertação de Mestrado em Agronomia) – Programa de Pós-graduação em Agronomia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- XIANGLIANG, P.; JIANLONG, W.; DAOYONG, Z. Biosorption of Pb(II) by *Pleurotus ostreatus* immobilized in calcium alginate gel. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 8, p. 2799 - 2803, 2005.
- XIAO, J.-X. et al. Adsorption of cationic-anionic surfactant mixtures on activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 5, p. 1032-1038, 2005.
- XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n. 3, p. 275-287, 2002.
- YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 25-34, 2005.
- ZOUBOULIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 8, p. 909-916, 2004.

## CAPÍTULO II – BIOSSORÇÃO DE CÁDMIO DE ÁGUAS UTILIZANDO A TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA

### RESUMO

O presente estudo objetivou avaliar a eficácia do uso da torta das sementes de *Moringa oleifera* Lam. como material adsorvente na remoção de cádmio (Cd) de águas contaminadas. A caracterização do material foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV) e ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Os efeitos da massa de adsorvente, pH da solução, tempo de contato e temperatura foram avaliados. Nos estudos preliminares variaram-se as massas do adsorvente (200-1200 mg) e condições de pH (5,0; 6,0 e 7,0). Os estudos de tempo foram realizados em um intervalo de 20-180 min e para os estudos de temperatura um intervalo de 25-65 °C foi utilizado. As condições ideais de adsorção obtidas foram as seguintes: massa de 400 mg, pH 7,0 e tempo de contato com o adsorvente de 160 min. As condições ótimas foram utilizadas para a construção das isotermas, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os resultados mostraram que para a adsorção de Cd houve melhor ajuste pelos modelos de Freundlich e D-R, descrevendo uma adsorção em multicamadas e de acordo com o valor da energia média de sorção ( $E$ ), possui natureza química. A capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) obtida foi de 7,864 mg g<sup>-1</sup>. A fim de um estudo comparativo, foi utilizado o adsorvente comercial carvão ativado (P. A.) aplicando as mesmas condições ótimas utilizadas nas isotermas de adsorção e no processo de dessorção para a torta das sementes de moringa, obtendo uma capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) de 32,884 mg g<sup>-1</sup>. A porcentagem média de dessorção mostrou que os adsorventes possuem forte interação com o metal. Diante dos resultados obtidos, concluiu-se que a torta de moringa foi eficaz na remediação de soluções contendo Cd e assim a utilização deste material alternativo é uma opção viável, visto que apresenta baixo custo e trata-se de um coproduto que não sofreu nenhum tratamento prévio.

**Palavras chave:** Águas, biossorção, cádmio, moringa, remediação.

## ABSTRACT

The present study aimed to evaluate the efficiency of the use of the cake of seed of *Moringa oleifera* Lam. as cadmium removal adsorbent material (Cd) of contaminated waters. The characterization of the material was done by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and point of zero charge ( $pH_{PZC}$ ). The effects of mass of adsorbent, pH of the solution, contact time and temperature were evaluated. In preliminary studies, the masses of varied adsorbent (200-1200 mg) and conditions of pH (5.0; 6.0 and 7.0). The timing studies were conducted in a range of 20-180 min and the studies of a temperature range of 25-65 °C was used. The optimal conditions of adsorption obtained were: mass of 400 mg, pH 7.0 and contact time was 160. The optimum conditions were used to construct the isotherms, which were linearized according to mathematical models of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R). The results showed that the adsorption of Cd the fit was Freundlich and D-R models, describing a multilayer adsorption and according to the value of the average energy of adsorption ( $E$ ), has chemical nature. The maximum capacity of adsorption ( $Q_m$ ) obtained was 7.864 mg g<sup>-1</sup>. The purpose of a comparative study, the activated carbon (P.A.) was used, applying the same optimal conditions used in the adsorption isotherms and desorption process for the moringa seeds, obtaining a maximum capacity of adsorption of 32,884 mg g<sup>-1</sup>. The average percentage of desorption showed that the adsorbents have strong interaction with the metal. Based on these results, it was concluded that moringa seeds was effective in remediation of solutions containing Cd and the use of this alternative material is a viable option, since it has low cost and it is a coproduct that did not suffer any pretreatment.

**Keywords:** water, biosorption, cadmium, moringa, remediation

## 1 INTRODUÇÃO

A cultura da moringa (*M. oleifera* Lam.) pertence à família Moringaceae sendo originária do nordeste da Índia (KARADI et al., 2006). A espécie é conhecida pelo seu alto valor nutricional e quase todas as partes da planta (folhas, vagens verdes, flores e sementes torradas) são aproveitadas como alimento além de possuir importância medicinal e industrial (MAKKAR e BECKER, 1996; NDABIGENGESERE e NARASIAH, 1998).

Outro aspecto atrativo da cultura, diz respeito ao teor de óleo obtido das sementes (35 a 45%), tornando-a uma opção alternativa principalmente para a produção de biodiesel (AYERZA, 2011) e o resíduo originado a partir da extração do óleo (torta) pode ser utilizado como fertilizante e na alimentação animal (SANTANA et al., 2010). Outra utilização bastante significativa deste coproduto diz respeito à remoção de poluentes de soluções aquosas (SHARMA et al., 2006; KUMARI et al., 2006; PRITCHARD et al., 2010) sendo desta forma, uma espécie promissora no que diz respeito à remediação de águas devido às suas propriedades coagulantes, clarificantes e adsorventes (OKUDA et al., 2001).

As pesquisas atuais estão voltadas para o uso de adsorventes naturais com o objetivo de diminuir custos e permitir o tratamento e abastecimento de água principalmente em zonas rurais dos países em desenvolvimento (KUMARI et al., 2006), uma vez que, embora de importância indiscutível, as atividades industriais têm intensificado a poluição ambiental e a deterioração de ecossistemas devido à presença de contaminantes em seus efluentes (LENARDÃO et al., 2003). Este fator, aliado ao desmedido crescimento populacional, intensificam os danos, podendo ser facilmente observados por meio de alterações na qualidade do solo, ar e água (KUNZ et al., 2002).

Segundo Feng et al. (2011), como consequência destas atividades, a concentração de metais pesados tóxicos tem aumentado em áreas populosas e desenvolvidas industrialmente o que pode acarretar danos aos ecossistemas e à saúde devido à incorporação destas substâncias à cadeia alimentar.

Dentre os metais pesados, o Cd é um exemplo bastante utilizado em revestimentos de materiais, em pigmento de tintas, na indústria plástica e de baterias, podendo ser adicionado ao solo por meio do lixo urbano ou industrial, lodo de esgoto e fertilizantes fosfatados (DIAS et al., 2001).

O Cd é considerado um dos mais nocivos à saúde em virtude de sua alta toxidez, mesmo em doses relativamente baixas, não é essencial ao homem e sua excreção é bastante lenta, ou seja, tende a bioacumular-se (YURTSEVER e SENGIL, 2009), causando danos

graves aos rins e ossos, sendo ainda classificado como carcinógeno (AHLUWALIA e GOYAL, 2007).

Neste sentido, a adsorção, também conhecida como extração em fase sólida, é um dos métodos mais populares por ser de simples execução quando o objetivo é a remoção ou retenção de metais em solução (MOHAN et al., 2005; DEBRASSI et al., 2011) e é considerada bastante eficiente principalmente para baixas concentrações do metal a ser removido ( $< 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

Para a prática da adsorção, um adsorvente amplamente utilizado no tratamento de efluentes industriais é o carvão ativado (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008). Porém, seu uso em larga escala visando à remoção de metais torna-se oneroso, limitando sua aplicação em alguns casos (BABEL e KURNIAWAN, 2003). Desta forma, a procura por adsorventes de baixo custo e com elevada eficiência tem levado a estudos com materiais alternativos como os resíduos agrícolas e coprodutos agroindustriais, que apresentam a vantagem de geralmente serem produzidos em grandes quantidades, sendo que muitos destes materiais possuem potencial de sorção de íons metálicos e, portanto, são conhecidos como biossorventes (FAROOQ et al., 2011).

Diante do exposto, devido as características apresentadas pela espécie, a moringa torna-se uma opção bastante atrativa para a remediação de águas e assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de parâmetros como pH da solução, massa de adsorvente, tempo de contato e temperatura na capacidade de adsorção da torta das sementes de moringa visando a remoção de Cd de soluções aquosas contaminadas.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Material**

As sementes de moringa foram obtidas na cidade de Uberlândia, MG, Brasil e as soluções aquosas fortificadas foram preparadas a partir de sais de cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ , Vetec, 99%) utilizando água destilada e deionizada.

Os experimentos e as determinações de Cd foram realizados no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus* de Marechal Cândido Rondon e as análises por espectroscopia

de infravermelho (IV) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas pelo Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, na cidade de Londrina, PR, Brasil.

A determinação de Cd foi realizada por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (WELZ e SPERLING, 1999), utilizando um equipamento GBC 932 AA (Victória, Austrália), com lâmpada de cátodo oco de cádmio e lâmpada de deutério para a correção de fundo e foi operado sob as condições recomendadas pelo fabricante, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros operacionais utilizados na determinação de Cd por EAA/chama

Parâmetros	
Comprimento de onda (nm)	228,8
Corrente da lâmpada (mA)	3
Altura do queimador (mm)	17
Taxa de fluxo de acetileno (L min <sup>-1</sup> )	2
Taxa de fluxo de ar (L min <sup>-1</sup> )	10
Caudal de aspiração (mL min <sup>-1</sup> )	5

## 2.2 Preparação e caracterização do biossorvente

A preparação do biossorvente foi realizada após a retirada do pericarpo das sementes e permanência do material em estufa (Biopar S36 BD) a  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 36 h. As sementes foram trituradas e, posteriormente, o óleo foi extraído com n-hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, Nuclear), por meio de sistema Soxhlet (IUPAC, 1988) obtendo-se a torta, a qual foi novamente seca a  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 24 h para total evaporação do solvente. Nenhum tratamento prévio foi empregado no biossorvente para a realização do experimento e o mesmo foi peneirado (14 Mesh - Bertel) visando à padronização das partículas.

A fim de avaliar qualitativamente os principais grupos funcionais responsáveis pela ligação com o metal, foram realizados estudos de IV, utilizando um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr.

A morfologia da superfície do material foi avaliada por MEV, em um microscópio FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV. As amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla face de carbono fixada em um suporte de amostra e posteriormente, foram

metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050.

Como caracterização adicional foi determinado o  $pH_{PCZ}$  do adsorvente. O procedimento constituiu em adicionar 50 mg do bioadsorvente em 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) a 0,05 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) ambos em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após 24 h de agitação (200 rpm), os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final, em que, para cada concentração de KCl o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH correspondeu ao  $pH_{PCZ}$  (MIMURA et al., 2010).

### **2.3 Estudos de adsorção em função do pH e massa do bioadsorvente**

A remoção de metais pesados pelo processo de adsorção em meio aquoso depende de vários fatores, como a quantidade de adsorvente, pH, tempo de contato e temperatura. Para isto, foram realizados estudos visando à verificação das condições ideais para o processo, sendo que nesta etapa, o tempo de contato de 90 min, a velocidade de agitação (200 rpm) e temperatura (25 °C) foram mantidos constantes variando-se apenas o pH da solução e a massa do material adsorvente.

Portanto, foram realizados estudos utilizando-se quantidades crescentes de massa da torta das sementes em um intervalo de 200-1200 mg em três condições de pH (5,0; 6,0 e 7,0), conforme a faixa normal de pH de águas naturais, os quais foram ajustados e tamponados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) ou hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%), ambos na concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Em erlenmeyers de 125 mL, foram adicionados o material adsorvente e 50 mL da solução aquosa fortificada com o metal na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, e após o tempo estabelecido, alíquotas de 10 mL foram retiradas desta solução e centrifugadas a 3000 rpm (629,77 g) em centrífuga Biosystems HT-81C durante 5 min, sendo então realizada a determinação do teor de Cd na solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

A quantidade do metal adsorvida no equilíbrio foi determinada empregando-se a Equação 1:

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (1)$$

em que,  $Q_{eq}$  é a quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial do metal em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração final do metal na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa do adsorvente utilizada (g).

A porcentagem de remoção do metal foi calculada conforme a Equação 2:

$$\%R = 100 - \left( \frac{C_{eq}}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

nas quais,  $\% R$  é a porcentagem de remoção do metal da solução pela torta da semente de moringa,  $C_{eq}$  é a concentração final do metal na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_0$  a é a concentração inicial do metal na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

## 2.4 Estudos de adsorção em função do tempo de contato

O estudo objetivou o estudo do mecanismo que controla o processo cinético e assim determinar o tempo ideal para que ocorra o equilíbrio entre o adsorvente e o metal e, a partir dos valores encontrados, utilizá-los na obtenção das isotermas de adsorção.

Para isso, foram utilizadas as melhores condições dos estudos de massa e pH obtidas anteriormente. Assim, 400 mg do biossorvente foram adicionados em erlenmeyers juntamente com 50 mL da solução contendo o metal em concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e o pH ajustado para pH 7,0. As alíquotas foram retiradas de cada erlenmeyer em intervalos de tempo predeterminados (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min) e, após centrifugação (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g) por 5 min, realizou-se a determinação da concentração de Cd na solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

A fim de avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de adsorção, os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula foram utilizados.

## 2.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio foram obtidas baseadas nas condições ótimas pré-estabelecidas nos estudos anteriores. Para tanto, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL da solução fortificada com concentrações que variaram de 10 a 90 mg L<sup>-1</sup> de Cd em condição de pH 7,0 e 400 mg do adsorvente. O sistema foi mantido à temperatura constante de 25 °C e agitado durante um período de 160 min a 200 rpm. Posteriormente, alíquotas foram retiradas e centrifugadas a 3000 rpm (629,768 g) em centrífuga Biosystems HT-81C durante 5 min para determinação da concentração do metal na solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999). Neste experimento, foram utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a interpretação dos dados experimentais.

## 2.6 Dessorção

Para o processo de dessorção, o material adsorvente utilizado nas isotermas foi separado da solução aquosa por meio de filtração, e em seguida lavado em água destilada e deionizada e seco em estufa a 60 ± 2°C por 24 h. A massa de biossorvente obtida foi colocada em contato com 50 mL de solução de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) a 0,1 mol L<sup>-1</sup> e então agitada a 200 rpm por 160 min a 25°C. Após esta etapa, determinou-se a concentração do metal na solução por EAA/chama e a porcentagem de dessorção foi calculada pela Equação 3:

$$D = \left( \frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (3)$$

em que,  $C_{eq(des)}$  (mg L<sup>-1</sup>) e  $C_{eq(ads)}$  (mg L<sup>-1</sup>) são a concentração de Cd dessorvida pela torta de moringa e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

## 2.7 Termodinâmica de adsorção

Neste experimento, a influência da temperatura foi avaliada em cinco condições: 25, 35, 45, 55 e 65 °C, utilizando um banho-maria Dubnoff (Nova Técnica, NT232). Foram

adicionados em erlenmeyers, 50 mL de solução fortificada em condição de pH 7,0 com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> juntamente com 400 mg do adsorvente, sob agitação a 200 rpm durante 160 min. Após este período, alíquotas foram retiradas e centrifugadas (Biosystems HT-81C) para determinação da concentração de Cd em solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

## **2.8 Estudos comparativos entre o biossorvente e o carvão ativado**

Com a finalidade de comparação com a torta de moringa, foi utilizado o carvão ativado P.A. (Synth) em pó, o qual é um adsorvente comercial amplamente utilizado na remoção de poluentes em matrizes aquosas (OLIVEIRA et al., 2008), sendo que as mesmas condições utilizadas na construção das isotermas e estudos de dessorção para o biossorvente foram empregadas para o carvão.

## **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 Caracterização do biossorvente**

A caracterização por IV contribui na compreensão do comportamento ou do mecanismo de remoção do metal da superfície do sólido, pois fornece informações quanto aos grupos funcionais presentes na estrutura dos adsorventes (WAN NGAH e HANAFIAH, 2008), visto que a biossorção é resultado de interação eletrostática e formação de complexos entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na biomassa (DOS SANTOS et al., 2010). Para este material adsorvente foram observados os seguintes picos: 3328, 2929, 1656, 1535, 1421, 1234, 1058 cm<sup>-1</sup>.

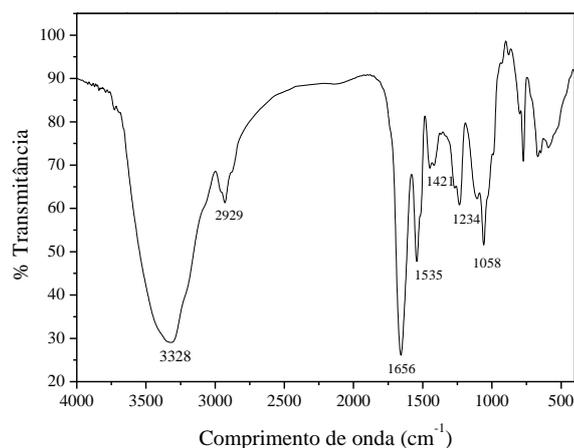


Figura 1: Espectros de infravermelho da torta de sementes de *M. oleifera* Lam.

Conforme a Figura 1 pode-se observar a presença de uma banda larga e forte em 3328  $\text{cm}^{-1}$  e esta pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H. Esta banda caracteriza o estiramento vibracional dos grupos hidroxila presentes em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). Devido ao teor de proteínas presentes nas sementes há uma contribuição nesta região referente ao alongamento vibracional da ligação N-H dos grupos amida (ARAÚJO et al., 2010). O pico em 2929  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao alongamento vibracional da ligação C-H dos grupos de alcanos (BARBOSA, 2007) Os picos em 1656 a 1421  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos ao alongamento vibracional da ligação C-O de amidas e dos grupos carboxílicos, assim como a banda em 1234  $\text{cm}^{-1}$  pode estar associada ao estiramento de C-O em fenóis (HAN et al., 2010). A banda em 1058  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C-O, também sugere a presença de lignina (PASCOAL NETO et al., 1995), a qual possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (GUO et al., 2008).

Desta forma segundo Sharma et al. (2006), a adsorção de metais por resíduos vegetais, materiais naturais e coprodutos agronidustrais pode ser atribuída à presença de alguns grupos funcionais como a lignina, proteínas e carboidratos, os quais, contribuem para a adsorção de íons metálicos.

A Figura 2 ilustra a MEV obtida para uma amostra do biossorbente, em uma ampliação de 800, 3000, 6000 e 20000 vezes.

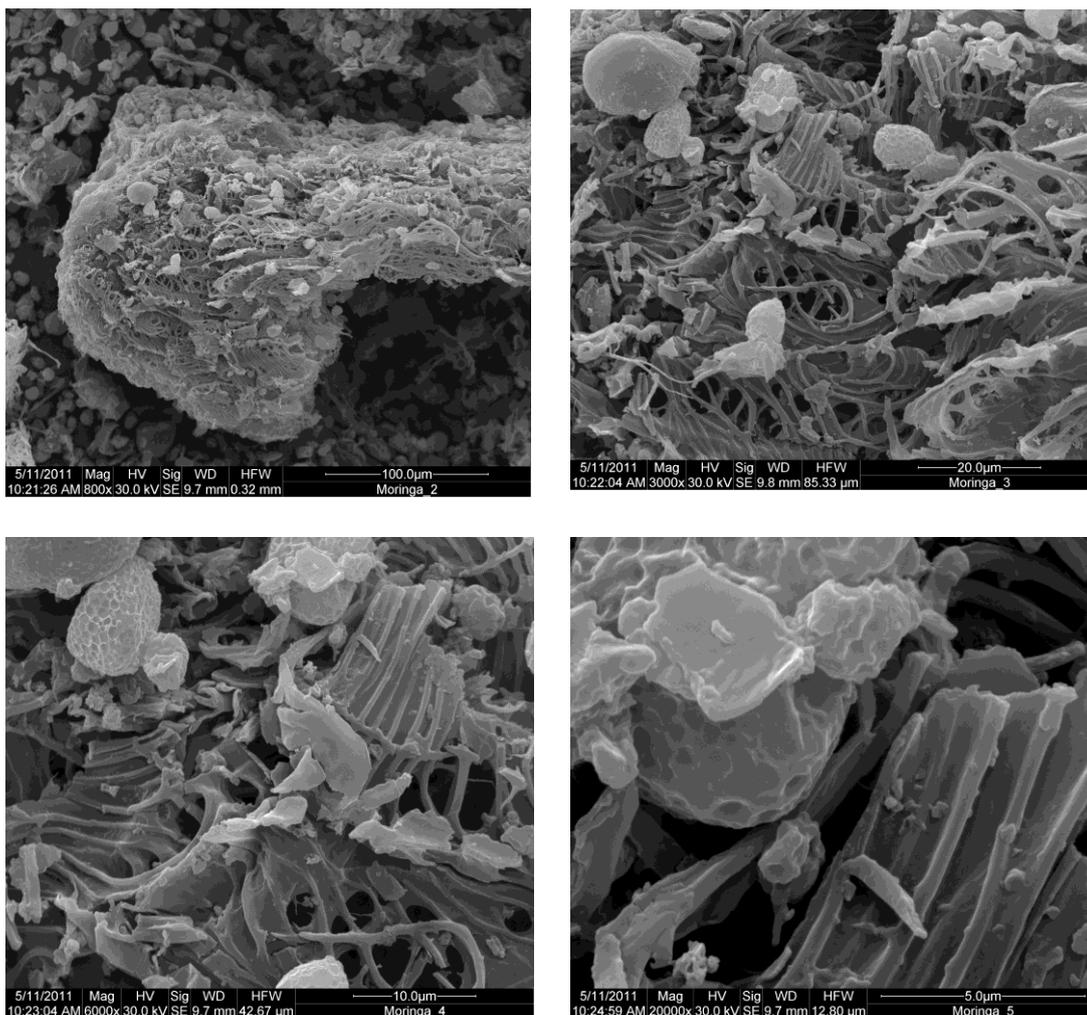


Figura 2: Imagem por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 800, 3000, 6000 e 20000 vezes.

A superfície do adsorvente possui aspecto fibroso, esponjoso, estrutura irregular e heterogênea e estas características possibilitam concluir que o adsorvente possui condições favoráveis para a adsorção de espécies metálicas.

Os resultados obtidos no estudo de  $pH_{PCZ}$  indicaram que para a moringa, o valor é de aproximadamente 4,4 (Figura 3) e assim, a adsorção de cátions, no caso os metais pesados, é favorecida em pH's de valores mais altos que o  $pH_{PCZ}$  (TAGLIAFERRO et al., 2011),

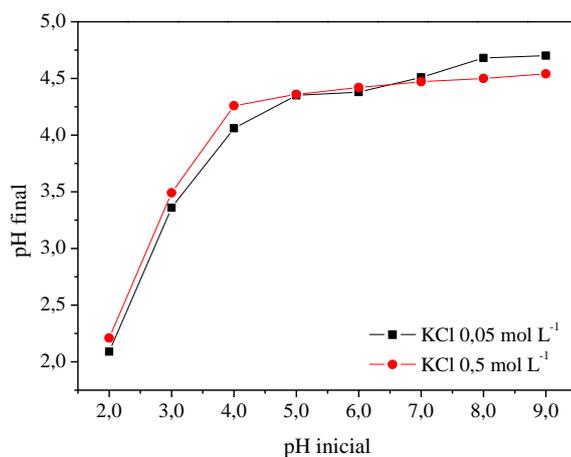


Figura 3: Gráfico do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) da *M. oleifera* Lam.

### 3.2 Dependência do pH da solução e da massa do adsorvente

O pH é um dos parâmetros de maior importância no processo de adsorção, uma vez que ele interfere na interface sólido-solução, de modo a influenciar as cargas dos sítios ativos da biomassa, e também no comportamento do metal em solução (GAO e WANG, 2007; FÁVERE et al., 2010).

Uma diminuição nos valores de pH significa que mais íons  $\text{H}^+$  estão presentes na solução e a biomassa encontra-se então protonada sendo que, desta forma, os sítios ativos de adsorção são ocupados pelos íons  $\text{H}^+$  antes que o metal possa ocupá-los (FAROOQ et al., 2011).

No caso dos grupos carboxílicos presentes na torta de moringa, quando o pH da solução possui caráter altamente ácido (valor menor que 3,0), agem como espécies positivamente carregadas e então atraem ânions (GARDEA-TORRESDEY et al., 1990). Porém, com um aumento no valor do pH, ocorre a desprotonação destes grupos e devido a uma maior quantidade de cargas negativas presentes o processo de adsorção é favorecido pela atração das cargas positivas (cátions) dos metais pesados (FAROOQ et al., 2011).

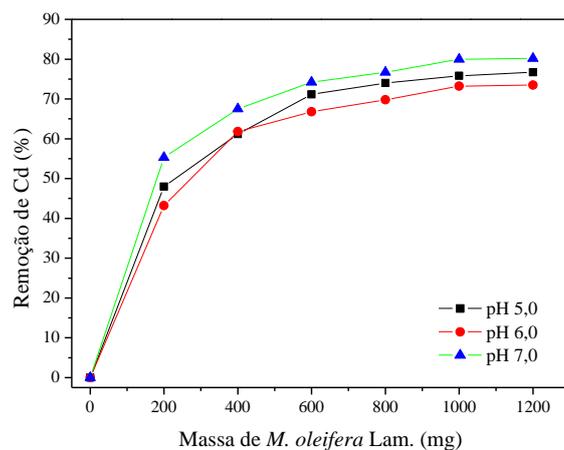


Figura 4: Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução na remoção de Cd ( $C_0$ : 10  $\text{mg L}^{-1}$ ; 90 min; 200 rpm; 25 °C).

No estudo de pH, foi possível perceber que houve uma maior adsorção de Cd em solução de pH 7,0 (Figura 4) confirmando o resultado obtido no estudo de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , em que a adsorção do metal é favorecida em valores de pH superiores ao encontrado no estudo do ponto de carga zero.

Para o Cd, em um intervalo de pH baixo a aproximadamente 8,0 o metal encontra-se como  $\text{Cd}^{2+}$  sendo que acima desse valor ocorre a precipitação ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ) e então, torna-se indisponível para a adsorção (BASUALTO et al., 2006; FENG et al., 2011). A precipitação do metal provoca turbidez na solução e uma aproximação entre os íons e o sólido adsorvente pode ser possível, mas não ocorrem interações entre os grupos funcionais presentes no bioadsorvente e os íons em solução (FAROOQ et al., 2011).

Após a observação dos resultados obtidos (Figura 4), optou-se pela utilização de 400 mg de adsorvente sendo que para quantidades mais elevadas a este valor, a porcentagem de remoção dos íons mostrou-se pouco variável, tendendo a uma constante. O aumento na quantidade removida com a massa do bioadsorvente pode ser atribuído ao incremento da área superficial do material utilizado e consequente aumento no número de sítios disponíveis de adsorção (VAGHETTI et al., 2009). Assim, a elevação demasiada na quantidade do adsorvente pode promover um decréscimo na adsorção dos íons por grama de adsorvente ( $Q_{\text{eq}}$ ) e este efeito ocorre devido à redução na área superficial total do bioadsorvente em função da formação de agregados durante o processo (KUMAR e PORKODI, 2007). Por consequência, muitos sítios ativos permanecem vazios devido a uma menor utilização da capacidade de adsorção do material (MONTANHER et al., 2005). Além disso, este estudo

mostra o compromisso existente entre a eficiência de remoção e o melhor aproveitamento do biossorvente evitando o desperdício deste material alternativo.

### 3.3 Influência do tempo de contato

A influência do tempo de contato entre o adsorvente e a solução contendo o metal foi avaliada e a Figura 5 ilustra a porcentagem de remoção obtida neste estudo.

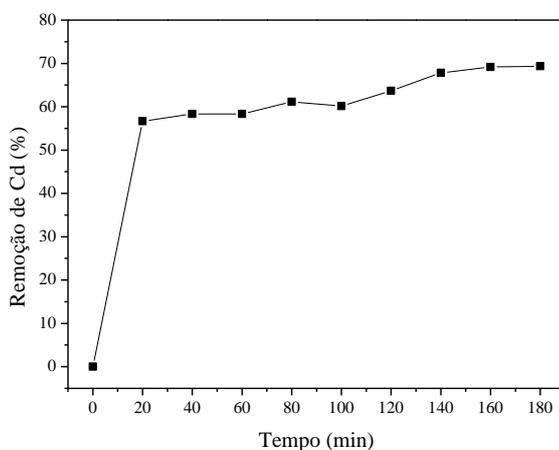


Figura 5: Porcentagem de remoção de Cd em função do tempo de contato ( $C_0$ : 10 mg  $L^{-1}$ ; 400 mg; pH 7,0; 200 rpm; 25 °C).

Conforme observado, a porcentagem de remoção aumenta rapidamente no estágio inicial (0-20 min) e posteriormente de forma menos intensa atingindo o equilíbrio por volta dos 140 min de contato com o adsorvente, porém um tempo superior foi escolhido para a obtenção da isoterma de adsorção (160 min) principalmente pela certificação de que o sistema atinja o equilíbrio. Alguns pesquisadores confirmam o resultado obtido neste experimento pois assumem um tempo de contato de 60 a 180 min para a adsorção de metais em biomateriais (MARSHALL et al., 1999; ARGUN e DURSUN, 2008; SCIBAN et al., 2007).

O modelo de pseudoprimeira ordem proposto por Lagergren, assume que a taxa de sorção é proporcional ao número de sítios desocupados pelos solutos (WITEK-KROWIAK et al., 2011), sendo expresso em sua forma linear pela Equação 4:

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2.303}\right) \times t \quad (4)$$

em que,  $Q_{eq}$  e  $Q_t$  representam a quantidade adsorvida no equilíbrio e em determinado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ) respectivamente e  $K_1$  é a constante de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ). Os valores de  $Q_{eq}$  e  $K_1$  foram calculados a partir do gráfico de  $\log(Q_{eq} - Q_t)$  em função do tempo.

O modelo de pseudossegunda ordem proposto por Ho e McKay (1999), assume que a taxa de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao quadrado do número dos sítios desocupados e caracteriza um processo de natureza química, expresso na forma linear, pela Equação 5:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} \quad (5)$$

na qual,  $K_2$  é a constante de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Os valores de  $K_2$  e  $Q_{eq}$  foram calculados a partir do gráfico de  $t/Q_t$  em função do tempo.

Conforme Cheung et al., (2000) o modelo de Elovich é aplicado em processos que seguem uma quimiossorção e é frequentemente validada para sistemas em que a superfície do adsorvente for heterogênea (DEBRASSI et al., 2011). O modelo é representado na forma linear pela Equação 6:

$$Q_{eq} = A + B \ln t \quad (6)$$

nas quais, A e B são constantes, sendo que A representa a velocidade de quimiossorção inicial, e B está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

A difusão intrapartícula pode ser expressa pela Equação 7 em sua forma linear:

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (7)$$

em que,  $K_{id}$  é a constante de difusão intrapartícula ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) e  $C_i$  sugere a espessura do efeito da camada limite ( $\text{mg g}^{-1}$ ) (HAN et al., 2010).

A Figura 6 ilustra os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula obtidos a partir dos dados do experimento.

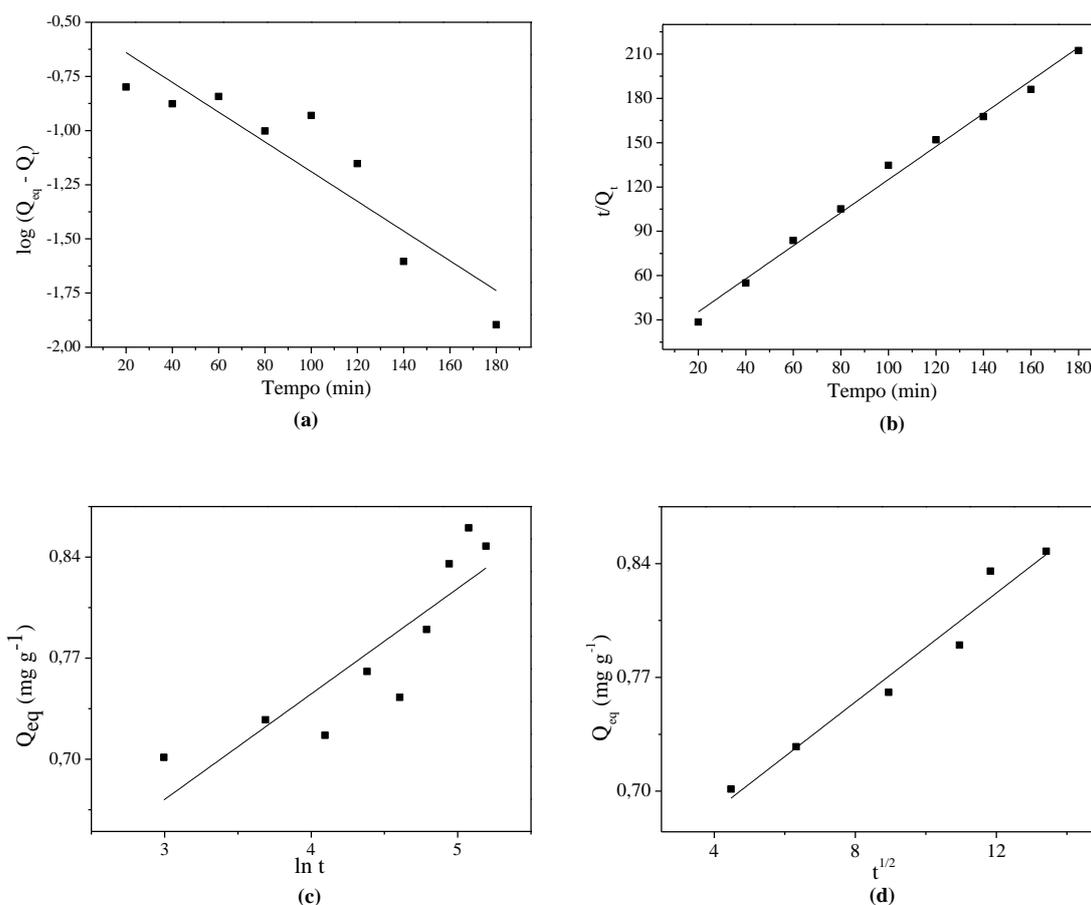


Figura 6: Modelos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção de Cd sobre a torta das sementes de *M. oleifera* Lam.

Observando os gráficos obtidos para os modelos cinéticos (Figura 6), o modelo de difusão intrapartícula (d) apresentou uma única reta durante o intervalo de tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente e esta não passou pela origem sendo que este desvio pode ter ocorrido pelo controle exercido pela camada limítrofe demonstrando que o processo de difusão intrapartícula não foi a única etapa envolvida, podendo também outras etapas estarem controlando o processo simultaneamente (REDDY et al., 2010).

Na Tabela 2 podem ser observados os parâmetros cinéticos de adsorção de Cd sobre a torta das sementes moringa.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos de adsorção de Cd sobre a torta das sementes *M. oleifera* Lam.

<i>Pseudoprimeira ordem</i>		$Q_{eq}(exp.) (mg\ g^{-1})$	<i>Pseudossegunda ordem</i>	
$K_1 (min^{-1})$	-0,016		$K_2 (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	0,096
$Q_{eq}(cal.) (mg\ g^{-1})$	0,314	0,8603	$Q_{eq}(cal.) (mg\ g^{-1})$	0,894
$R^2$	0,808		$R^2$	0,991
<i>Elovich</i>			<i>Difusão intrapartícula</i>	
A	0,453		$K_{id} (mg\ g^{-1}\ min^{-1/2})$	0,017
B	0,073		$C_i (mg\ g^{-1})$	0,621
$R^2$	0,735		$R^2$	0,955

Para a interpretação dos dados obtidos, além dos valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) mostrarem o melhor ajuste, é necessário que os valores calculados de  $Q_{eq}$  estejam próximos aos valores experimentais ( $Q_{eq}\ exp.$ ) (FEBRIANTO et al., 2009).

Conforme os dados apresentados, para o modelo de pseudoprimeira ordem, o valor de  $R^2$  mostrou-se bastante inferior quando comparado ao modelo de pseudossegunda ordem e os valores de  $Q_{eq}\ (exp.)$  e  $Q_{eq}\ (calc.)$  não se aproximaram entre si.

Com relação ao modelo de difusão intrapartícula, o valor de  $R^2$  mostrou-se inferior ao modelo de pseudossegunda ordem e, além deste fator, conforme Gundogdu et al. (2009), o valor do parâmetro  $C_i$  não foi igual a 0, indicando desta forma que o modelo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante na determinação da cinética do processo e portanto, o processo de adsorção pode estar sendo controlado tanto por uma adsorção em superfície quanto pela difusão intrapartícula (VADIVELAN e KUMAR, 2005). O modelo de Elovich, não se adequou os dados obtidos confirmados pelo valor de  $R^2$ , o qual não foi satisfatório.

Assim, o melhor ajuste para os dados experimentais foi alcançado utilizando o modelo de pseudossegunda ordem, pois além do valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) ser de 0,991, o valor de  $Q_{eq}\ (exp.)$  e  $Q_{eq}\ (calc.)$  mostraram proximidade e estes dois fatores sugerem que o comportamento cinético de adsorção de cádmio segue este modelo, o qual está baseado na suposição de que o passo limitante do processo seja uma quimiossorção envolvendo forças de valência compartilhando ou trocando elétrons entre o metal pesado e o adsorvente (FENG et al., 2011).

Este comportamento foi observado por alguns autores e a Tabela 3 ilustra os materiais adsorventes utilizados com suas respectivas capacidades máximas de adsorção ( $Q_m$ ).

Tabela 3: Capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) de Cd sobre alguns materiais adsorventes e os modelos cinéticos de adsorção

Biossorvente	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	pH	Modelo cinético	Referências
Cascas de limão	52,08	5,0	PSO	SCHIEWER e PATIL, 2008
Palha de trigo modificada	39,22	6,0	PSO	FAROOQ et al., 2011
Cascas de laranja	37,52	5,0	PSO	SCHIEWER e PATIL, 2008
Cascas de neem	27,57	6,0	PSO	NAIYA et al., 2009
Palha de trigo	4,25	6,0	PSO	FAROOQ et al., 2011

PSO = Modelo cinético de pseudossegunda ordem

### 3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a quantidade de íons adsorvidos por massa de adsorvente relacionada à concentração da solução utilizada e a determinação dos parâmetros de equilíbrio fornece informações importantes para a interpretação dos dados obtidos na biossorção (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

A Figura 7 ilustra as isotermas de adsorção de Cd sobre o biossorvente e o carvão ativado.

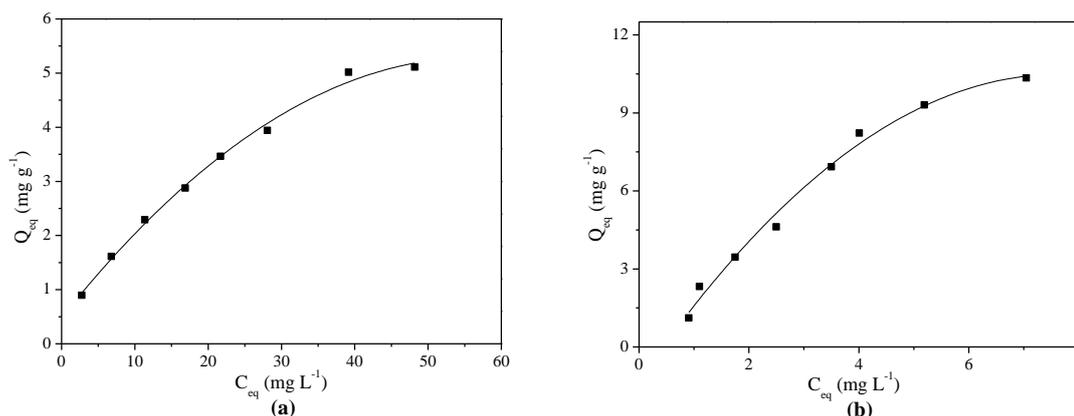


Figura 7: Isotermas de adsorção de Cd sobre a torta de *M. oleifera* Lam. (a) e sobre o carvão ativado (b) ( $C_0$ : 10 a 90 mg L<sup>-1</sup>; 400 mg; pH 7,0; 160 min; 200 rpm; 25 °C).

A porcentagem média de remoção do metal no biossorvente foi de 57,21% enquanto que para o carvão ativado foi de 93,33% e devido à convexidade apresentada pelas isotermas,

pode-se dizer que possuem comportamento favorável, pois mostram que a capacidade de adsorção aumenta rapidamente com o aumento da concentração da solução, e a tendência ao equilíbrio pode indicar que houve saturação de sítios ativos no adsorvente, permitindo obter a capacidade máxima de adsorção por meio dos modelos matemáticos (MONTANHER et al. 2005).

O modelo matemático de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada sobre a superfície do adsorvente, possuindo desta forma, um número finito de sítios de adsorção (WITEK-KROWIAK et al. 2011). Este modelo considera a superfície do adsorvente homogênea e com sítios idênticos de energia (ROMERO-GONZALEZ et al. 2005). A expressão linear do modelo é dada pela Equação 8:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (8)$$

em que,  $C_{eq}$  é a concentração do metal em equilíbrio na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_m$  a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  ou  $K_L$  é a constante de biossorção relacionada com as forças de interação adsorvente-adsorvato ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

A essencialidade da isoterma pode ser obtida pela constante denominada parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) e pode ser expressa pela Equação 9:

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

sendo,  $C_0$  a concentração inicial de maior valor ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $b$  a constante de Langmuir. Se o valor encontrado do parâmetro de equilíbrio localizar-se entre 0 e 1 significa que o processo de adsorção é favorável (RODRIGUES e DA SILVA 2009).

O modelo de Freundlich (Equação 10) descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e, por esta razão, assume que a capacidade de adsorção ocorre em multicamadas (WAN NGAH e HANAFIAH 2008).

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (10)$$

nas quais,  $K_f$  é a constante de Freundlich e  $n$  (adimensional) indica a intensidade de adsorção e está relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente (FÁVERE et al. 2010).

Outro modelo utilizado na interpretação dos dados experimentais obtidos é o de Dubinin-Radushkevich, o qual é utilizado para determinar a energia média de sorção ( $E$ ) (FAROOQ et al. 2011) visando distinguir se o processo possui natureza química ou física (SARI et al. 2007). Este modelo é representado na forma linear pela Equação 11:

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (11)$$

sendo,  $Q_{eq}$  a quantidade do metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Q_d$  a capacidade de adsorção ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $B_d$  um coeficiente relacionado à energia de sorção ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) e  $\varepsilon$  é o Potencial de Polanyi ( $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq})$ ) ( $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K) e  $C_{eq}$  é concentração de equilíbrio na fase líquida ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

A energia de adsorção  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) é calculada pela Equação 12:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (12)$$

Os parâmetros obtidos a partir das linearizações podem ser observados na Tabela 3.

Ao que se refere aos valores de  $R^2$  obtidos (Tabela 3), tanto para o biossorvente quanto para o carvão ativado, observa-se que os melhores ajustes ocorreram para os modelos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich, mostrando-se bastante semelhantes, uma vez que estes valores ficaram extremamente próximos entre si. Portanto, é possível concluir que a adsorção de Cd pelos adsorventes estudados ocorre em multicamadas (ÖZCAN et al. 2005), sugerindo que o processo de adsorção é influenciado pela heterogeneidade da superfície do adsorvente, existindo mais de um tipo de sítio de adsorção interagindo com o metal (OLIVEIRA et al. 2005).

Tabela 4: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de adsorção de Cd sobre a torta de *M. oleifera* Lam. e carvão ativado

Parâmetros	Adsorventes	
	<i>M. oleifera</i> Lam.	Carvão ativado
<i>Langmuir</i>		
$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	7,864	32,884
b ou $K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,036	0,067
$R_L$	0,236	0,142
$R^2$	0,987	0,555
<i>Freundlich</i>		
$K_f$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,470	2,193
n	1,552	1,162
$R^2$	0,999	0,973
<i>Dubinin-Radushkevich</i>		
$Q_d$ (mol g <sup>-1</sup> )	3,0 e <sup>-4</sup>	5,0 e <sup>-3</sup>
E (kJ mol <sup>-1</sup> )	9,872	8,500
$R^2$	0,997	0,978

A capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) calculada e estimada da monocamada apresentou um valor estimado de 7,864 mg de Cd por grama do bioissorvente, mostrando-se superior a outros bioissorventes utilizados na remoção de Cd, como cascas de amêndoas (*Punus amigdalus*) (MEHRASBI et al., 2009), palha de trigo (*Triticum aestivum*) (FAROOQ et al., 2011) e cascas de *Juniperus monosperma* (SHIN e ROWELL, 2005). Já para o carvão ativado, o valor estimado da capacidade máxima de adsorção foi superior a torta de moringa (32,884 mg g<sup>-1</sup>), porém, devido as desvantagens citadas anteriormente, principalmente relacionadas ao seu alto custo, não o torna atrativo para tratamentos em larga escala.

Como a adsorção de Cd sobre a torta de moringa não seguiu o modelo proposto por Langmuir, o parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) foi somente verificado a fim de avaliação sobre a viabilidade do processo. Os valores obtidos foram de 0,236 para o bioissorvente e 0,142 para o carvão ativado, indicando que a adsorção de cádmio é favorável nas condições estudadas.

O valor encontrado para o parâmetro n, pelo modelo de Freundlich, foi de 1,552 para o bioissorvente e de 1,162 para o carvão ativado (Tabela 3), indicando que o processo de adsorção do metal sobre os adsorventes ocorre de forma satisfatória uma vez que quando o valor de n estiver entre 1 e 10 sugere uma adsorção favorável dos íons sobre a superfície dos

adsorventes e indica presença de sítios altamente energéticos (MOHAPATRA et al., 2009; WITEK-KROWIAK et al., 2011).

A energia média de sorção ( $E$ ) obtida por meio do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich, é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente e indica se ocorre uma quimiossorção ou fisiossorção (WANNGAH e HANAFIAH, 2008). Quando os resultados apresentarem-se em um intervalo de 1 a  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , indica uma adsorção física enquanto que, se estes valores estiverem acima de  $8 \text{ kJ mol}^{-1}$  o processo será de natureza química (FÁVERE et al., 2010). Portanto, como o valor obtido neste experimento foi de  $9,872 \text{ kJ mol}^{-1}$  para a adsorção sobre a torta de moringa e  $8,500 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o carvão ativado, conclui-se que o processo de adsorção de Cd para os adsorventes trata-se de uma quimiossorção.

A Figura 8 ilustra a linearização das isotermas obtidas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de adsorção utilizando a torta das sementes de moringa e o carvão ativado.

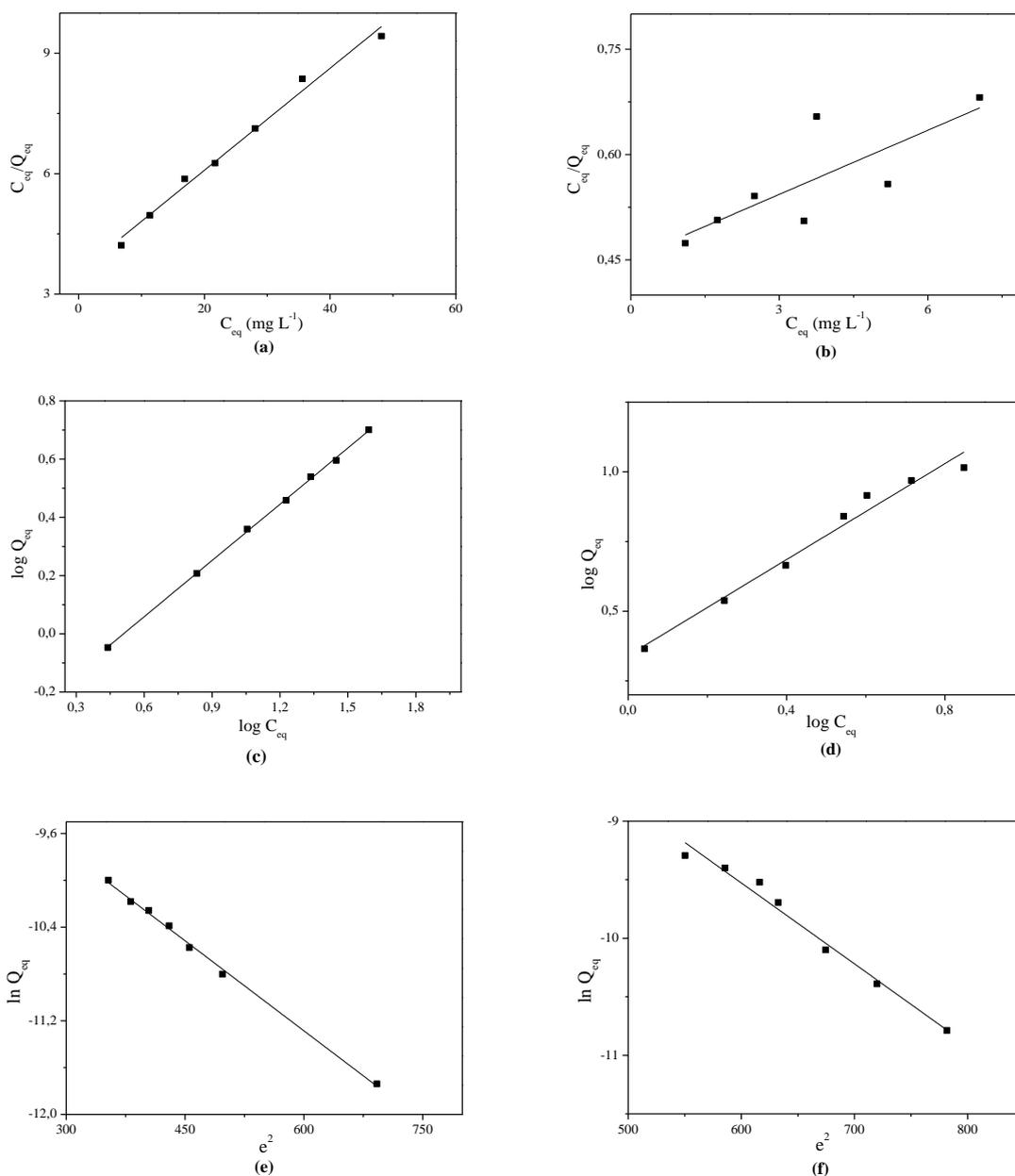


Figura 8: Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a torta das sementes de moringa (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f), respectivamente.

### 3.5 Termodinâmica de adsorção

O efeito da mudança de temperatura foi estudado a fim de se avaliar os parâmetros termodinâmicos e investigar a natureza do processo.

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) foram calculadas a partir das Equações 13 e 14 (SARI et al. 2007; GONÇALVES et al. 2008):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (13)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

na qual,  $K_d$  corresponde a relação entre  $Q_{eq}$  e  $C_{eq}$ ,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura utilizada no experimento (Kelvin). Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram obtidos a partir do gráfico de  $\ln K_d$  em função de  $1/T$ .

A Tabela 4 mostra os valores de  $Q_{eq}$  e dos parâmetros termodinâmicos obtidos após a realização deste estudo.

Tabela 5: Valores de  $Q_{eq}$  obtidos e parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cd sobre a torta de *M. oleifera* Lam.

Temperatura (°C)	$Q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> )
25	2,983	5,587		
35	3,572	4,331		
45	4,214	3,076	42,999	125,546
55	5,089	1,820		
65	5,399	0,565		

Conforme observado (Tabela 4), o processo de adsorção do metal foi influenciado pela temperatura, de modo ao incremento na quantidade adsorvida por grama do biossorvente com a elevação da mesma, indicando que o processo possui natureza endotérmica e, devido a esta natureza, o biossorvente pode ser considerado bastante eficiente na sorção/remoção de íons cádmio de soluções aquosas em temperaturas mais elevadas (FAROOQ et al. 2011).

Este aumento na capacidade de adsorção ocorre devido às interações químicas entre os íons metálicos e o adsorvente e a possibilidade de criação de sítios ativos na superfície do mesmo (McKAY et al. 1980).

Apesar de os valores de  $\Delta G$  apresentarem-se positivos, é possível perceber que conforme há um aumento na temperatura, esses valores diminuem e assim, uma tendência aos valores negativos pode ser observada. Esta diminuição dos valores de  $\Delta G$  à medida que a

temperatura aumenta, ilustra um aumento na espontaneidade do processo (FAROOQ et al. 2001).

Os valores positivos de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  (Tabela 4) confirmam a natureza endotérmica da adsorção e o aumento na aleatoriedade da interface sólido-solução respectivamente, durante o processo de biossorção (AJMAL et al. 2003). Valores de  $\Delta H$  maiores que  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  caracterizam um processo de adsorção química (DOS SANTOS et al. 2010) e de acordo com o resultado obtido neste experimento ( $42,999 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) corrobora com os resultados de pseudossegunda ordem e do valor de energia de sorção (E) pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich.

### 3.6 Dessorção

A dessorção corresponde à retirada do metal do sítio de ligação da superfície do adsorvente e então espera-se que os íons  $\text{H}^+$  possam substituir os cátions adsorvidos pelo mecanismo de troca iônica (MIMURA et al. 2010). Neste experimento, a porcentagem média de adsorção de Cd para a torta de moringa foi de 57,21% e deste total, cerca de 40,18% foram dessorvidos. Para o carvão ativado, a média de adsorção de Cd foi de 93,33% e a média da porcentagem dessorvida foi de 58,95%, indicando desta forma a ocorrência de uma forte interação entre o metal e os adsorventes utilizados, dificultando a retirada do íon. Baixas taxas de dessorção, sugestionam um processo de quimissorção como sendo o modo principal de remoção de poluentes pelo adsorvente (NAMASIVAYAM et al. 1998).

Considerando os procedimentos convencionais de tratamento dos resíduos utilizados atualmente, os compostos poluentes não são destruídos, pois estes promovem apenas uma transferência de fases, no caso dos efluentes do meio aquoso para sólido, persistindo o problema do ponto de vista ambiental.

Sabe-se que a recuperação do metal adsorvido pode ser realizada por diversos procedimentos como, por exemplo, a dessorção. Para esta prática, é fundamental o conhecimento das características de interação entre o adsorbato e o adsorvente quanto à sua resistência para fins de reutilização em novos processos de adsorção. Contudo, conforme observado nos resultados, o processo de dessorção não se mostrou viável para condições utilizadas devido à baixa porcentagem apresentada, surgindo a possibilidade de utilização de outras soluções extratoras, como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  as quais, juntamente com  $\text{HCl}$ , são as mais citadas na literatura (MATA et al. 2009). Sendo assim, a incineração pode surgir como uma

alternativa para a destinação final do bioissorvente contendo o contaminante. Conforme Bezerra et al. (2011), devido ao baixo custo, abundância e tratando-se de um material biodegradável, após os tratamentos adequados como incineração por exemplo, o volume resultante do bioissorvente pode ser introduzido na composição de concretos, tijolos e cerâmicas a fim de se reduzir custos e obter propriedades mecânicas superiores as do material de origem. Para tanto, é necessário possuir um sistema efetivo e adequado para reduzir as emissões atmosféricas de gases tóxicos ao meio ambiente, tornando o mesmo dispendioso.

Diante disso, a busca por novas alternativas, eficientes e ao mesmo tempo de baixo custo, que visem uma destinação final adequada aos resíduos contendo metais pesados tóxicos provenientes dos processos de adsorção para tratamento de corpos hídricos contaminados deve ser incentivada.

#### **4 CONCLUSÕES**

Neste estudo, obteve-se melhor adsorção de Cd em condição de pH 7,0, utilizando 400 mg do adsorvente e um tempo de 160 min de contato. O processo mostrou possuir natureza química pelo melhor ajuste dos dados pelo modelo de pseudosegunda ordem, pelos valores da energia média de sorção (E) e de entalpia ( $\Delta H$ ).

Conforme observado, o pH da solução não influenciou o comportamento do processo de adsorção, demonstrando a eficácia do adsorvente na faixa de pH estudada.

A partir dos resultados obtidos na linearização matemática das isotermas, pode-se concluir que os dados de adsorção do metal Cd mostraram melhor ajuste pelo modelo de Freundlich e Dubinin-Radushkevich, caracterizando uma adsorção em multicamadas na superfície da torta de moringa e a capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) da monocamada foi de  $7,864 \text{ mg g}^{-1}$ .

Os valores de porcentagem de remoção do metal foram superiores para o carvão ativado, porém, levando em consideração que a torta das sementes trata-se de um coproduto, material não oneroso, de fácil aquisição e biodegradável faz com que seja considerada uma opção bastante atrativa para o tratamento de águas principalmente por ser uma técnica alternativa para a remediação de poluentes e tratamento de corpos hídricos contaminados com Cd.

## 5 REFERÊNCIAS

- AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2243–2257, 2007.
- AJMAL, M. et al. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd (II) from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 86, n. 2, p. 147–149, 2003.
- ARGUN, M. E.; DURSUN, S. A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2516–2527, 2008.
- ARAÚJO, C. S. T. et al. Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 9, p. 2198-2203, 2010.
- AYERZA R. Seed yield components, oil content, and fatty acid composition of two cultivars of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) growing in the Arid Chaco of Argentina. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 389–394, 2011.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1-3, p. 219–243, 2003.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Ed. UFV: Viçosa, 2007. 189 p.
- BASUALTO, C. et al. Extraction of cadmium from aqueous solutions by emulsion liquid membranes using a stirred transfer cell contactor. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 7, p. 1347–1354, 2006.
- BEZERRA, I. M. T. et al. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassa de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 639–645, 2011.
- CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; McKAY, G. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char. **Separation and Purification Technology**, v. 19, p. 55-64, 2000.
- DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *O*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764–770, 2011.
- DIAS, N. M. P. et al. Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, p. 229-234, 2001.
- DOS SANTOS, V. C. G. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2010.

FAROOQ, U. et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400–410, 2011.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476–1481, 2010.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616–645, 2009.

FENG, N. et al. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011.

GAO, R.; WANG, J. Effects of pH and temperature on isotherm parameters of chlorophenols biosorption to anaerobic granular sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n. 3, p. 398–403, 2007.

GARDEA-TORRESDEY, J. L. et al. Effect of chemical modification of algal carboxyl groups on metal ion binding. **Environmental Science Technology**, v.24, n. 9, p. 1372–1378, 1990.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518–522, 2008.

GONÇALVES Jr., A. C. et al. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 134–142, 2008.

HAN, R. et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and metylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 1140 – 1149, 2010.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

IUPAC - International Union Pure and Applied Chemistry. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: method 1121. In: Paquot C, Haufenne A (eds) **Determination of moisture and volatiles matter content**. DC: Blackwell, Oxford, 1988.

KARADI, R. V. et al. Effect of *Moringa oleifera* Lam. Root-wood on ethylene glycol induced urolithiasis in rats. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 105, n. 1-2, p. 306–311, 2006.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, n. 1-2, p. 214–226, 2007.

KUMARI, P. et al. Biosorption studies on shelled *Moringa oleifera* Lamarck seed powder: removal and recovery of arsenic from aqueous system. **International Journal of Mineral Processing**, v. 78, n. 3, p. 131–139, 2006.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

LENARDÃO, E. J. et al. Green Chemistry - Os 12 princípios da Química Verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 123–129, 2003.

MAKKAR, H. P. S.; BECKER, K. Nutritional value and antinutritional components of whole and ethanol extracted *Moringa oleifera*. **Animal Feed Science and Technology**, v. 63, n. 1-4, p. 211–228, 1996.

MATA, Y. N. et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 289–301, 2009.

MARSHALL, W. E. et al. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. **Bioresource Technology**, v. 69, n. 3, 263–268, 1999.

McKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The removal of colour from effluents using various adsorbents – III silica rate processes. **Water Research**, v. 14, n. 1, p. 15–20, 1980.

MEHRASBI, M. R. et al. Adsorption of lead and cadmium from aqueous solution by using almond shells. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 199, n. 1-4, p. 343–351, 2009.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution using low-cost activated carbons derived from agricultural waste materials and activated carbon fabric cloth. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 4, p. 1027–1042, 2005.

MOHAPATRA, M. et al. Sorption behavior of Pb(II) and Cd (II) on iron ore slime and characterization of metal ion loaded sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1506–1513, 2009.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2-3, p. 207–211, 2005.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. **Bioresource Technology**, v. 64, n. 1, p. 77–79, 1998.

NAIYA, T. K. et al. Sawdust and neem bark as low-cost natural biosorbent for adsorptive removal of Zn (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 68-79, 2009.

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K. S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 781–791, 1998.

OKUDA, T. et al. Coagulation mechanism of salt solution-extracted active component in *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 830–834, 2001.

OLIVEIRA, E. A. et al. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3485–3490, 2005.

OLIVEIRA, L. S. et al. Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 3, p. 507–512, 2008.

ÖZCAN, A. et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ion onto seeds of *Capsicum annuum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, n. 1-3, p. 200–208, 2005.

PASCOAL NETO, C. et al. <sup>13</sup>C solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v.4, n. 3, p. 143–151, 1995.

PRITCHARD, M. et al. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 35, p. 798–805, 2010.

RODRIGUES, L. A.; DA SILVA, M. L. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206–1211, 2009.

ROMERO-GONZALEZ, J. et al. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 4, p. 343–347, 2005.

SANTANA, C. R. et al. Caracterização físico-química da moringa (*Moringa oleifera* Lam). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 1, p. 55–60, 2010.

SARI, A. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 283–291, 2007.

SCHIEWER, S.; PATIL, S. B. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1896-1903, 2008.

SCIBAN, M. et al. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 402–409, 2007.

SHARMA, P. et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 299–305, 2006.

SHIN, E. W.; ROWELL, R. M. Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement. **Chemosphere**, v. 60, p. 1054–1061, 2005.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1 st ed. John Wiley and Sons, Inc., 2004. 224 p.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101–105, 2011.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Cr (VI) from aqueous solution-Kinetics and equilibrium study. **Biochemical Engineering Journal**, v. 42, n. 1, p. 67–76, 2008.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, 286, 90-100, 2005.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168–1176, 2008.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 2nd ed. Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 126–134, 2011.

YURTSEVER, M.; SENGIL, I. A. Biosorption of Pb (II) ions by modified quebracho tannin resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 58–64, 2009.

## CAPÍTULO III – APLICABILIDADE DA TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA NA REMOÇÃO DE CHUMBO DE ÁGUAS

### RESUMO

A eficiência na remoção de chumbo (Pb) de soluções aquosas pela torta das sementes de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) foi avaliada por meio de parâmetros como dose do adsorvente, pH da solução, tempo de contato e temperatura. A caracterização do material foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (IV) e ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Nos estudos de dose do adsorvente variaram-se as massas em um intervalo de 200-1200 mg e nos estudos de pH da solução as condições foram de pH 5,0, 6,0 e 7,0. Para os estudos relacionados ao tempo de contato entre o adsorvente e a solução o intervalo foi de 20-180 min. As condições ideais de adsorção obtidas para a remoção de Pb foram massa de 400 mg, pH 6,0 e tempo de 20 min, utilizadas para a construção das isotermas, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os resultados mostraram que para a adsorção de Pb houve um melhor ajuste pelos modelos de Freundlich e D-R, descrevendo uma adsorção em multicamadas e de acordo com o valor da energia média de sorção ( $E$ ), possui natureza química. A capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) foi de 12,243 mg g<sup>-1</sup>. O processo mostrou possuir natureza endotérmica e ser uma reação espontânea. Um estudo comparativo entre a torta das sementes de moringa e o adsorvente comercial carvão ativado foi feito utilizando as mesmas condições otimizadas para a construção das isotermas de adsorção e para o processo de dessorção realizados para o biossorvente. A porcentagem média de dessorção mostrou que os adsorventes possuem forte interação com o metal. Diante dos resultados obtidos, concluiu-se que a torta de moringa pode ser considerada bastante eficaz na remediação de soluções contendo Pb e assim a utilização deste material alternativo é uma opção viável, visto que apresenta baixo custo e trata-se de um coproduto que não sofreu tratamento prévio.

**Palavras chave:** Chumbo, moringa, remediação, sustentabilidade.

## ABSTRACT

The efficiency of removing lead (Pb) from aqueous solutions by moringa seeds (*Moringa oleifera* Lam.) was evaluated using parameters as adsorbent dose, solution pH, contact time and temperature. The characterization of the material was performed by scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (IR) and point of zero charge ( $pH_{PZC}$ ). In the studies of adsorbent dose, they varied in a range of 200-1200 mg and solution pH studies in conditions of 5.0, 6.0 and 7.0. For studies related to the contact time between adsorbent and the solution the range was 20-180 min. The ideal conditions of adsorption obtained for removal of Pb were mass of 400 mg, pH 6.0 and 20 min of time, used for the construction of the isotherms of adsorption, which were linearized according to mathematical models of Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) and Freundlich. The results showed that for the adsorption of Pb was Best fitted by Freundlich and D-R models, describing a multilayer adsorption and according to the value of the average energy of sorption ( $E$ ), has chemistry nature. The maximum capacity of adsorption ( $Q_m$ ) was of  $12.243 \text{ mg g}^{-1}$ . The process showed endothermic nature and be a spontaneous reaction. A comparative study of moringa seeds and commercial adsorbent activated carbon was done using the same optimized conditions for the construction of adsorption isotherms and desorption process conducted for the biosorbent. The average percentage of desorption showed that the adsorbents have strong interaction with the metal. Based on these results, it was concluded that the seeds of moringa can be considered very effective in remediation of solutions containing Pb, and therefore the use of this alternative material is a viable option, because it has low cost and it is a coproduct that no suffered pretreatment.

**Keywords:** Lead, moringa, remediation, sustentability.

## 1 INTRODUÇÃO

A *M. oleifera* Lam. é uma planta tropical, pertencente a família Moringaceae e originária da Índia (OKUDA et al., 2001; BHATIA et al., 2007). A planta possui crescimento rápido e é capaz de sobreviver em solos de baixa fertilidade, exigindo o mínimo de tratamentos culturais e suportando longos períodos de estiagem (McCONNACHIE et al., 1999).

Além destas características, a espécie é amplamente conhecida pelo seu valor nutricional (GUEVARA et al., 1999), propriedades medicinais (LIU et al., 2007), alto teor de óleo obtido das sementes (AYERZA, 2011) e propriedades clarificantes, coagulantes e adsorventes objetivando o tratamento de águas (OKUDA et al., 2001).

Uma prática efetiva e econômica na descontaminação de águas atualmente está relacionada ao processo de adsorção empregando materiais de baixo custo (CRINI e BADOT, 2008). Vários materiais estão sendo utilizados objetivando a remoção e descontaminação de metais pesados tóxicos de soluções aquosas, como por exemplo, biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) (GONÇALVES Jr. et al., 2009), cascas de banana e laranja (ANNADURAI et al., 2002), bagaço de cana-de-açúcar na remoção de Pb (DOS SANTOS et al., 2010) e Cu (DOS SANTOS et al., 2011) conchas de mexilhão (PEÑA-RODRÍGUEZ et al., 2010) e biossorção de Cu e Cr em cascas de amendoim (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

Sabe-se que o avanço da industrialização e da urbanização tem efeito direto na contaminação de solos, ar e nos ecossistemas aquáticos devido à presença de substâncias químicas potencialmente tóxicas em concentrações elevadas (TARLEY e ARRUDA, 2003) e atualmente uma maior atenção tem-se dado aos impactos ambientais causados pelos resíduos industriais, principalmente aqueles que contêm metais pesados, como por exemplo, cádmio, chumbo e cromo (TAGLIAFERRO et al., 2011).

Dentre os metais pesados tóxicos, o Pb é considerado um dos maiores poluentes ambientais devido a sua presença em combustíveis automobilísticos e consequente emissão dos gases à atmosfera (BEREKET et al., 1997). Além disso, contamina as águas por meio de efluentes de indústrias de baterias, papel e munição (TUNALI et al., 2006) e quando estes são descartados em cursos d'água podem provocar danos severos ao sistema aquático (GONÇALVES et al., 2008). A toxicidade causada pelo metal é pronunciada na forma de doenças no sistema nervoso além de câncer nos sistemas digestivo e respiratório (WHO, 1996).

Conforme Sharma et al. (2006), existem várias formas de contaminação hídrica, sendo que a forma inorgânica é a que apresenta maiores problemas de descontaminação podendo estar relacionada a ineficiência dos métodos disponíveis ou a demanda de metodologias sofisticadas e dispendiosas.

Alguns métodos são utilizados no tratamento de águas contendo metais pesados como, por exemplo, precipitação química, filtração, sistemas de membrana e osmose reversa (AMUDA et al., 2007). Porém, estes métodos possuem elevado custo de execução e tornam-se muitas vezes inviáveis (AZIZ et al., 2008).

Neste sentido, a adsorção surge como um método promissor na remoção de íons metálicos em águas, principalmente por utilizar materiais alternativos, como os resíduos agroindustriais, adquirindo algumas vantagens devido ao baixo custo, obtenção facilitada além da alta eficiência na remoção de metais que se encontram em concentrações baixas ( $< 100 \text{ mg L}^{-1}$ ) (RAIZE et al., 2004; AHMAD et al., 2009).

O carvão ativado é o material mais popular empregado na adsorção, porém pesquisas utilizando adsorventes alternativos visando à substituição deste material estão sendo amplamente incentivadas, principalmente concentrando-se em materiais com capacidade de unirem-se a metais e que possuam habilidade para removê-los de águas contaminadas a um custo reduzido (IBRAHIM et al., 2010).

Portanto, devido às características apresentadas pela espécie, o presente trabalho teve como objetivo estudar o potencial da moringa como biossorvente na remoção de Pb de soluções aquosas avaliando o efeito do pH da solução, dose do adsorvente, tempo de contato e da temperatura no processo.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Material**

As sementes de moringa foram obtidas na cidade de Uberlândia, MG, Brasil e as soluções aquosas fortificadas foram preparadas a partir de sais de acetato de chumbo ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ , Vetec, 99%) utilizando água destilada e deionizada.

Os experimentos e as determinações de Pb foram realizados no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual

do Oeste do Paraná, *Campus* de Marechal Cândido Rondon e as análises por espectroscopia de infravermelho (IV) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas pelo Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, na cidade de Londrina, PR, Brasil.

A determinação de Pb foi realizada por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (WELZ e SPERLING, 1999), utilizando um equipamento GBC 932 AA (Victória, Austrália), com lâmpada de cátodo oco de chumbo e lâmpada de deutério para a correção de fundo e foi operado sob as condições recomendadas pelo fabricante, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros operacionais utilizados na determinação de Pb por EAA/chama

Parâmetros	
Comprimento de onda (nm)	217,0
Corrente da lâmpada (mA)	5
Altura do queimador (mm)	17
Taxa de fluxo de acetileno (L min <sup>-1</sup> )	2
Taxa de fluxo de ar (L min <sup>-1</sup> )	10
Caudal de aspiração (mL min <sup>-1</sup> )	5

## 2.2 Preparação e caracterização do adsorvente

O perisperma foi retirado das sementes e o endosperma permaneceu em estufa (Biopar S36 BD) a  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 36 h. Este material foi triturado e posteriormente, o óleo foi extraído, por meio de sistema Soxhlet (IUPAC, 1988) obtendo-se a torta, a qual foi novamente seca a  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 24 h para total evaporação do n-hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, Nuclear) utilizado na extração. O biossorvente foi peneirado (14 Mesh - Bertel) visando à padronização das partículas e não houve a utilização de nenhum tratamento prévio do mesmo para a realização do experimento.

A avaliação dos principais grupos funcionais responsáveis pela ligação com o metal, foi realizada por estudos de IV, utilizando um espectrômetro (Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform), na região entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup> com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de brometo de potássio (KBr).

A morfologia da superfície do material foi avaliada por MEV, em um microscópio (FEI Quanta 200), operando em voltagem de 30 kV. As amostras foram depositadas em uma

fita adesiva dupla face de carbono fixada em um suporte de amostra. Posteriormente, foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050.

O valor do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) do adsorvente foi analisado, utilizando 50 mg do adsorvente e 50 mL de solução aquosa de cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) à 0,05 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, as quais foram tamponadas com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) a 0,01 mol L<sup>-1</sup>. O sistema foi mantido em contato durante um período de 24 h sob agitação a 200 rpm e posteriormente, os valores finais de pH foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final, em que, conforme Mimura et al. (2010), para cada concentração de KCl, o ponto que atingiu o valor nulo de variação de pH correspondeu ao  $pH_{PCZ}$ .

### 2.3 Estudos de adsorção em função do pH e massa do adsorvente

As condições ótimas de adsorção foram verificadas por meio dos estudos de massa e pH utilizando-se quantidades crescentes do material adsorvente (200-1200 mg) em três condições de pH (5,0; 6,0 e 7,0) de acordo com a faixa normal de pH de águas naturais, os quais foram ajustados e tamponados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) ou hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O sistema foi mantido em agitação a 200 rpm por 90 min a 25 °C.

O material adsorvente e 50 mL da solução aquosa fortificada com o metal na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> foram adicionados em erlenmeyers de 125 mL e após o tempo estabelecido, alíquotas de 10 mL foram retiradas desta solução e centrifugadas a 3000 rpm (629,77 g) em centrífuga (Biosystems HT-81C) durante 5 min, sendo então realizada a determinação da concentração do metal na solução por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (WELZ e SPERLING, 1999).

A quantidade do metal adsorvida foi determinada empregando-se a Equação 1:

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \quad (1)$$

em que,  $Q_{eq}$  é a quantidade de íons adsorvida no equilíbrio ( $mg\ g^{-1}$ ),  $C_0$  é a concentração inicial do metal em solução ( $mg\ L^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração remanescente do metal na solução ( $mg\ L^{-1}$ ),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa do adsorvente utilizada (g).

A porcentagem de remoção do metal foi calculada de acordo com a Equação 2:

$$\%R = 100 - \left( \frac{C_{eq}}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

sendo, % R a porcentagem de remoção do metal da solução pela torta da semente de moringa,  $C_{eq}$  a concentração remanescente do metal na solução ( $mg\ L^{-1}$ ) e  $C_0$  a concentração inicial do metal na solução ( $mg\ L^{-1}$ ).

## 2.4 Estudos de remoção em função do tempo de contato

Para os estudos de tempo de contato, foram utilizados as condições ótimas preestabelecidas obtidas nos estudos de pH e massa. Para tanto, 400 mg do adsorvente foram adicionadas em erlenmeyers juntamente com 50 mL da solução contendo o metal em concentração de  $10\ mg\ L^{-1}$  e o pH ajustado para pH 6,0. As amostras foram mantidas em agitação a 200 rpm e temperatura de  $25\ ^\circ C$ . As alíquotas de aproximadamente 10 mL foram retiradas de cada erlenmeyer em intervalos de tempo predeterminados (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min) e após a centrifugação (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm ( $629,77\ g$ ) por 5 min, foi realizada a determinação da concentração de Pb em solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula (HAN et al., 2010; FENG et al., 2011) foram aplicados com a finalidade de avaliar o mecanismo cinético do processo.

## 2.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção foram obtidas com base nos resultados observados nos estudos realizados anteriormente. Assim, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL da solução fortificada nas concentrações que variaram de 10 a  $90\ mg\ L^{-1}$  do metal, as

quais foram colocadas em contato com 400 mg do adsorvente e agitadas durante um período de 20 min a 200 rpm, temperatura de 25 °C e solução de pH 6,0. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g) durante 5 min e então realizou-se a determinação da concentração do metal na solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

## 2.6 Estudos termodinâmicos

Com o objetivo de investigar o efeito da temperatura na adsorção sobre a torta das sementes de moringa, os estudos foram avaliados em cinco condições: 25, 35, 45, 55 e 65 °C, utilizando um banho-maria Dubnoff (Nova Técnica, NT232). Para tanto, foram adicionados em erlenmeyers 50 mL de solução fortificada com Pb em condição de pH 6,0 com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e 400 mg do adsorvente, sob agitação a 200 rpm durante 20 min. Após este período, alíquotas de aproximadamente 10 mL foram retiradas e centrifugadas para posterior determinação da concentração de Pb em solução por EAA/ chama (WELZ e SPERLING, 1999).

## 2.7 Dessorção

O material adsorvente utilizado na obtenção das isotermas foi separado da solução aquosa por meio de filtração, e em seguida foi lavado em água destilada e deionizada e desidratado em estufa a 60 ± 2°C por 24 h. A massa de biossorvente obtida foi colocada em contato com 50 mL de solução de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) a 0,1 mol L<sup>-1</sup> e então agitada a 200 rpm e 25°C por 20 min. Após, a concentração do metal na solução foi determinada por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999). A porcentagem de dessorção foi calculada pela Equação 3:

$$D = \left( \frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (3)$$

na qual,  $C_{eq(des)}$  (mg L<sup>-1</sup>) e  $C_{eq(ads)}$  (mg L<sup>-1</sup>) são a concentração de chumbo dessorvida pela torta de moringa e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

## 2.8 Estudos comparativos entre o biossorvente e o carvão ativado

Sob as mesmas condições experimentais das isotermas de adsorção e estudos de dessorção de Pb sobre a torta das sementes de moringa foram realizados ensaios de adsorção utilizando carvão ativado comercial P.A. (Synth) em pó, como adsorvente comparativo, tendo em vista a sua elevada capacidade de adsorção e o seu amplo uso na remoção de contaminantes em soluções aquosas.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização do adsorvente

O IV caracteriza-se como sendo um método espectroscópico de análise com a finalidade de avaliar os principais grupos presentes na estrutura do material e que estão envolvidos no processo de adsorção (ARAÚJO et al., 2010). Pode-se observar por meio da Figura 1, que o adsorvente apresentou os seguintes picos: 3328, 2929, 1656, 1535, 1421, 1234, 1058  $\text{cm}^{-1}$ .

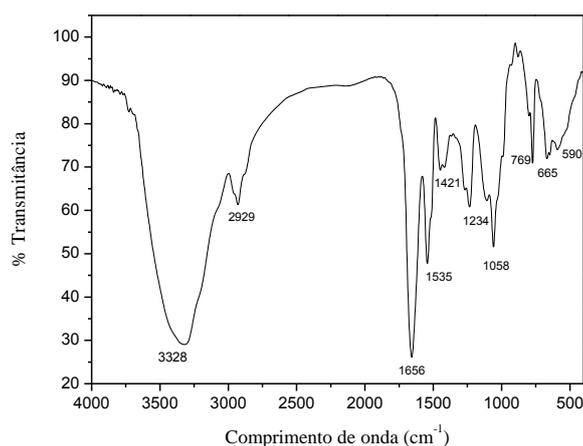


Figura 1: Espectros de infravermelho do adsorvente *M. oleifera* Lam.

Conforme a Figura 1 pode-se observar a presença de uma banda larga e forte em 3328  $\text{cm}^{-1}$  e esta pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H. Esta banda caracteriza o estiramento vibracional dos grupos hidroxila presentes em carboidratos, ácidos

graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). Conforme Araújo et al. (2010), há uma contribuição nesta região referente ao alongamento vibracional da ligação N-H dos grupos amida, podendo estar relacionado ao teor de proteínas presentes nas sementes de moringa. O pico em  $2929\text{ cm}^{-1}$  é referente ao alongamento vibracional da ligação C-H dos grupos de alcanos (BARBOSA, 2007). Os picos em  $1656$  a  $1421\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos ao alongamento vibracional da ligação C-O de amidas e dos grupos carboxílicos, assim como a banda em  $1234\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada ao estiramento de C-O em fenóis (HAN et al., 2010). A banda em  $1058\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C-O, também sugere a presença de lignina (PASCOAL NETO et al., 1995), a qual possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (GUO et al., 2008).

Os resíduos vegetais são constituídos basicamente por macromoléculas como por exemplo, lignina, celulose, hemicelulose e proteínas, as quais possuem sítios adsorptivos como os grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas, os quais possuem a habilidade de adsorverem os metais por processos de troca iônica ou de complexação (TARLEY e ARRUDA, 2003) e assim, a ligação existente entre a torta de moringa e os íons Pb em solução pode ocorrer pelo processo de troca iônica envolvendo a atração eletrostática entre as cargas negativas dos aminoácidos e o cátion metálico (SHARMA et al., 2006). A Figura 2 mostra a MEV obtida para o adsorvente em ampliação de 200, 3000, 6000 e 20000 vezes e conforme observado, a superfície do adsorvente possui aspecto fibroso, esponjoso, estrutura irregular e heterogênea e estas características possibilitam concluir que o adsorvente possui condições favoráveis para a adsorção de espécies metálicas.

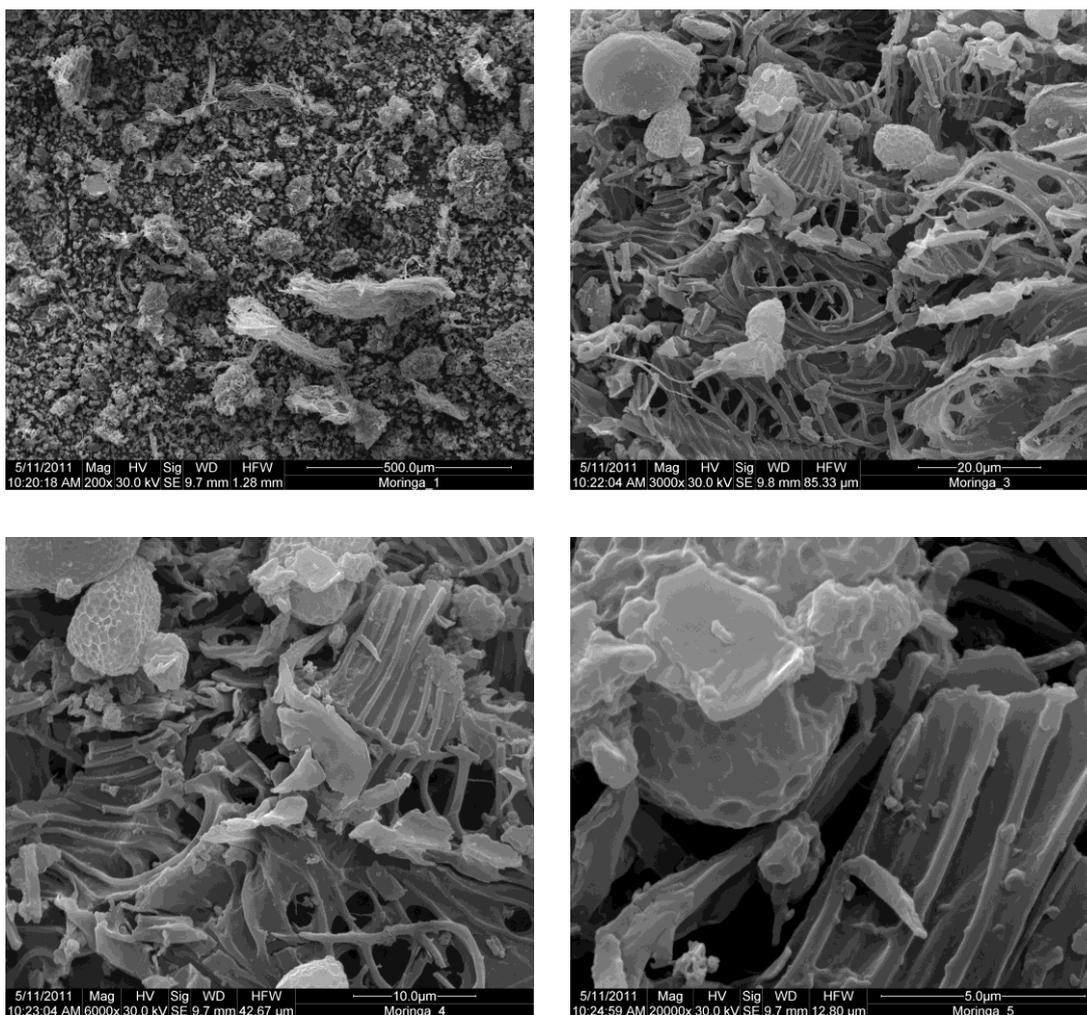


Figura 2: Imagens por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 200, 3000, 6000 e 20000 vezes.

Os resultados obtidos no estudo de  $pH_{PCZ}$  utilizando soluções de KCl indicaram que para a moringa, o ponto de carga zero é de aproximadamente 4,4 (Figura 3) e, de acordo com Alves et al. (2010), a adsorção de cátions, no caso os metais pesados, é favorecida em pHs de valores mais altos que o  $pH_{PCZ}$ .

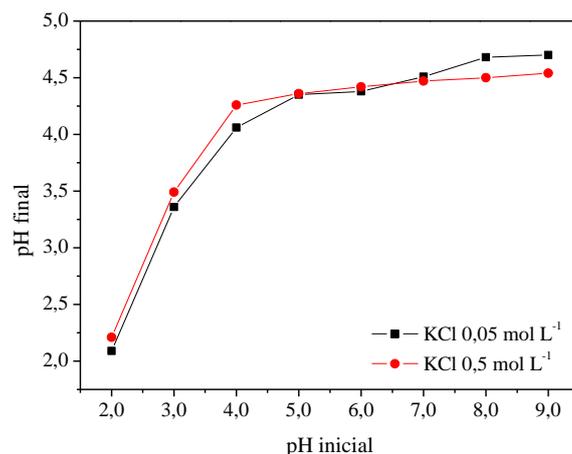


Figura 3: Gráfico do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) da tortas das sementes de *M. oleifera* Lam.

### 3.2 Dependência do pH da solução e da massa do adsorvente

O pH da solução tem sido identificado como a variável mais importante que interfere na adsorção do metal sobre o adsorvente (SARI et al., 2007), uma vez que os íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  são adsorvidos fortemente, e desta forma, a adsorção de outros íons é influenciada pelo pH da solução (IBRAHIM et al., 2010).

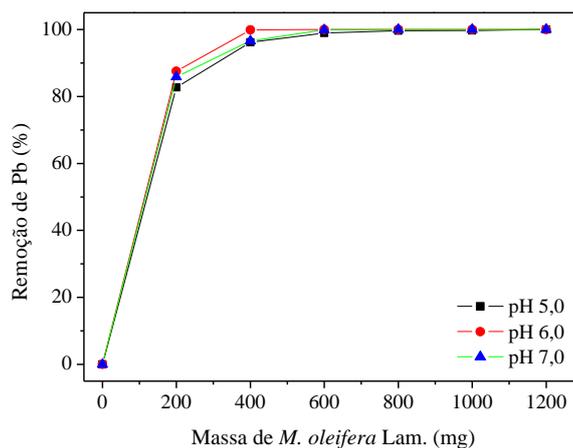


Figura 4: Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução na remoção de Pb ( $C_0$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ; 90 min; 200 rpm;  $25^\circ\text{C}$ ).

Os resultados (Figura 4) mostram que para os três valores de pH estudados o comportamento de adsorção foi bastante semelhante, sendo que uma pequena superioridade

foi constatada para o pH 6,0, confirmando o resultado obtido no estudo de  $pH_{PCZ}$ , sendo a adsorção do metal favorecida em valores de pH superiores aquele encontrado. Estudos realizados por Pehlivan et al. (2009a), Pehlivan et al. (2009b) e Tarley e Arruda (2003) utilizando materiais vegetais como palha de cevada (*Hordeum vulgare*), cascas de avelã (*Corylus avellana*) e amêndoas (*Prunus dulcis*) e esponja natural (*Luffa cylindrica*), respectivamente, confirmam a maior porcentagem de remoção de Pb em pH 6,0.

O pH da solução interfere nas cargas superficiais do adsorvente, no grau de ionização e na especiação dos grupos funcionais presentes (REDDAD et al., 2002). Conforme Tarley e Arruda (2003), a remoção de íons Pb é muito baixa em pHs ácidos e esta situação pode estar baseada nas forças de repulsão eletrostáticas entre os íons  $H^+$  e  $Pb^{2+}$ , positivamente carregados. Segundo os mesmos autores, estudos utilizando (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo, indicaram que a faixa de pH ótimo para o processo de adsorção encontra-se entre 6,0 e 7,0, sendo que um decréscimo na porcentagem adsorvida foi observado em condição de pH 8,0 sendo possivelmente associado à formação de pequenos cristais de precipitação de  $Pb(OH)_2$ .

Portanto, para valores de pH menores ou iguais a esta faixa (6,0 e 7,0), a espécie predominante é  $Pb^{2+}$ , sendo que em pH's mais altos à esses, o processo é comprometido devido a formação de espécies hidroxílicas de baixa solubilidade causando um decréscimo na quantidade adsorvida (PEHLIVAN et al., 2009b; FENG et al. 2011).

Conforme a Figura 4, quando a massa do adsorvente aumenta até 400 mg, a porcentagem de remoção aumenta de maneira acentuada e posteriormente o equilíbrio do processo é observado. Este aumento na quantidade de Pb removida da solução com o aumento da dose pode ser atribuída ao aumento dos sítios ativos do adsorvente, favorecendo, desta forma, a penetração dos íons nos mesmos (IBRAHIM et al 2010). Para valores superiores a este, o aumento na eficiência de remoção torna-se menor, e essa situação pode ocorrer devido à formação de agregados reduzindo a área total da superfície disponível e bloqueando muitos dos sítios ativos (WITEK-KROWIAK et al., 2011) e por consequência, muitos sítios ativos permanecem vazios devido a uma menor utilização da capacidade de adsorção do material (MONTANHER et al. 2005).

### 3.3 Influência do tempo de contato

O tempo de contato entre o adsorvente e a solução para que o equilíbrio seja atingido é fundamental para que os processos envolvidos durante a adsorção possam ser avaliados.

A Figura 5 mostra a porcentagem de remoção de Pb pela torta das sementes de moringa em função do tempo de contato com o adsorvente.

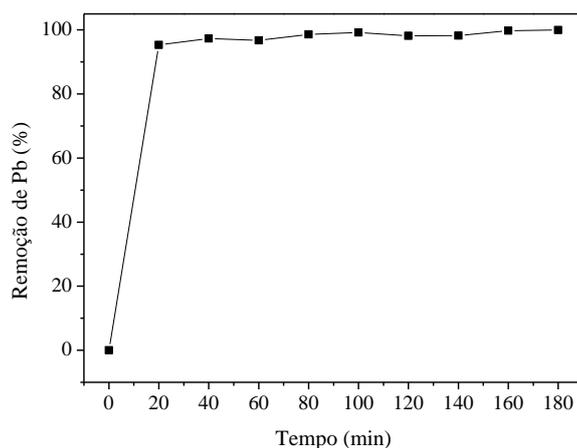


Figura 5: Porcentagem de remoção de Pb em função do tempo de contato com o adsorvente ( $C_0$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $400 \text{ mg}$ ; pH 6,0; 200 rpm;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Diante do observado, a adsorção de chumbo pode ser considerada rápida, visto que a porcentagem de remoção atingiu altos valores logo aos primeiros 20 min de contato e gradualmente diminuiu até atingir o equilíbrio e isto se deve ao fato de que a maioria dos sítios ativos do adsorvente encontram-se disponíveis para a adsorção durante o estágio inicial e após determinado tempo de contato, os locais disponíveis para adsorção tornam-se difíceis de serem ocupados devido as forças de repulsão entre as moléculas adsorvidas no sólido e aquelas remanescentes na solução (IBRAHIM et al., 2010). Por esta razão, o tempo de 20 min foi escolhido pra a obtenção das isotermas de adsorção para o metal. O resultado corrobora com os estudos realizados por Tarley e Arruda (2003), que determinaram o tempo de 20 min suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção de Pb sobre a esponja natural (*Luffa cylindrica*).

Conforme Ibrahim et al. (2010), o modelo de pseudo primeira ordem, de Lagergren, é baseado na capacidade do sólido e é expresso pela Equação 4:

$$\log (Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left( \frac{K_1}{2.303} \right) \times t \quad (4)$$

nas quais,  $Q_{eq}$  e  $Q_t$  representam a quantidade adsorvida no equilíbrio e em determinado tempo ( $\text{mg g}^{-1}$ ) respectivamente e  $K_1$  é a constante de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ). Os valores de  $Q_{eq}$  e  $K_1$  foram calculados a partir do gráfico de  $\log (Q_{eq} - Q_t)$  em função do tempo.

O modelo cinético de pseudossegunda ordem proposto por Ho e McKay (1999), caracteriza um processo de natureza química, e é expresso na forma linear pela Equação 5:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} \quad (5)$$

em que,  $K_2$  é a constante de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ). Os valores de  $K_2$  e  $Q_{eq}$  foram calculados a partir do gráfico de  $t/Q_t$  em função do tempo.

O modelo de Elovich é aplicado para descrever a cinética de processos que seguem uma quimiossorção (HO e MCKAY, 2004) e é representado na forma linear pela Equação 6:

$$Q_{eq} = A + B \ln t \quad (6)$$

nas quais, A e B são constantes, sendo que A representa a velocidade de quimiossorção inicial, e B está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção (WITEK-KROWIAK et al., 2011) e estão representados na Tabela 1.

A difusão intrapartícula pode ser expressa pela Equação 7 em sua forma linear:

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (7)$$

Na equação  $k_{id}$  ( $\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e  $C_i$  caracteriza a espessura da camada limítrofe (ÖNAL et al., 2006).

A Figura 6 ilustra os ajustes dos modelos cinéticos do processo de adsorção de Pb sobre a torta das sementes de moringa e conforme observado, para o modelo de difusão intrapartícula (d) a única reta observada durante o intervalo de tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente não passou pela origem e este desvio pode ter ocorrido pelo controle exercido pela camada limítrofe revelando que o processo de difusão intrapartícula não foi a única etapa envolvida, podendo também outras etapas estarem controlando o processo simultaneamente (REDDY et al., 2010).

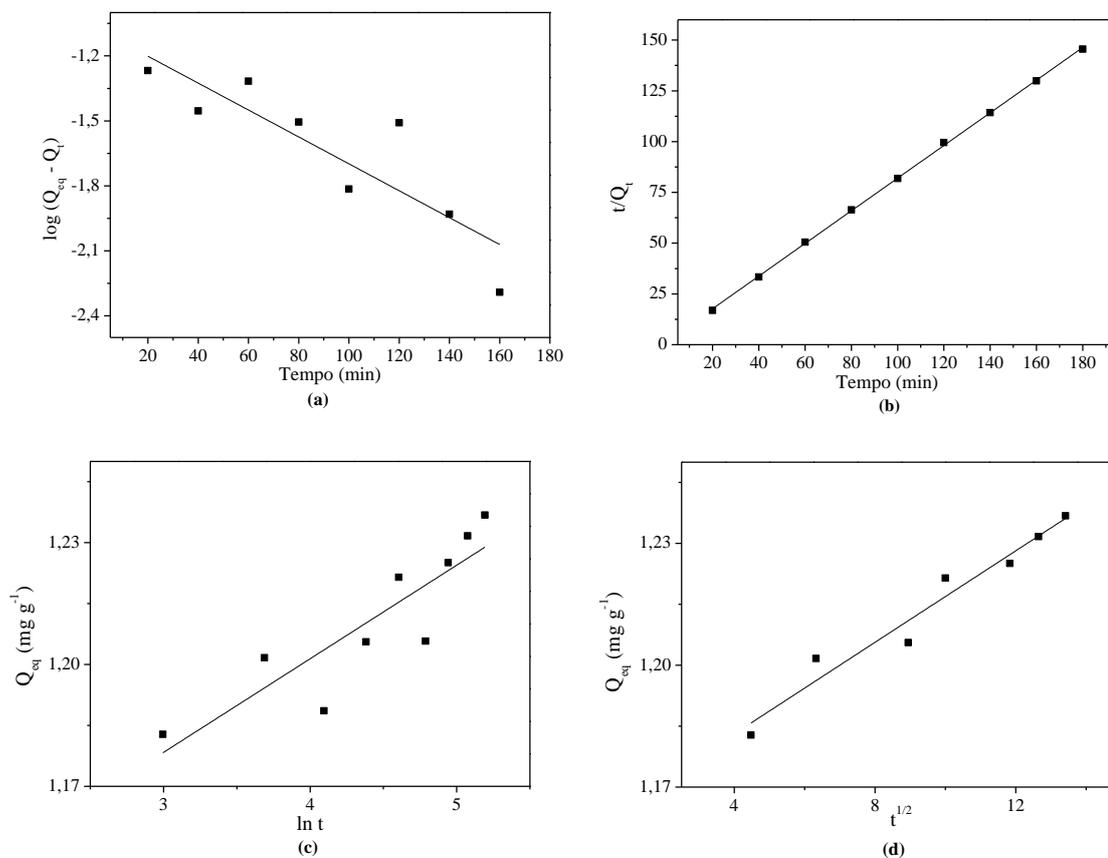


Figura 6: Gráficos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) para a adsorção de Pb sobre a torta das sementes de moringa.

Além da análise dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), deve haver uma concordância entre os valores da capacidade de adsorção experimental,  $Q_{eq} \text{ (exp.)}$  e da capacidade de adsorção calculado,  $Q_{eq} \text{ (calc.)}$ , obtidos pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (FEBRIANTO et al., 2009).

Na Tabela 1 podem ser observados os parâmetros ajustados pelos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Pb sobre a torta das sementes de *M. oleifera* Lam.

<i>Pseudoprimeira ordem</i>		$Q_{eq}(exp.) (mg\ g^{-1})$	<i>Pseudossegun da ordem</i>	
$K_1 (min^{-1})$	0,014	1,237	$K_2 (g\ mg^{-1}\ min^{-1})$	0,407
$Q_{eq}(cal.) (mg\ g^{-1})$	0,084		$Q_{eq}(cal.) (mg\ g^{-1})$	1,243
$R^2$	0,720		$R^2$	0,999
<i>Elovich</i>		<i>Difusão intrapartícula</i>		
A	1,109	$K_{ti}(mg\ g^{-1}\ min^{-1/2})$	0,006	
B	0,023	$C_{i1} (mg\ g^{-1})$	1,161	
$R^2$	0,740	$R^2$	0,949	

Conforme os resultados mostram, para o processo de adsorção de Pb sobre a torta de moringa, o modelo que melhor se ajustou aos dados obtidos foi o pseudossegun da ordem , com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,999 e os valores de  $Q_{eq} (exp.)$  e  $Q_{eq} (calc.)$  mostraram proximidade.

O valor de  $R^2$  para o modelo de difusão intrapartícula, mostrou-se inferior ao modelo de pseudossegun da ordem e, além disso, o valor do parâmetro  $C_i$  não foi igual a 0, indicando desta forma que o modelo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante na determinação da cinética do processo, podendo outros mecanismos serem envolvidos no processo de adsorção (GUNDOGDU et al., 2009). Os modelos de pseudoprimeira ordem e de Elovich, não se adequaram os dados obtidos confirmados pelos valores de  $R^2$ , os quais não foram satisfatórios. Conforme Farooq et al. (2011), este último modelo não se ajusta para a grande maioria dos sistemas de bioadsorção e poucos exemplos mostram a aplicação deste modelo para estudo cinético.

Desta forma, baseando-se no alto valor de  $R^2$ , pode-se inferir que a adsorção de Pb sobre a torta de *M. oleifera* Lam. segue o modelo de pseudossegun da ordem e apresenta como característica a quimiossorção como etapa limitante (HO e MCKAY, 1999).

Os mesmos resultados cinéticos foram obtidos por Reddy et al. (2010), utilizando cascas de moringa na bioadsorção de Pb de soluções aquosas.

### 3.4 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a quantidade do metal adsorvida por unidade de massa do biossorvente e a concentração do metal em equilíbrio na solução (SALEHIZADEH e SHOJAOSADATI, 2003). Conforme observado na Figura 7 devido à convexidade apresentada pela isoterma de adsorção de Pb sobre a torta das sementes de moringa, pode dizer que esta possui comportamento favorável, uma vez que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (McCABE et al., 2005) e a porcentagem média de remoção de Pb sobre a torta de moringa foi de 80,23%.

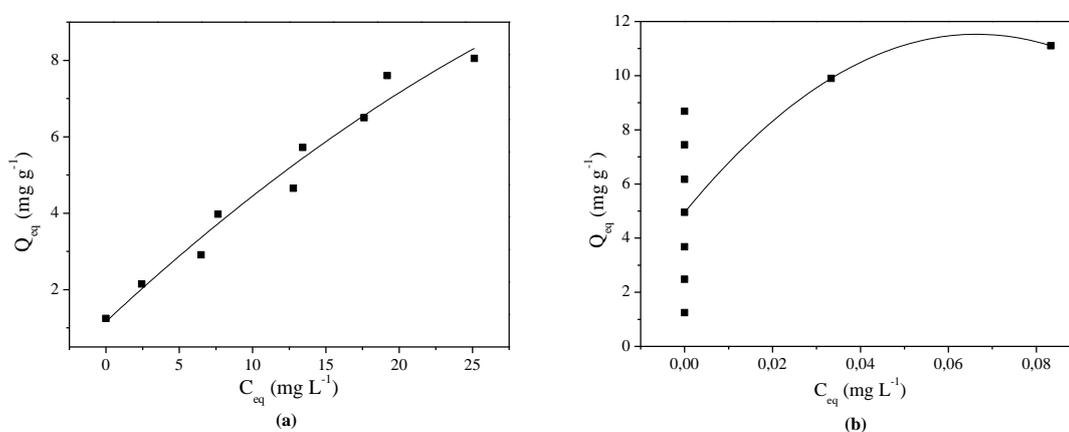


Figura 7: Isotermas de equilíbrio de adsorção de Pb sobre a torta de moringa (a) e sobre o carvão ativado (b) ( $C_0$ : 10 a 90  $\text{mg L}^{-1}$ ; 400 mg; pH 6,0; 20 min; 200 rpm; 25 °C).

Para o carvão ativado, a porcentagem de remoção apresentou valores altos, chegando a 100% para as concentrações inferiores a 80  $\text{mg L}^{-1}$  e para as concentrações de 80  $\text{mg L}^{-1}$  e 90  $\text{mg L}^{-1}$ , obteve-se porcentagens de remoção de 99,96% e 99,91%, respectivamente. Esse comportamento pode ser observado na isoterma de adsorção (Figura 7) que mostra valores nulos de  $C_{eq}$  para as concentrações de 10 a 70  $\text{mg L}^{-1}$ . Para as concentrações de superiores é observado um leve aumento e, portanto, pode-se dizer que o processo é extremamente favorável uma vez que grandes quantidades do metal puderam ser adsorvidas nas concentrações utilizadas.

As linearizações das isotermas de adsorção de Pb sobre a torta de moringa foram realizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin–Radushkevich. Para o carvão ativado não foi possível realizar os ajustes matemáticos citados, visto que para os modelos de Freundlich e Dubinin–Radushkevich é necessária a utilização do

logaritmo (log) e logaritmo neperiano (ln), respectivamente os quais não se aplicam aos valores nulos apresentados na maioria das concentrações estudadas. A linearização pelo modelo matemático de Langmuir não foi possível uma vez que apenas duas concentrações no equilíbrio apresentaram valores superiores a zero.

O modelo matemático de Langmuir assume uma adsorção em monocamada e considera que a superfície do material adsorvente é uniforme, com a presença de sítios de adsorção energeticamente idênticos sem que haja interação entre as moléculas adsorvidas (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005). A expressão linear do modelo é expressa pela Equação 8:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (8)$$

nas quais,  $C_{eq}$  é a concentração do metal em equilíbrio na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_m$  a capacidade de adsorção máxima ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  um parâmetro da isoterma de Langmuir relacionado com as forças de interação adsorvente-adsorvato.

A viabilidade do modelo de Langmuir é geralmente expressa por uma constante denominada parâmetro de equilíbrio, definida por:

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

sendo que  $C_0$  é a concentração inicial mais alta ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $b$  (ou  $K_L$ ) é a constante de Langmuir e o valor de  $R_L$  indica se o processo é favorável ( $0 < R_L < 1$ ) (LIN e JUANG, 2002).

O modelo de Freundlich (Equação 10) assume uma distribuição energética heterogênea dos sítios ativos de adsorção (DAVIS et al., 2003) e considera diferentes interações destes com as moléculas adsorvidas (SAWALHA et al., 2006). Este modelo também considera que os sítios mais energéticos são ocupados primeiramente no material adsorvente (DAVIS et al., 2003). É útil para descrever o equilíbrio em superfícies altamente heterogêneas, portanto, não assume uma capacidade de adsorção em monocamada (TAGLIAFERRO et al., 2011; FÁVERE et al., 2010) e sua expressão na forma linear é:

$$\log Q_{\text{eq}} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{\text{eq}} \quad (10)$$

em que:  $C_{\text{eq}}$  é a concentração do metal em equilíbrio na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_f$  e  $n$  são os dois parâmetros de Freundlich, sendo que o  $K_f$  está relacionado com a capacidade de adsorção e  $n$  está relacionado à heterogeneidade do sólido.

Os dados de adsorção foram linearizados conforme o modelo de Dubinin-Radushkevich a fim de determinar a natureza do processo (física ou química) (SARI et al., 2007). A expressão linear do modelo é representada pela Equação 11:

$$\ln Q_{\text{eq}} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (11)$$

na qual,  $Q_{\text{eq}}$  é a quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Q_d$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $B_d$  é a constante de energia de adsorção ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ) e  $\varepsilon$  é o potencial Polanyi, sendo ( $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{\text{eq}})$ ) ( $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (K) e  $C_{\text{eq}}$  é concentração de equilíbrio na fase líquida ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

A energia média de sorção  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) é calculada pela Equação 12:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (12)$$

A Tabela 2 mostra os parâmetros obtidos por meio dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich na adsorção de Pb sobre a torta das sementes de moringa.

Tabela 3: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de bioadsorção de Pb sobre a torta de *M. oleifera* Lam.

Parâmetros	<i>M. oleifera</i> Lam.
<i>Langmuir</i>	
$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	12,243
b ou $K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,072
$R_L$	0,133
$R^2$	0,930
<i>Freundlich</i>	
$K_f$ (L mg <sup>-1</sup> )	1,257
n	1,714
$R^2$	0,991
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	
$Q_d$ (mol g <sup>-1</sup> )	4,0 e <sup>-4</sup>
E (kJ mol <sup>-1</sup> )	10,154
$R^2$	0,988

Observando os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) na Tabela 2, os modelos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich forneceram os melhores ajustes, implicando desta forma, que a adsorção de Pb sobre a torta de moringa ocorre de forma heterogênea, devido aos sítios de ligação possuírem energias de adsorção diferentes, apresentando variação em função da cobertura da superfície (WALKER e WEATHERLEY, 2001).

O valor calculado e estimado da capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) da monocamada foi de 12,243 mg Pb por grama do material adsorvente sendo este valor superior aos encontrados por Pehlivan et al. (2009b), Zulkali et al. (2006), Ho Lee et al. (1998) e Tarley e Arruda (2003), utilizando resíduos vegetais na remoção de  $Pb^{2+}$  de soluções aquosas. Como a adsorção de Pb sobre a torta de moringa não seguiu o modelo proposto por Langmuir, o parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ) foi somente verificado a fim de avaliação sobre a viabilidade do processo. O valor obtido para o parâmetro  $R_L$  foi de 0,133 indicando que a adsorção de Pb é favorável nas condições estudadas.

O cálculo da constante de Freundlich ( $K_f$ ) forneceu um valor de 1,257 (L mg<sup>-1</sup>) e o parâmetro n resultou em 1,714 indicando que o processo de adsorção do metal sobre o adsorvente ocorre de forma favorável uma vez que quando o valor de n estiver entre 1 e 10, sugere uma adsorção de Pb sobre a superfície do bioadsorvente relativamente forte e indica

presença de sítios altamente energéticos, ou seja, estes são os primeiros a serem ocupados pelos metais (DAVIS et al., 2003; WITEK-KROWIAK, et al., 2011).

A energia média de sorção ( $E$ ) obtida por meio do modelo matemático de Dubinin – Radushkevich, é a energia livre envolvida na transferência de 1 mol de soluto da solução para a superfície do adsorvente e indica se ocorre uma quimiossorção ou fisiossorção (WAN NGAH et al., 2008). Quando os resultados apresentarem-se em um intervalo de 1 a 8 kJ mol<sup>-1</sup>, indica uma adsorção física enquanto que, se estes valores estiverem acima de 8 kJ mol<sup>-1</sup> o processo será de natureza química (ROMERO-GONZALEZ et al., 2005). Portanto, como o valor obtido neste experimento foi de 10,154 kJ mol<sup>-1</sup>, conclui-se que a adsorção de Pb sobre a torta de moringa trata-se de uma quimiossorção.

A Figura 8 ilustra o ajuste realizado por meio dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de adsorção de Pb sobre a torta das sementes de moringa.

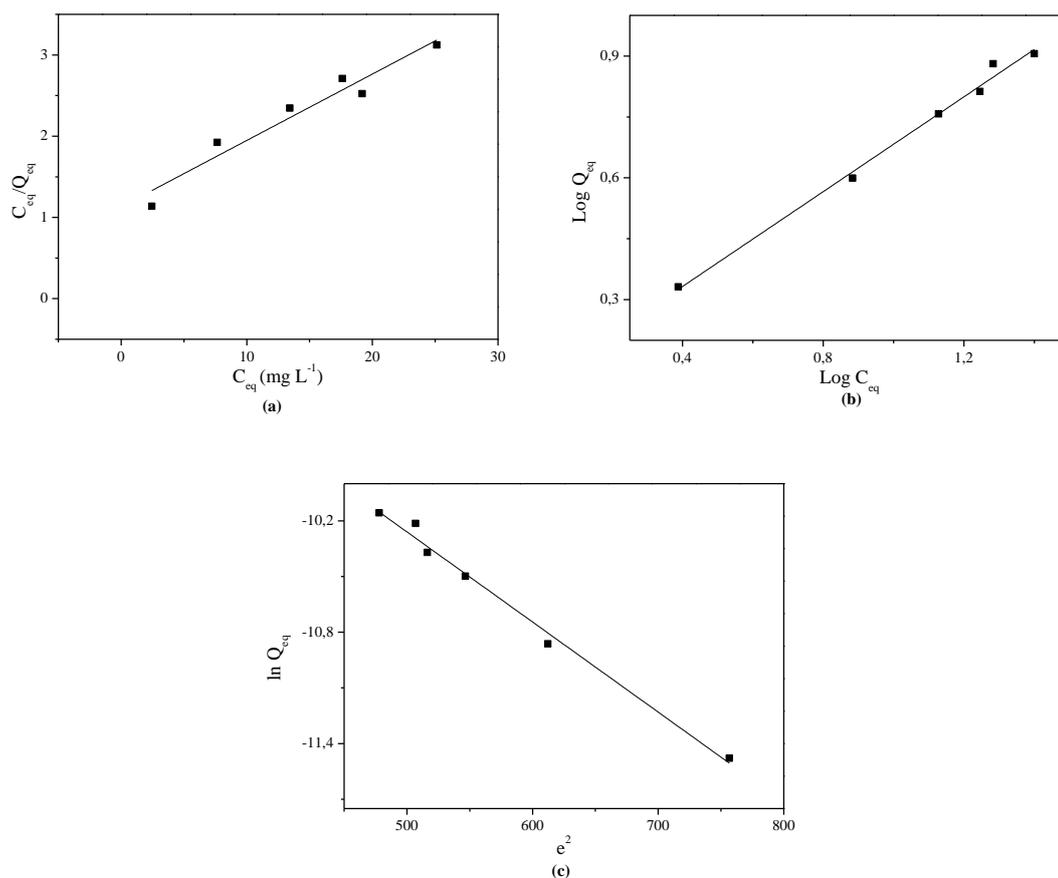


Figura 8: Modelos matemáticos de Langmuir (a), Freundlich (b) e Dubinin-Radushkevich (c) para adsorção de Pb sobre a torta das sementes de moringa.

### 3.5 Termodinâmica de adsorção

As características termodinâmicas da adsorção foram expressas em diferentes temperaturas por meio das variações de entropia, entalpia e energia livre de Gibbs, objetivando verificar as características do mecanismo de adsorção (CRINI e BADOT, 2008).

Os parâmetros termodinâmicos para a adsorção  $\Delta H$  (entalpia),  $\Delta S$  (entropia) e  $\Delta G$  (energia livre de Gibbs) foram calculados a partir das Equações 13 e 14:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (13)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

nas quais,  $K_d$  corresponde a relação entre  $Q_{eq}$  e  $C_{eq}$ ,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura utilizada no experimento (Kelvin). Os valores de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  foram obtidos a partir do gráfico de  $\ln K_d$  em função de  $1/T$ .

A Figura 9 mostra o comportamento do processo nas diferentes condições estudadas.

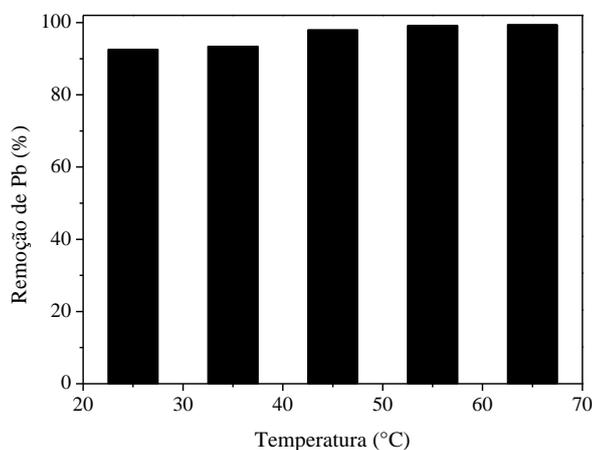


Figura 9: Eficiência de remoção (%) de Pb em função da temperatura (°C) ( $C_0$ :  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $400 \text{ mg}$ ; pH 6,0; 20 min; 200 rpm).

Observando a Figura 10, o aumento da temperatura provocou aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio, indicando desta forma, um processo endotérmico (YURTSEVER e SENGIL, 2009) e este fato pode ser atribuído a uma maior quantidade de sítios ativos na superfície do material ocasionado pela expansão dos poros (GUNDOGDU et al., 2009).

Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Pb sobre a torta das sementes de *M. oleifera* Lam.

Temperatura (°C)	$Q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> )
25	5,743	-17,598		
35	5,714	-20,243		
45	6,018	-22,888	61,222	264,496
55	6,183	-25,533		
65	6,076	-28,178		

Na Tabela 3 podem ser observados valores negativos de  $\Delta G$ , indicando que a adsorção do metal estudado sobre o adsorvente foi um processo espontâneo e favorável, sendo que quanto mais negativo for este valor, mais energeticamente favorável é o processo (DEBRASSI et al., 2011) e o valor positivo da entropia ( $\Delta S$ ) sugere um aumento na desordem na interface sólido-solução (LIU et al., 2005).

O valor de  $\Delta H$  (Tabela 3) confirma a natureza endotérmica do processo no intervalo de temperatura estudado. Segundo Dos Santos et al. (2010), valores de entalpia maiores que 40 kJ mol<sup>-1</sup> caracterizam um processo de adsorção química e conforme o resultado obtido neste experimento (61,222 kJ mol<sup>-1</sup>) há concordância com os valores de pseudosegunda ordem e do valor de energia de sorção (E), do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich.

### 3.6 Dessorção

A reversibilidade do processo de adsorção é denominada dessorção e corresponde à retirada do metal do sítio de ligação da superfície do adsorvente (PEHLIVAN et al., 2009a).

Para que o processo ocorra de forma satisfatória torna-se necessária a escolha apropriada da solução regenerante, a qual é amplamente dependente do tipo de biossorvente utilizado e do mecanismo de biossorção (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

Neste experimento, utilizando a torta das sementes de moringa, houve uma remoção média de Pb da solução de 80,23% e, deste total, cerca de 43,57% foram dessorvidos. Para o adsorvente comercial carvão ativado, a porcentagem média de remoção do metal em solução foi de 99,99% e destes, foi observada uma média de dessorção de 53,37%, utilizando a solução de HCl em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Os valores indicam a ocorrência de uma forte interação entre o Pb e os adsorventes estudados, estando em concordância com a cinética

de pseudossegunda ordem, com os valores de  $\Delta H$  e da energia média de sorção (E) obtida pelo modelo de Dubinin-Radushkevich, sendo confirmada por Namasivayam et al. (1998), onde citam que baixas taxas de dessorção, sugerem um processo de quimissorção como sendo o modo principal de remoção de poluentes pelo adsorvente.

Estudos utilizando cascas de pinus (*Pinus brutia* Ten.) mostraram que a solução de HCl em concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  mostrou maior taxa de dessorção de Pb do que aquela de concentração de  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , indicando que concentrações mais elevadas podem ser mais eficientes na liberação dos íons (GUNDOGDU et al., 2009). Contudo, uma dessorção completa de Pb não poderia ser obtida mesmo em concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl, podendo este fato estar relacionado a forte ligação entre os íons Pb e os poros mais internos do adsorvente, dificultando assim sua retirada e posterior liberação (AL-ASHEH e DUVNJAK, 1997).

Portanto, de acordo com os resultados apresentados, a baixa eficiência de dessorção, mostrou que, para novos processos de adsorção, a reutilização do biossorvente se torna inviável, surgindo assim a possibilidade de utilização de concentrações diferentes para a solução de HCl, ou ainda, novas soluções regenerantes (SEKHAR et al., 2004).

Além destas possibilidades, a incineração do material adsorvente contendo o contaminante surge como uma alternativa para sua destinação final, uma vez que o volume resultante deste processo pode ser introduzido na composição de concretos, tijolos, cerâmicas e placas de argamassa objetivando a redução de custos e agregando valor à estes resíduos que seriam descartados (ROSSI et al., 2005; BEZERRA, et al., 2011). Nestas condições de incineração, deve-se possuir um sistema efetivo para que as emissões atmosféricas de gases tóxicos sejam reduzidas, o que pode tornar esse sistema bastante dispendioso. Assim, estudos relacionados com a busca por novas alternativas de descarte e utilização de biossorventes contaminados por metais pesados tóxicos devem ser incentivados.

#### **4 CONCLUSÕES**

Os resultados mostraram que para este experimento, as melhores condições de adsorção de Pb foram obtidas em condição de pH 6,0, utilizando 400 mg da torta das sementes de moringa em um tempo de 20 min de contato do adsorvente com a solução. O processo mostrou possuir natureza química pelo melhor ajuste dos dados pelo modelo de pseudossegunda ordem, pelos valores da energia média de sorção (E) e de entalpia ( $\Delta H$ ).

Pela pouca variação observada nos diferentes pH's estudados, pode-se concluir que os mesmos não influenciaram fortemente o comportamento do processo de adsorção, demonstrando assim que o adsorvente foi eficaz na faixa de pH estudada.

Os melhores ajustes foram obtidos conforme as linearizações pelos modelos matemáticos de Freundlich e Dubinin-Radushkevich, caracterizando uma adsorção em multicamadas pela torta de moringa e a capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) da monocamada foi de 12,243 mg g<sup>-1</sup>.

Os valores de  $\Delta G$  indicaram que a adsorção de Pb sobre a torta das sementes de moringa trata-se de um processo favorável e espontâneo e o valor de  $\Delta H$  confirmou sua natureza endotérmica.

Mesmo a porcentagem de remoção de Pb pelo carvão ativado ter mostrado-se superior que a torta das sementes de moringa, este biossorvente ainda possui a vantagem de ser um material de fácil aquisição, biodegradável além de ser um coproduto que não sofreu nenhum tratamento prévio o qual poderia tornar o processo de remoção de Pb de águas contaminadas mais oneroso.

## 5 REFERÊNCIAS

AHMAD, A. et al. Removal of Cu (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto sawdust of mineranti wood. **Desalination**, 247, 636–646, 2009.

AL-ASHEH, S.; DUVNJAK, Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by pine bark. **Journal of Hazardous Materials**, v. 56, p. 35-51, 1997.

ALVES, V. N. et al. Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. **Talanta**, v. 80, n. 3, p. 1133-1138, 2010.

AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**, v. 132, p. 174 – 181, 2007.

ANNADURAI, A.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels. **Water Science & Technology**, v. 47, n. 1, p. 185 – 190, 2002.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 9, p. 2198-2203, 2010.

AYERZA R. Seed yield components, oil content, and fatty acid composition of two cultivars of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) growing in the Arid Chaco of Argentina. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 2, p. 389–394, 2011.

AZIZ, H. A.; ADLAN, M. N.; ARIFFIN, K. S. Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malasia: post treatment by high quality limestone. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1578 – 1583, 2008.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Ed. UFV: Viçosa, 2007. 189 p.

BEREKET, G.; AROGUZ, A. Z.; ÖZEL, M. Z. Removal of Pb (II), Cd (II), Cu (II) and Zn (II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 187, p. 338 – 343, 1997.

BEZERRA, I. M. T. et al. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassa de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 639–645, 2011.

BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. L. Coagulation–flocculation process for POME treatment using *Moringa oleifera* seeds extract: Optimization studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 205–212, 2007.

CRINI, G.; BADOT, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399–447, 2008.

DANG, V. B. H. et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 211–219, 2009.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4311–4330, 2003.

DEBRASSI, A.; LARGURA, M. C. T.; RODRIGUES, C. A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *O*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 764 – 770, 2011.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 2, p. 457 – 465, 2010.

DOS SANTOS, V. C, G. et al. Copper ions adsorption from aqueous médium using the biosorbent sugarcane bagasse *in natura* and chemically modified. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 216, p. 351–359, 2011.

FAROOQ, U. et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400–410, 2011.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476 – 1481, 2010.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 616 – 645, 2009.

FENG, N. et al. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 49 – 54, 2011.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518 – 522, 2008.

GONÇALVES Jr., A. C.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 1, p. 103 – 108, 2009.

GONÇALVES Jr., A. C. et al. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.

GUEVARA, A. P. et al. An antitumor promoter from *Moringa oleifera* Lam. **Mutation Research**, v. 440, p. 181-188, 1999.

GUNDOGDU, A. et al. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 62–69, 2009.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 1, p. 134–142, 2008.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H. & ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and metylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 1140 – 1149, 2010.

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

HO, Y. S.; McKAY, G. Sorption of copper(II) from aqueous solution by peat. **Water Air and Soil Pollution**, v. 158, n. 1, p. 77-97. 2004.

HO LEE, S. et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. **Process Biochemistry**, v. 33, n. 2, pp. 205-211, 1998.

IBRAHIM, M. N. M. et al. A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, p. 377–385, 2010.

IUPAC - International Union Pure and Applied Chemistry. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: method 1121. In: Paquot C, Haufenne A (eds) **Determination of moisture and volatiles matter content**. DC: Blackwell, Oxford, 1988.

KHORMAEI, M. et al. Copper biosorption from aqueous solutions by sour orange residue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 269 – 274, 2007.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, p. 78-82, 2002.

LENARDÃO, E. J. et al. Green Chemistry - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, p.123-129, 2003.

LIN, S. H.; JUANG R. S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 3, p. 315–326, 2002.

LIU, C. C.; KUANG-WANG, M.; LI, Y. S. Removal of nickel from aqueous solution using wine processing waste sludge. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 5, p. 1438-1445, 2005.

LIU, Y.; PERERA, C. O.; SURESH, V. Comparison of three chosen vegetables with others from South East Asia for their lutein and zeaxanthin content. **Food Chemistry**, v. 101, p. 1533-1539, 2007.

LUCHESE, E. B., FÁVERO, L. O.B., LENZI, E. **Fundamentos da Química do Solo**. Rio de Janeiro: Freitas Bastos Editora. 2001

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit operations of chemical engineering. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

McCONNACHIE, G. L. et al. Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. **Water Research**, n. 33, p. 1425–1434, 1999.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2-3, p. 207–211, 2005.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. **Bioresource Technology**, v. 64, n. 1, p. 77–79, 1998.

NDABIGENGESERE, A., NARASIAH, K. S. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 32, n. 3, p. 781-791, 1998.

OKUDA, T. et al. Coagulation mechanism of salt solution-extracted active component in *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 830-834, 2001.

ÖNAL, Y. et al. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 2-3, p. 150-157, 2006.

ÖZCAN, A. et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ion onto seeds of *Capsicum annuum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, p. 200 – 208, 2005.

PASCOAL NETO, C. et al.  $^{13}\text{C}$  solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 4, n. 3, p. 143 – 151, 1995.

PEHLIVAN, E.; ALTUN, T.; PARLAYICI, S. Utilization of barley straws as biosorbents for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 982–986, 2009a.

PEHLIVAN, E. et al. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 1203–1208, 2009b.

PEÑA-RODRÍGUEZ, S. et al. Kinetics of Hg (II) adsorption and desorption in calcined mussel shells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, p. 622 – 627, 2010.

RAIZE, O.; ARGAMAN, Y.; YANNAI, S. Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. **Biotechnology and Bioenergy**, v. 87, p. 451 – 458, 2004.

REDDAD, Z. et al. Ni (II) and Cu (II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. **Carbohydrate Polymer**, v. 49, p. 23-31, 2002.

REDDY, D. H. K. et al. Biosorption of  $\text{Pb}^{2+}$  from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetics studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 831-838, 2010.

ROMERO-GONZALEZ, J. et al. Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, n. 4, p. 343–347, 2005.

ROSSI, L. A.; CARDOSO, P. E. R.; BERALDO, A. L. Avaliação térmica de placas de argamassas de cimento e casca de arroz aquecidas por resistência elétrica. **Engenharia Agrícola**, v. 25, n. 1, p. 37-45, 2005.

SALEHIZADEH, H.; SHOJAOSADATI, S. A. Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus*. **Water Research**, v. 37, p. 4231-4235, 2003.

SARI, A. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 283–291, 2007.

SAWALHA, M. F. et al. Biosorption of Cd (II), Cr (III), and Cr (VI) by saltbush (*Atriplex canescens*) biomass: thermodynamic and isotherm studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 100-104, 2006.

SCHIEWER, S.; PATIL, S.B. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics. **Bioresource Technology**, v. 99, p.1896–1903, 2008.

SEKHAR, K. C. et al. Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 108, p. 111-117, 2004.

SHARMA, P. et al. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. seed powder. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 2, p. 299–305, 2006.

SILVA, A. R. **Estudo sobre o gênero Moringa**. 1996. 87 f. Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências Biomédicas, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 1996.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1 st ed. John Wiley and Sons, Inc., 2004. 224 p.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101 – 105, 2011.

TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Analytica**, n. 4, p. 25-31, 2003.

TUNALI, S. et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. **Separation and Purification Technology**, v. 47, p. 105-112, 2006.

VIJAYARAGHAVAN, K.; YUN, Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 3, p. 266-291, 2008.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of dyes from aqueous solution — the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation. **Chemical Engineering Journal**, v.83, n.3, p. 201-206, 2001.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 2nd ed. Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WHO – World Health Organization. **Health criteria other supporting information**. 2 ed, Geneva, 1996.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v.206, p. 126-134, 2011.

YURTSEVER, M.; SENGIL, I. A. Biosorption of Pb (II) ions by modified quebracho tannin resin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 58-64, 2009.

ZULKALI, M. M. D. et al. Comparative studies of *Oryza sativa* L. husk and chitosan as lead adsorbent. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 81, p. 1324-1327, 2006.

## CAPÍTULO IV – BIOSSORÇÃO E REMOÇÃO DE CROMO DE ÁGUAS POR MEIO DA UTILIZAÇÃO DA TORTA DAS SEMENTES DE MORINGA (*Moringa oleifera* Lam.)

### RESUMO

O presente trabalho avaliou a capacidade de adsorção de cromo (Cr) de soluções aquosas contaminadas utilizando a torta das sementes de moringa. O material foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ). Variáveis como massa do adsorvente, pH da solução, tempo de contato e temperatura foram avaliadas. As massas variaram de 200-1200 mg e os valores de pH estudados foram 5,0; 6,0 e 7,0. Os estudos de tempo foram realizados em um intervalo de 20-180 min. As condições ótimas de adsorção obtidas foram massa de 400 mg, pH 5,0 e tempo de 120 min. Estas condições foram utilizadas para a obtenção das isotermas, as quais foram linearizadas conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Foram realizados estudos comparativos de adsorção de Cr entre o biossorvente proposto e o carvão ativado, o qual é um adsorvente comercial amplamente utilizado. Após análise dos resultados, o melhor ajuste foi obtido pelo modelo Langmuir para ambos os adsorventes utilizados, descrevendo uma adsorção em monocamada com uma capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) de 3,191 mg g<sup>-1</sup> para a torta das sementes de moringa e de 12,048 mg g<sup>-1</sup> para o carvão ativado. Segundo o valor da energia média de sorção (E) e pelo ajuste de pseudosegunda ordem o processo possui natureza química para os materiais adsorventes utilizados. A porcentagem média de dessorção indicou que tanto o biossorvente quanto o carvão ativado possuem forte interação com o metal. Os resultados mostraram que a torta das sementes de moringa pode ser considerada um material atrativo, devido ao baixo custo e eficiência na remoção de Cr de águas contaminadas, principalmente por não ter sofrido nenhum tratamento prévio e tratar-se de um coproduto da agroindústria.

**Palavras chave:** Adsorvente natural, águas, cromo, dessorção, *Moringa oleifera* Lam.

## ABSTRACT

This study evaluated the adsorption capacity of chromium (Cr) from contaminated aqueous solutions using moringa seeds. The material was characterized by infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) and point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Variables such as mass of adsorbent, solution pH, contact time and temperature were evaluated. The masses ranged from 200-1200 mg and the pH values studied were 5.0; 6.0 and 7.0. The timing studies were conducted in a range of 20-180 min and the optimum conditions of adsorption obtained for this metal were mass of 400 mg, pH 5.0 and 120 min. These conditions were used to obtain the adsorption isotherms, which were linearized according to mathematical models of Langmuir, Dubinin-Radushkevich (D-R) and Freundlich. Comparative studies were carried out for the adsorption of Cr between the biosorbent proposed and activated carbon, which is a widely used commercial adsorbent. After analyzing the results, the best fit was obtained by the Langmuir model for both adsorbents used, describing a monolayer adsorption with a maximum capacity of adsorption ( $Q_m$ ) of  $3.191 \text{ mg g}^{-1}$  for seeds of moringa and  $12.048 \text{ mg g}^{-1}$  for activated carbon. According to the value of average energy of sorption (E) and by adjusting the pseudosecond order the process has chemical nature for the adsorbent materials used. The average percentage of desorption indicated that both the adsorbents used have strong interaction with the metal. The results showed that the seeds of moringa can be considered an attractive material, due to the low cost and efficiency in the removal of Cr from contaminated waters, mainly for not having undergone any pretreatment and being a coproduct of agribusiness.

**Keywords:** Adsorbent natural, waters, chromium, desorption, *Moringa oleifera Lam.*

## 1 INTRODUÇÃO

O gênero *Moringa* é o único pertencente à família Moringaceae e é constituído por quatorze espécies sendo a *Moringa oleifera* Lam. a mais conhecida e utilizada no mundo (ANWAR et al., 2007). No Brasil, a planta foi introduzida com fins ornamentais e posteriormente passou a ser cultivada pelo seu alto valor nutricional (folhas, frutos verdes, flores e sementes torradas), importância medicinal (todas as partes da planta), condimentar (principalmente as raízes), industrial e produção de biodiesel (óleo extraído das sementes) (CÁCERES et al., 1991; OLIVEIRA et al., 1999).

Além destas características atrativas, a moringa ainda possui importância relevante no tratamento de águas contaminadas, utilizando o extrato ou a torta das sementes, a qual é obtida após o processo de extração do óleo das sementes (PATERNIANI et al. 2009; BHATTI et al., 2007), demonstrando assim, ampla utilização principalmente pela agregação de valor em seus resíduos que tornam-se coprodutos.

Segundo Oliveira et al. (2005), o uso de materiais alternativos na retenção ou remoção de poluentes de sistemas hídricos tem sido estudado visto à necessidade do emprego de materiais de baixo custo e a possibilidade de redução nos tratamentos de efluentes industriais e soluções contaminadas.

Atividades como galvanoplastia, curtumes, fábricas de cimento, indústrias de produção de aço e de fertilizantes são responsáveis pela liberação de metais pesados tóxicos como, por exemplo, o Cr e seus compostos, os quais podem causar diversos danos ambientais e a saúde (RAO e REHMAN, 2010). Os estados de oxidação deste metal que são persistentes no meio ambiente são  $Cr^{3+}$  e  $Cr^{6+}$  (NOMANBHAY e PALANISAMY, 2005) sendo o último considerado mais tóxico que a forma trivalente (VIEIRA et al., 2008).

Muitos métodos físicos e químicos têm sido desenvolvidos objetivando a remoção de metais pesados em solução, como por exemplo, a troca iônica, precipitação química e processos de separação com membranas; porém, muitos deles podem apresentar as desvantagens de serem onerosos, possuírem baixa seletividade e remoção incompleta dos poluentes (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

Conforme Dabrowski (2000), a adsorção surge como um processo bastante eficiente e é considerada uma prática efetiva na remoção de metais pesados de soluções aquosas contaminadas.

Para esta técnica, o material mais comumente utilizado é o carvão ativado, o qual é bastante eficiente em diversas situações (HSIEH e TENG, 2000). Contudo, devido ao seu elevado custo sua utilização torna-se muitas vezes inviável (OLIVEIRA et al., 2005).

Por esta razão, vários adsorventes de baixo custo têm tomado grande importância recentemente, principalmente os resíduos agroindustriais por apresentarem as vantagens de serem de fácil aquisição, baixo custo, não necessitarem de tratamento prévio e alta eficiência na remoção de poluentes mesmo em baixas concentrações (SINGHA e DAS, 2011).

A biossorção de metais na superfície do material acontece principalmente como resultado de ligações físicas envolvendo forças de Van der Waals e atração eletrostática ou ligações químicas como ligações iônicas ou covalentes entre o adsorvente e o adsorvato (AHLUWALIA e GOYAL, 2007).

Observando as características apresentadas pela espécie, o objetivo deste estudo foi avaliar o comportamento do processo de adsorção sobre a torta das sementes de moringa em diferentes condições variando-se o pH da solução, a massa do adsorvente, o tempo de contato e a temperatura do sistema na remoção de Cr de soluções aquosas contaminadas.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Material**

As sementes de moringa foram obtidas na cidade de Uberlândia, MG, Brasil e as soluções fortificadas foram preparadas a partir de sais de cloreto de cromo ( $\text{CrCl}_3$ , Vetec, 97%) utilizando água destilada e deionizada.

Os experimentos e as determinações de Cr foram realizados no Laboratório de Química Ambiental e Instrumental do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, *Campus* de Marechal Cândido Rondon e as análises por espectroscopia de infravermelho (IV) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas pelo Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, na cidade de Londrina, PR, Brasil.

A determinação de Cr foi realizada por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (WELZ e SPERLING, 1999), utilizando um equipamento GBC 932 AA (Victória, Austrália), com lâmpada de cátodo oco de cromo e lâmpada de

deutério para a correção de fundo e foi operado sob as condições recomendadas pelo fabricante, conforme a Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros operacionais utilizados na determinação de Cr por EAA/chama

Parâmetros	
Comprimento de onda (nm)	375,9
Corrente da lâmpada (mA)	6
Altura do queimador (mm)	17
Taxa de fluxo de acetileno (L min <sup>-1</sup> )	2
Taxa de fluxo de ar (L min <sup>-1</sup> )	10
Caudal de aspiração (mL min <sup>-1</sup> )	5

## 2.2 Preparação e caracterização do material adsorvente

Após a retirada do pericarpo das sementes e permanência do material em estufa (Biopar S36 BD) a  $60 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 36 h, as sementes foram trituradas e o óleo foi extraído com n-hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , Nuclear), utilizando o sistema Soxhlet (IUPAC, 1988). A torta das sementes foi obtida e o material foi novamente seco a  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 24 h para total evaporação do solvente. O biossorvente foi peneirado (14 Mesh - Bertel) visando à padronização das partículas e não houve a utilização de nenhum tratamento prévio para a realização do experimento.

A caracterização de um adsorvente é uma análise importante para se entender o comportamento ou o mecanismo de remoção do metal da superfície do sólido (WAN NGAH et al., 2008) e a fim de avaliar qualitativamente os principais grupos funcionais responsáveis pela ligação com o metal, foram realizados estudos de IV, utilizando um espectrômetro Shimadzu Infrared Spectrophotometer FTIR- 8300 Fourier Transform, na região entre 400 e  $4000\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos por transmitância utilizando pastilhas de KBr.

Utilizando-se a MEV, a morfologia da superfície do material foi avaliada, em um microscópio FEI Quanta 200, operando em voltagem de 30 kV. As amostras foram depositadas em uma fita adesiva dupla face de carbono fixada em um suporte de amostra. Posteriormente, foram metalizadas com ouro até a espessura de aproximadamente 30 nm utilizando-se um metalizador Baltec Scutter Coater SCD 050.

Além das análises citadas anteriormente, o estudo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  também foi realizado e o procedimento constituiu na adição de 50 mg do biossorvente em 50 mL de solução aquosa de

cloreto de potássio (KCl, Vetec, 99%) a 0,05 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> em valores de pH inicial variando de 2,0 à 9,0, os quais foram ajustados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) e hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após a permanência de 24 h em contato, sob agitação de 200 rpm, os valores finais de pH do sistema foram obtidos, resultando em um gráfico da variação de pH inicial em função do pH final, onde segundo Mimura et al. (2010), para cada concentração de KCl, o ponto em que a variação do pH não foi observada correspondeu ao pH<sub>PCZ</sub>.

### 2.3 Estudos de adsorção em função do pH e da massa do adsorvente

Para verificação das condições ideais de adsorção foram realizados estudos de massa e pH utilizando-se quantidades crescentes do material adsorvente de 200-1200 mg em diferentes condições de pH (5,0; 6,0 e 7,0), conforme a faixa normal de pH de águas naturais, os quais foram ajustados e tamponados com soluções de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) ou hidróxido de sódio (NaOH, Vetec, 99%) a 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Nesta etapa, a temperatura (25 °C), a velocidade de agitação (200 rpm) e o tempo de contato (90 min) do sistema foram mantidos constantes.

Em erlenmeyers de 125 mL, foram adicionados o material adsorvente e 50 mL da solução aquosa fortificada com o metal na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, e após 90 min, alíquotas de 10 mL foram retiradas desta solução e centrifugadas a 3000 rpm (629,77 g) em centrífuga (Biosystems HT-81C) durante 5 min, e então a determinação da concentração de Cr na solução foi realizada por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

A quantidade do metal adsorvida no equilíbrio foi determinada utilizando a Equação 1:

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V \quad (1)$$

em que,  $Q_{eq}$  é a quantidade de íons adsorvida no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>),  $C_0$  é a concentração inicial do metal em solução (mg L<sup>-1</sup>),  $C_{eq}$  é a concentração remanescente do metal na solução (mg L<sup>-1</sup>),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa do adsorvente utilizada (g).

Já a porcentagem removida de metal foi calculada segundo a Equação 2:

$$\%R = 100 - \left( \frac{C_{eq}}{C_0} \times 100 \right) \quad (2)$$

em que, % R é a porcentagem de remoção do metal da solução pela torta da semente de moringa,  $C_{eq}$  é a concentração remanescente do metal na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_0$  a é a concentração inicial do metal na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### **2.4 Estudos de adsorção em função do tempo de contato com o adsorvente**

Para os estudos cinéticos, foram utilizadas as condições ótimas obtidas nos estudos de pH e massa realizados anteriormente. Para tanto, foram adicionados 400 mg do biossorvente em erlenmeyers juntamente com 50 mL da solução contendo o metal na concentração de 10  $\text{mg L}^{-1}$  e o pH ajustado para 5,0. As alíquotas foram retiradas em intervalos de tempo predeterminados (20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min) e após a centrifugação (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g) durante 5 min, foi realizada a determinação da concentração de Cr na solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999).

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem foram utilizados a fim de analisar os dados obtidos e avaliar o mecanismo predominante no processo.

#### **2.5 Isotermas de adsorção**

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram obtidas baseadas nas condições ótimas observadas nos resultados dos estudos anteriores. Para isto, em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL da solução fortificada nas concentrações de 10 a 90  $\text{mg L}^{-1}$  do metal em condição de pH 5,0, as quais foram colocadas em contato com 400 mg do adsorvente e agitadas durante um período de 120 min a 200 rpm. Posteriormente, as alíquotas foram retiradas e centrifugadas (Biosystems HT-81C) a 3000 rpm (629,77 g) durante 5 min para determinação da concentração do metal na solução por EAA/chama (WELZ e SPERLING, 1999). Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) foram utilizados para a interpretação dos dados experimentais.

## 2.6 Termodinâmica de adsorção

A influência da temperatura foi avaliada em cinco condições: 25, 35, 45, 55 e 65 °C, sendo estudadas em um banho-maria Dubnoff (Nova Técnica, NT232), utilizando-se 50 mL de solução fortificada em condição de pH 5,0 com concentração de 50 mg L<sup>-1</sup> e 400 mg do adsorvente. O sistema foi mantido sob agitação a 200 rpm durante 120 min e após a centrifugação das alíquotas realizou-se a determinação da concentração de Cr na solução por EAA/ chama (WELZ e SPERLING 1999).

## 2.7 Dessorção

O material adsorvente utilizado nas isotermas foi separado da solução aquosa por meio de filtração, e em seguida lavado em água destilada e deionizada e seco em estufa a 60 ± 2°C por 24 h. A massa de biossorvente obtida foi colocada em contato com 50 mL de solução de ácido clorídrico (HCl, Vetec, 37%) a 0,1 mol L<sup>-1</sup> e então agitada a 200 rpm a 25°C por 120 min. Após esta etapa, determinou-se a concentração do metal na solução por EAA/chama e a porcentagem de dessorção foi calculada pela Equação 3:

$$D = \left( \frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (3)$$

nas quais,  $C_{eq(des)}$  (mg L<sup>-1</sup>) e  $C_{eq(ads)}$  (mg L<sup>-1</sup>) são a concentração de Cr dessorvida pela torta de moringa e a concentração adsorvida no equilíbrio, respectivamente.

## 2.8 Comparação com o carvão ativado

Para fins de comparação com a torta das sementes de moringa, foi utilizado o carvão ativado P.A. (Synth) em pó, o qual segundo Hsieh e Teng (2000), é um adsorvente comercial amplamente utilizado na remoção de poluentes de efluentes sendo que as mesmas condições utilizadas na construção das isotermas e estudos de dessorção para o biossorvente foram empregadas para o carvão.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização do adsorvente

A fim de avaliar qualitativamente os principais grupos funcionais responsáveis pela ligação com o cromo, foram realizados estudos de espectroscopia de infravermelho.

O infravermelho caracteriza-se como sendo um método espectroscópico de análise que fornece informações quanto aos grupos funcionais que podem estar presentes na estrutura dos adsorventes (BARBOSA, 2007) e para este material adsorvente foram observados os seguintes picos: 3328, 2929, 1656, 1535, 1421, 1234, 1058  $\text{cm}^{-1}$ .

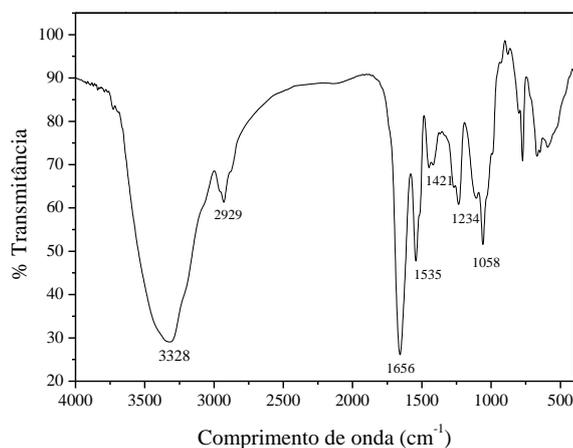


Figura 1: Espectros de infravermelho do adsorvente *M. oleifera* Lam.

Observou-se a presença de uma banda larga e forte em 3328  $\text{cm}^{-1}$  a qual pode ser atribuída ao alongamento vibracional da ligação O-H. Esta banda caracteriza o estiramento vibracional dos grupos hidroxila presentes em carboidratos, ácidos graxos, proteínas, unidades de lignina, celulose e água absorvida (STUART, 2004; GONÇALVES Jr. et al., 2010; FENG et al., 2011; HAN et al., 2010). Uma contribuição nesta região referente ao alongamento vibracional da ligação N-H dos grupos amida, pode estar relacionado ao teor de proteínas presentes nas sementes de moringa (ARAÚJO et al., 2010). O pico em 2929  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza o alongamento vibracional da ligação C-H dos grupos de alcanos (BARBOSA, 2007) Os picos em 1656 a 1421  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídos ao alongamento vibracional da ligação C-O de amidas e dos grupos carboxílicos, assim como a banda em 1234  $\text{cm}^{-1}$  pode estar associada ao estiramento de C-O em fenóis (HAN et al., 2010). A banda em 1058  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C-O, também sugere a presença de lignina (PASCOAL NETO et al., 1995), a

qual possui compostos como os grupos carboxílicos que disponibilizam sítios de adsorção para os íons metálicos (GUO et al., 2008).

Assim, a adsorção de metais por resíduos agrícolas ou coprodutos industriais pode ser atribuída à presença de grupos funcionais de lignina, proteínas, carboidratos e compostos fenólicos os quais possuem grupos carboxílicos, hidroxílicos, fosfato e amino e conforme Pagnanelli et al. (2003), estes grupos possuem a habilidade de unir metais pesados de modo a formar complexos com os íons em solução

A Figura 2 ilustra a MEV obtida para uma amostra do biossorvente, em uma ampliação de 200, 800, 3000 e 20000 vezes, demonstrando uma superfície de aspecto fibroso, com áreas esponjosas, estrutura irregular e heterogênea. Esta estrutura facilita o processo de adsorção, possibilitando concluir que o material possui um perfil morfológico adequado para a retenção de espécies metálicas (ARAÚJO et al., 2010).

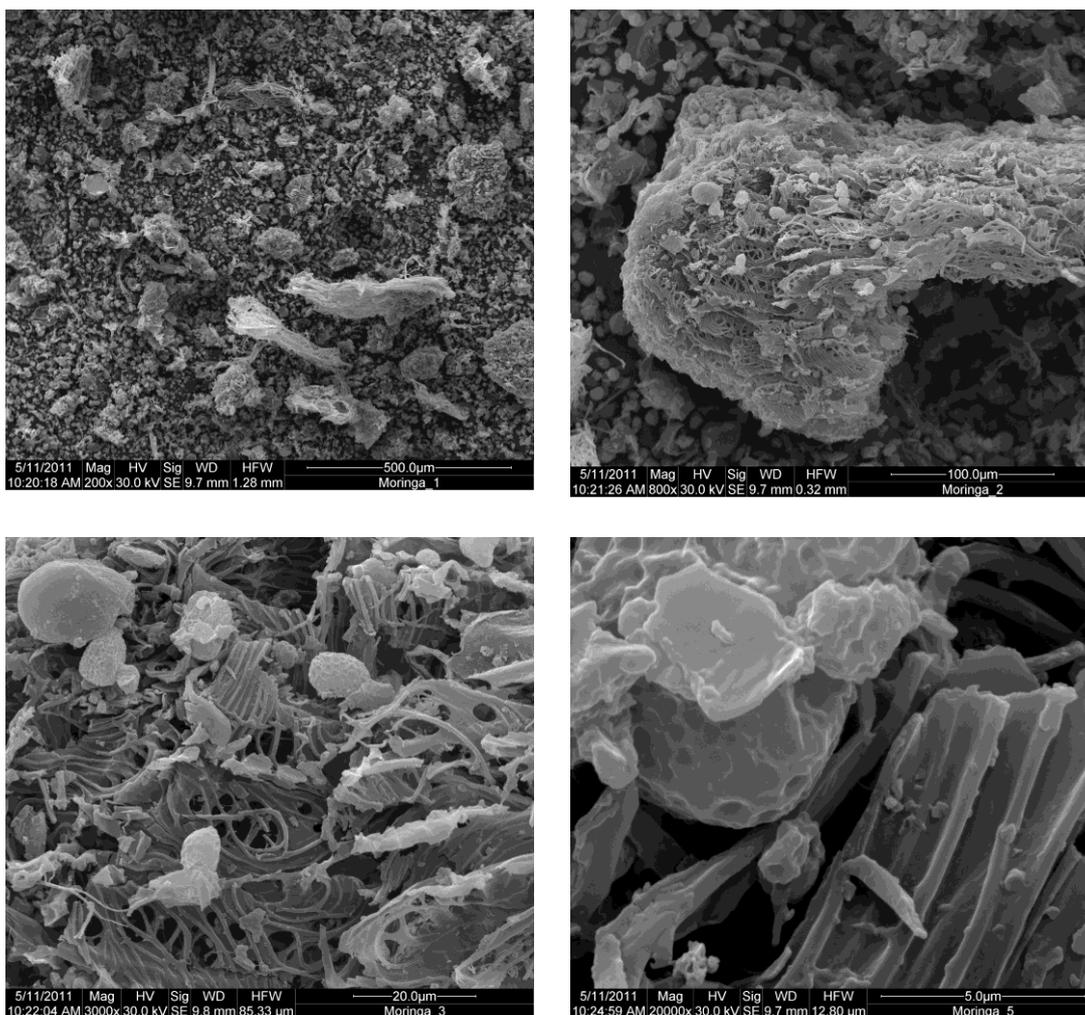


Figura 2: Imagens por microscopia eletrônica de varredura do material adsorvente em ampliação de 200, 800, 3000 e 20000 vezes.

A Figura 3 ilustra o gráfico obtido para o estudo de  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  para a torta das sementes de *M. oleifera* Lam.

Os resultados obtidos indicaram que para a torta das sementes de moringa, o valor é de aproximadamente 4,4 (Figura 3) e desta forma, a adsorção de cátions, no caso os metais pesados, é favorecida em pH's de valores mais altos que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  (ALVES et al., 2010).

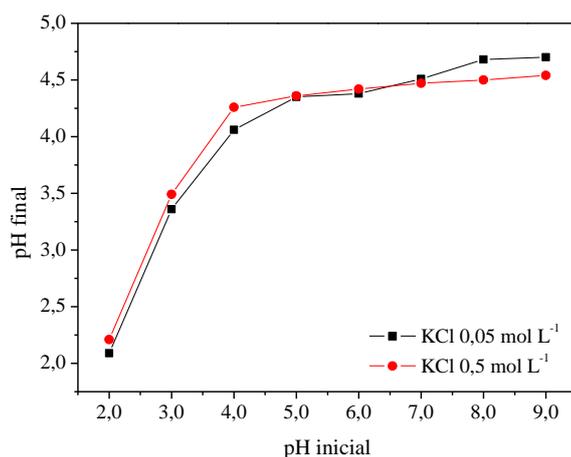


Figura 3: Gráfico do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) da torta das sementes de *M. oleifera* Lam.

### 3.2 Dependência do pH e da massa do adsorvente

O pH da solução interfere na capacidade de adsorção por influenciar nas propriedades da superfície do biossorvente e no comportamento das formas iônicas do cromo em solução, sendo que em termos gerais, conforme citado anteriormente, a adsorção de cátions é favorecida em valores de pH da solução superiores ao valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente e este estudo auxilia na confirmação do pH da solução mais apropriado a fim de alcançar a máxima eficiência na remoção de Cr por adsorventes naturais (SINGHA e DAS, 2011).

A Figura 4 ilustra os resultado obtidos nos estudos da influência da massa do adsorvente e do pH da solução na adsorção de Cr sobre a torta das sementes de moringa.

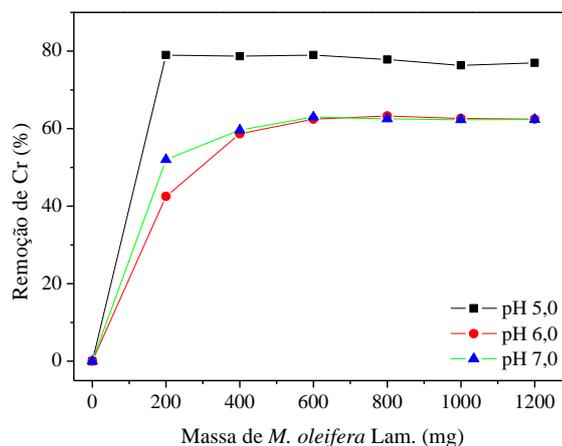


Figura 4: Efeito da massa do adsorvente e do pH da solução na remoção de Cr ( $C_0$ : 10 mg L<sup>-1</sup>; 90 min; 200 rpm; 25 °C).

Nos estudos realizados, foi possível perceber que a maior taxa de remoção do metal foi alcançada em pH 5,0 (Figura 4). Observa-se uma menor porcentagem de remoção nos pH's 6,0 e 7,0 e isto pode ser explicado pelo fato de que a mobilidade de alguns elementos pode ser reduzida, o que pode levar a precipitação de formas insolúveis (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1987; FAROOQ et al. 2011) em valores de pH próximos ao neutro e, quando há valores de pH baixos, os íons H<sup>+</sup> e o íons Cr competem entre si pelos sítios ativos de adsorção (BLÁZQUEZ et al., 2009).

Além disso, o resultado pode ser confirmado pela propriedade do ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) do adsorvente, como citado anteriormente.

Após a observação dos resultados obtidos (Figura 4), optou-se pela utilização de 400 mg de adsorvente sendo que para doses mais altas a este valor, a remoção dos íons permaneceu praticamente constante, e assim esta quantidade pode ser considerada ótima para as condições estudadas.

Segundo Witek-Krowiak et al. (2011), o número de sítios ativos disponíveis para a biossorção depende da quantidade de adsorvente utilizada e neste caso, para valores superiores a 400 mg, pode ocorrer uma diminuição na quantidade adsorvida por grama de adsorvente pela diminuição na área superficial total e conseqüentemente no número de sítios vazios disponíveis para o processo devido a formação de aglomerados.

### 3.3 Influência do tempo de contato

A Figura 5 ilustra a porcentagem de remoção de Cr em função do tempo de contato com o adsorvente.

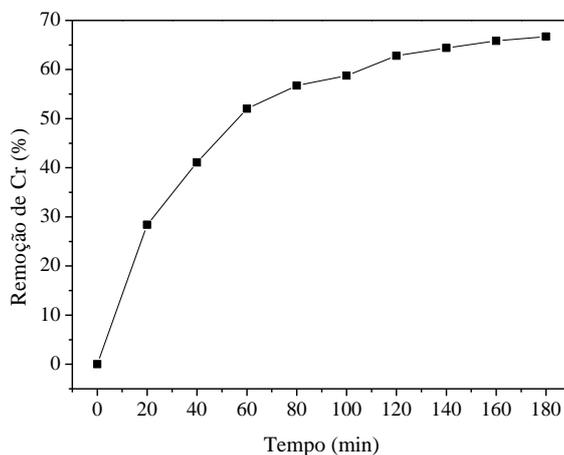


Figura 5: Porcentagem de remoção de Cr em função do tempo de contato ( $C_0$ : 10 mg  $L^{-1}$ ; 400 mg; pH 5,0; 200 rpm; 25 °C).

De acordo com a Figura 5, observa-se que a porcentagem de remoção aumenta de forma gradual até atingir o equilíbrio por volta dos 120 min de contato entre o adsorvente e a solução aquosa e este tempo de contato para que o sistema atinja o equilíbrio depende da natureza do bioadsorvente e da quantidade de sítios disponíveis de adsorção.

A fim de se avaliar o mecanismo cinético que controla o processo de bioadsorção, os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula foram aplicados (HAN et al., 2010; FENG et al., 2011).

Conforme Liu e Liu (2008), o modelo de pseudoprimeira ordem, também conhecido como Equação de Lagergren, é representado em sua forma linear pela Equação 4:

$$\log (Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left( \frac{K_1}{2.303} \right) \times t \quad (4)$$

em que,  $Q_{eq}$  e  $Q_t$  representam a quantidade adsorvida no equilíbrio e em determinado tempo ( $mg\ g^{-1}$ ) respectivamente e  $K_1$  é a constante de pseudo-primeira ordem ( $min^{-1}$ ). Os valores de  $Q_{eq}$  e  $K_1$  foram calculados a partir do gráfico de  $\log (Q_{eq} - Q_t)$  pelo tempo.

O modelo de pseudossegunda ordem (HO e McKAY, 1999), é expresso na forma linear pela Equação 5:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} \quad (5)$$

na qual,  $K_2$  é a constante de pseudo-segunda ordem ( $g \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ). Os valores de  $K_2$  e  $Q_{eq}$  foram calculados a partir do gráfico de  $t/Q_t$  pelo tempo.

A Equação de Elovich, representada pela Equação 6, é adequada para sistemas cujas superfícies de adsorção são heterogêneas:

$$Q_{eq} = A + B \ln t \quad (6)$$

em que, A e B são constantes, sendo que A representa a velocidade de quimiossorção inicial, e B está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção (WITEK-KROWIAK et al., 2011).

Outro modelo matemático empregado foi o de difusão intrapartícula, representado pela Equação 7:

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (7)$$

$k_{id}$  ( $\text{mol g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$ ) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e o parâmetro  $C_i$  está relacionado à espessura ou resistência da camada limite do processo de adsorção (ÖNAL et al., 2006).

Os gráficos dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula obtidos neste experimento são ilustrados na Figura 6.

De acordo com os gráficos, para o modelo de difusão intrapartícula (d), o processo de adsorção parece ser controlado por mais de uma etapa, sendo que a primeira porção de reta representa uma difusão pelos macroporos e a segunda porção representa a difusão pelos meso e microporos do adsorvente e, portanto, presume-se que a resistência externa oferecida em torno das partículas é considerada significativa apenas no estágio inicial do processo, que é representada pela primeira reta do gráfico (SRIVASTAVA et al., 2006).

Desta forma, o processo de adsorção pode ser de natureza complexa pelo fato de ocorrer tanto à adsorção em superfície quanto a difusão intrapartícula (VADIVELAN e KUMAR, 2005).

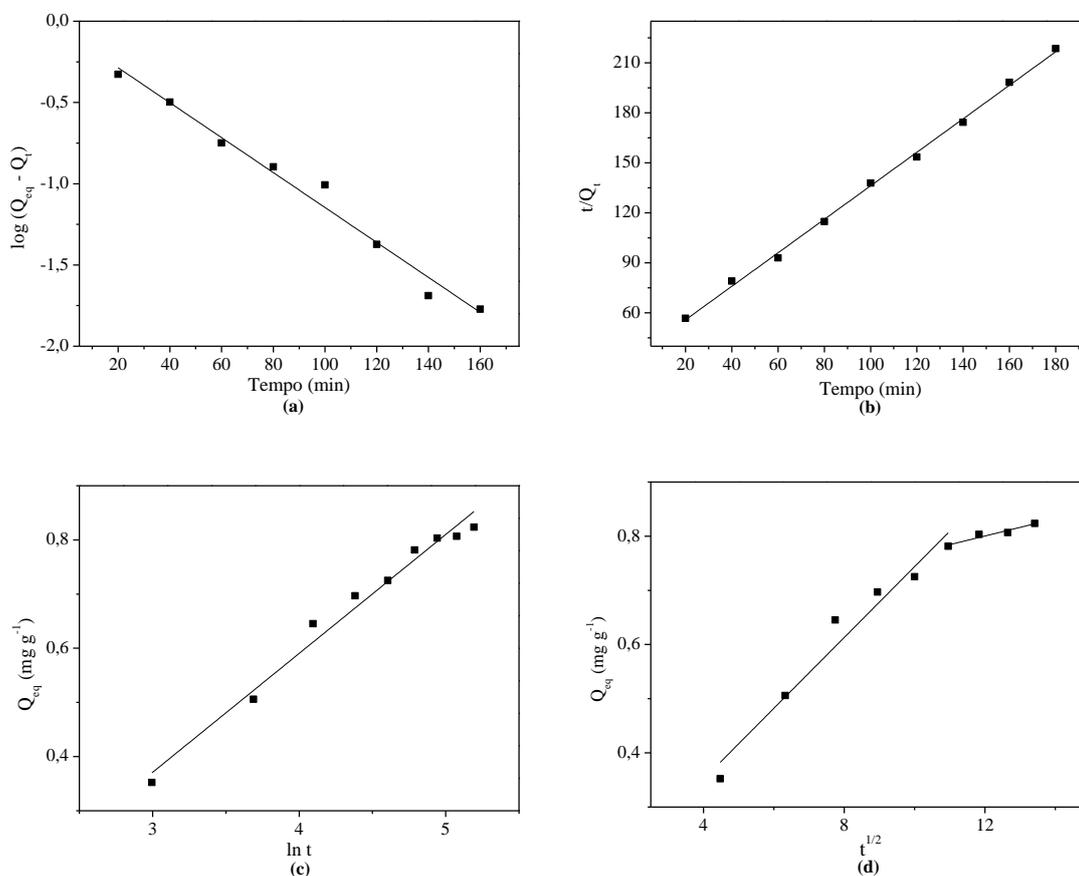


Figura 6: Modelos de pseudoprimeira ordem (a), pseudossegunda ordem (b), Elovich (c) e difusão intrapartícula (d) na adsorção de Cr sobre a torta das sementes de moringa.

Na Tabela 1 podem ser observados os parâmetros ajustados pelos modelos estudados.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos obtidos no estudo de adsorção de Cr sobre a torta das sementes de *M. oleifera* Lam.

<i>Pseudoprimeira ordem</i>		$Q_{eq}$ (exp.) (mg g <sup>-1</sup> )	<i>Pseudossegunda ordem</i>		
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	-0,025	0,824	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0,039	
$Q_{eq}$ (cal.) (mg g <sup>-1</sup> )	0,995		$Q_{eq}$ (cal.) (mg g <sup>-1</sup> )	0,848	
$R^2$	0,979		$R^2$	0,998	
<i>Elovich</i>		<i>Difusão intrapartícula</i>			
A	-0,288	$K_{i1}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,065	$K_{i2}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	0,016
B	0,219	$C_{i1}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,090	$C_{i2}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,609
$R^2$	0,978	$R^2$	0,954	$R^2$	0,914

Observando os valores de  $K_{t1}$  e  $K_{t2}$  (Tabela 1) obtidos por meio do modelo cinético de difusão intrapartícula, percebe-se que na segunda porção da reta há uma diminuição no valor, devido à taxa de difusão ser menor no estágio posterior principalmente pela diminuição na disponibilidade dos sítios ativos de adsorção (SUN, 2003).

Para o modelo de pseudoprimeira ordem (Tabela 1), por mais que o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) possa ser considerado satisfatório, os valores de  $Q_{eq}$  (exp.) e  $Q_{eq}$  (calc.) não se aproximaram entre si e assim, o melhor ajuste foi obtido para o modelo de pseudossegunda ordem. A concordância entre o alto valor de  $R^2$  e a proximidade entre os valores de  $Q_{eq}$  (exp.) e  $Q_{eq}$  (calc.), sugere que o processo de adsorção apresenta como característica a quimiossorção como etapa limitante (HO e MCKAY, 1999).

### 3.4 Isotermas de adsorção

A distribuição dos íons entre a solução e o biossorvente descreve o mecanismo de equilíbrio e pode ser expressa por um ou mais modelos de isotermas sendo que este fato fornece informações sobre a natureza do processo de adsorção e a capacidade máxima de sorção do material (FAROOQ et al., 2011). As isotermas de adsorção da torta das sementes de moringa e do carvão ativado são ilustradas pela Figura 7.

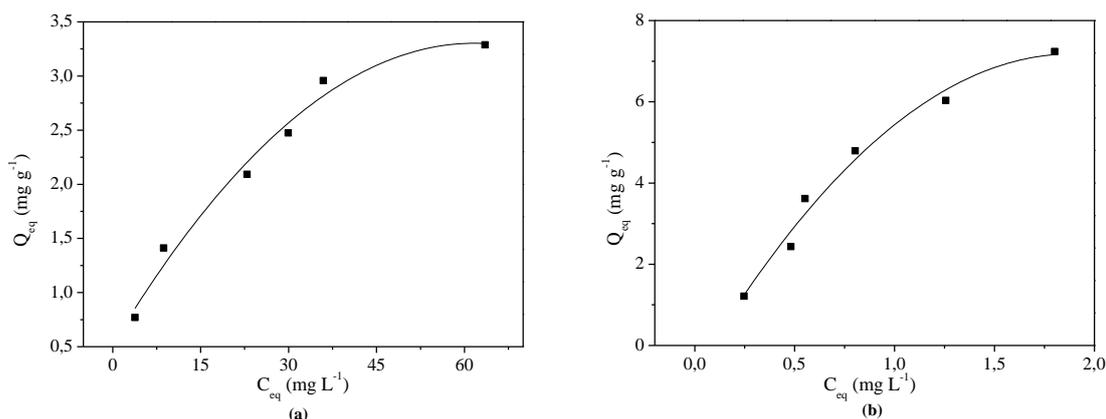


Figura 7: Isotermas de equilíbrio de adsorção de Cr sobre a torta das sementes de moringa (a) e sobre o carvão ativado (b) ( $C_0$ : 10 a 90 mg L<sup>-1</sup>; 400 mg; pH 5,0; 120 min; 200 rpm; 25 °C).

As isotermas de equilíbrio demonstram um comportamento favorável, indicando que conforme Montanher et al. (2005), a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da

concentração da solução. Os dados de adsorção foram ajustados conforme os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

O modelo matemático de Langmuir considera que o adsorvente possui um número definido de sítios ativos, sendo que cada sítio retém apenas uma molécula de adsorvato, que a energia de adsorção não depende da quantidade de material adsorvido e que as espécies adsorvidas não reagem com o meio entre si, sendo a adsorção restrita a uma monocamada (LIMOUSIN et al., 2007). A expressão linear do modelo é dada pela Equação 8:

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_{eq}}{Q_m} \quad (8)$$

em que,  $C_{eq}$  é a concentração do metal em equilíbrio na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $Q_{eq}$  a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_m$  a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $b$  é a constante de biossorção relacionada com as forças de interação adsorvente-adsorvato ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

A característica essencial da isoterma pode ser expressa pela constante (adimensional) denominada de parâmetro de equilíbrio ( $R_L$ ), expressa pela Equação 9:

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

nas quais,  $C_0$  a concentração inicial mais alta ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $b$  a constante de Langmuir. Se  $0 < R_L < 1$  a adsorção é considerada favorável (TAGLIAFERRO et al., 2011).

O modelo proposto por Freundlich considera que a adsorção de determinada substância ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (DELIYANNI et al., 2007). A expressão linear do modelo é expressa pela Equação 10:

$$\log Q_{eq} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (10)$$

nas quais,  $K_f$  representa a constante de Freundlich ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $n$  (adimensional) indica a intensidade de adsorção e está relacionado à heterogeneidade da superfície do adsorvente (FÁVERE et al., 2010).

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich é baseado na heterogeneidade da superfície do adsorvente e é amplamente utilizado na diferenciação de um processo de natureza física ou química (RAO e REHMAN, 2010) e é representado pela Equação 11:

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (11)$$

em que,  $Q_{eq}$  é a quantidade do metal adsorvido por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $Q_d$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $B_d$  é um coeficiente relacionado à energia de sorção ( $\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$ ) e  $\varepsilon$  é o Potencial de Polanyi ( $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq})$ ) ( $R$  é a constante universal dos gases ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura (Kelvin) e  $C_{eq}$  é concentração de equilíbrio na fase líquida ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

A energia de sorção ( $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )) é calculada pela Equação 12:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (12)$$

Os parâmetros obtidos pela linearização conforme os modelos matemáticos estudados podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de bioadsorção de Cr sobre a torta de *M. oleifera* Lam. e para o carvão ativado

Parâmetros	Adsorventes	
	<i>M. oleifera</i> Lam.	Carvão ativado
<i>Langmuir</i>		
$Q_m$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	3,191	12,048
$b$ ou $K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,089	0,814
$R_L$	0,120	0,013
$R^2$	0,993	1,000
<i>Freundlich</i>		
$K_f$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0,457	5,162
$n$	2,121	2,218
$R^2$	0,953	0,955
<i>Dubinin-Radushkevich</i>		
$Q_d$ ( $\text{mol g}^{-1}$ )	$2,0 \text{ e}^{-4}$	$3,0 \text{ e}^{-4}$
$E$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	10,000	13,948
$R^2$	0,968	0,961

De acordo com os resultados (Tabela 3), os valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) mostram que os adsorventes possuem bastante semelhança para os modelos estudados, sendo que o modelo matemático de Langmuir descreve melhor os dados de adsorção para ambos os materiais, ou seja, o processo ocorre em monocamada com uma energia de sorção equivalente para todos os sítios ativos (KALAVANTHY e MIRANDA, 2010) e o valor de  $R_L$  indicou que a adsorção é um processo favorável na faixa de concentração estudada para os materiais preparados (RODRIGUES e SILVA, 2009).

A capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) calculada e estimada foi de 3,191 mg de Cr por g da torta de moringa e o valor de  $b$  (ou  $K_L$ ) foi de 0,089 L  $mg^{-1}$ . O carvão ativado mostrou uma capacidade máxima de adsorção de 12,048  $mg\ g^{-1}$ , e levando em consideração seu alto custo, o torna um material inadequado para determinadas localidades ou tratamentos em maiores quantidades.

O parâmetro  $n$  (Tabela 3) resultou em um valor de 2,121 para a torta das sementes de moringa e 2,218 para o carvão ativado, sugerindo que o processo de adsorção do metal sobre o adsorvente ocorre de forma favorável uma vez que quando o valor de  $n$  estiver entre 1 e 10, indica uma adsorção dos íons sobre a superfície do biossorvente relativamente forte e indica presença de sítios altamente energéticos, ou seja, estes são os primeiros a serem ocupados pelos metais (SODRÉ, 2001; WITEK-KROWIAK, et al., 2011).

A energia média de sorção ( $E$ ) obtida por meio do modelo matemático de Dubinin-Radushkevich, diferencia um processo de natureza química daquele que possua natureza física (SINGHA e DAS, 2011). Quando os resultados estiverem em um intervalo de 1 a 8  $kJ\ mol^{-1}$ , indica uma adsorção física enquanto que, se estes valores estiverem acima de 8  $kJ\ mol^{-1}$  o processo será de natureza química (ONYANGO et al., 2006). Portanto, como o valor obtido neste experimento foi de 10,000  $kJ\ mol^{-1}$  para o biossorvente e 13,948  $kJ\ mol^{-1}$  para o carvão ativado, pode-se concluir que a adsorção de Cr sobre os materiais adsorventes trata-se de uma quimiossorção.

A Figura 8 ilustra a linearização das isotermas obtidas pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para o processo de adsorção utilizando a torta das sementes de moringa e o carvão ativado.

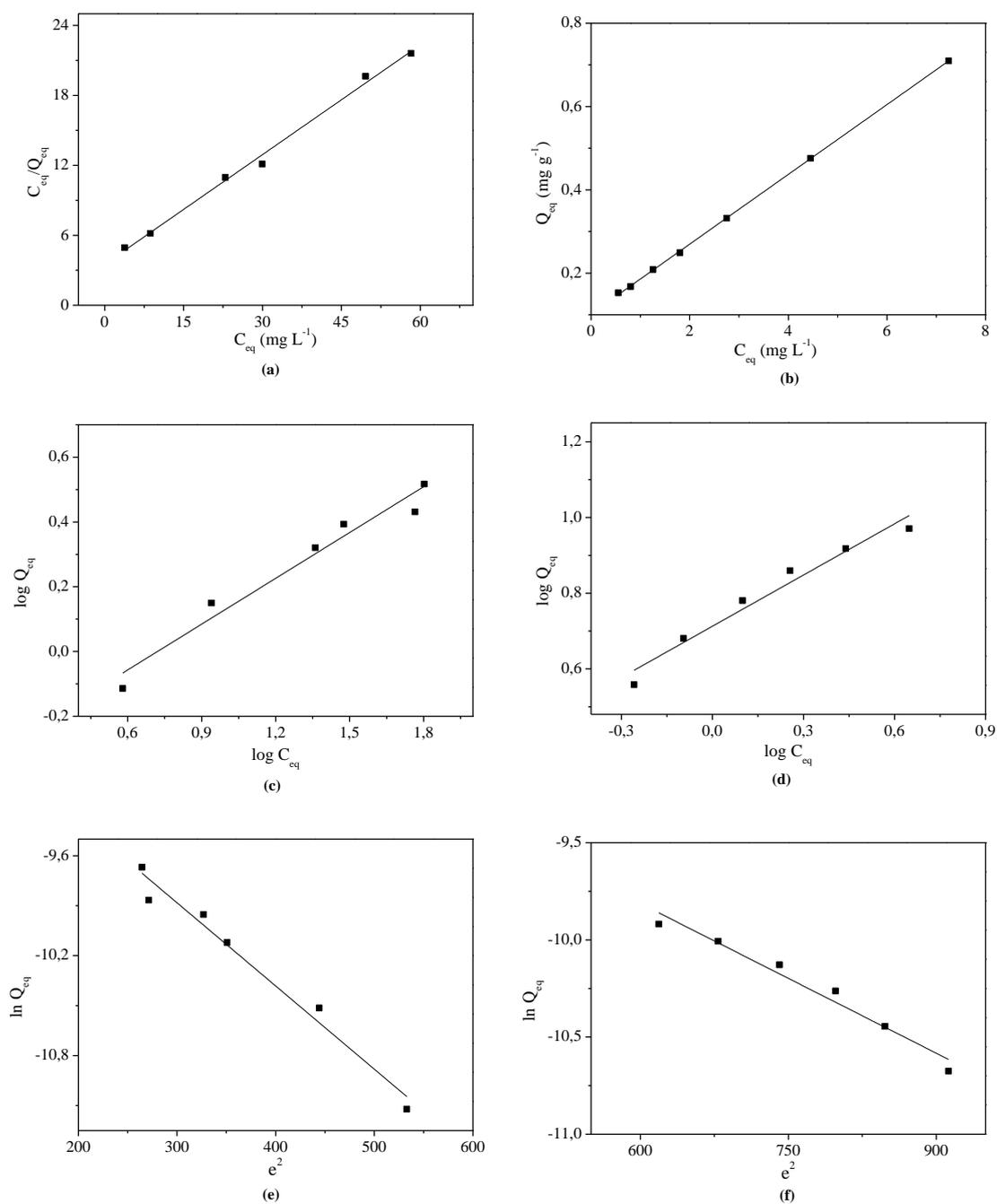


Figura 8: Linearizações pelos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a torta das sementes de moringa (a, c e e) e para o carvão ativado (b, d e f), respectivamente.

### 3.5 Parâmetros Termodinâmicos

O estado de um sistema líquido-sólido pode ser definido pelos parâmetros termodinâmicos (SOARES et al., 2005).

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) foram calculadas a partir das Equações 13 e 14 (SARI et al., 2007; GONÇALVES et al., 2008):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (13)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14)$$

sendo,  $K_d$  corresponde a relação entre  $Q_{eq}$  e  $C_{eq}$ ,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura utilizada no experimento (Kelvin). Por meio do gráfico linear de  $\ln K_d$  em função de  $1/T$  (sendo  $T$ , a temperatura em Kelvin) pode-se estimar os valores de  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ . A equação da reta obtida apresenta coeficiente angular correspondente à  $\Delta H^\circ/R$  e coeficiente linear correspondente à  $\Delta S^\circ/R$  (HAMEED et al., 2007).

A porcentagem de remoção de Cr sobre a torta das sementes de moringa em diferentes temperaturas pode ser observada pela Figura 9.

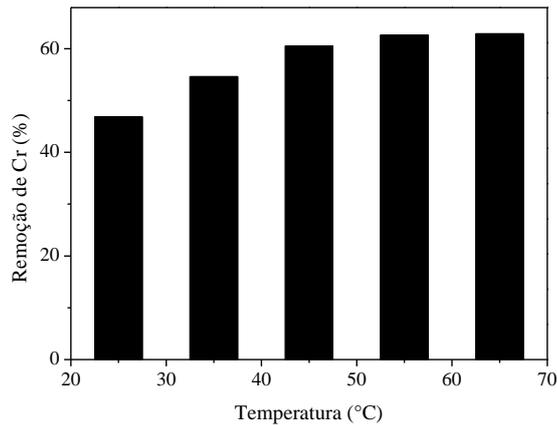


Figura 9: Eficiência de remoção (%) de Cr pela torta das sementes de *M. oleifera* Lam. em função da temperatura (°C) ( $C_0$ :  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , 400 mg, 120 min, 200 rpm).

Conforme a Figura 9, o aumento da temperatura provocou aumento da quantidade adsorvida no equilíbrio, indicando desta forma, um processo endotérmico (RODRIGUES e SILVA, 2009).

Os valores dos parâmetros termodinâmicos obtidos para o processo de adsorção em diferentes temperaturas podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos de adsorção de Cr sobre a torta das sementes de *M. oleifera* Lam.

Temperatura (°C)	$Q_{eq}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> )
25	2,915	5,273		
35	3,337	4,991		
45	3,698	4,710	13,674	28,194
55	3,828	4,428		
65	3,863	4,146		

Conforme os resultados (Tabela 3), mesmo os valores de  $\Delta G$  apresentando-se positivos, é possível perceber que com o aumento da temperatura, provoca uma pequena diminuição desses valores e assim, uma tendência aos valores negativos pode ser observada. Segundo Farooq et al. (2011), esta diminuição dos valores de  $\Delta G$  à medida que a temperatura aumenta, ilustra um aumento na espontaneidade do processo.

O valor positivo de  $\Delta H$  (Tabela 3) confirma a natureza endotérmica do processo (RODRIGUES e SILVA, 2009). Já o valor positivo de  $\Delta S$  indica um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução, o qual pode ocorrer devido à substituição de moléculas de água da solução previamente adsorvidas pelos íons Cr (SINGHA e DAS, 2011).

Apesar do valor de entalpia ser inferior a 40 kJ mol<sup>-1</sup>, caracterizando um processo de adsorção física (DOS SANTOS et al., 2010), os outros parâmetros observados como o valor da energia média de sorção (E) e o melhor ajuste obtido pelo modelo de pseudosegunda ordem confirmam sua natureza química.

### 3.6 Dessorção

A reversibilidade do processo de adsorção é denominada dessorção e corresponde à retirada do metal do sítio de ligação da superfície do adsorvente e espera-se que os íons H<sup>+</sup>

possam substituir os cátions adsorvidos pelo mecanismo de troca iônica (MIMURA et al., 2010). Este processo torna-se mais importante quando o material adsorvente utilizado possui custo elevado pelo fato de diminuir os gastos gerados pelo processo e, dependendo das características apresentada pelo material, pode garantir sua reutilização em outros ciclos do processo adsorativo (GUNDOGDU et al., 2009).

Neste experimento, foi observada uma porcentagem média de remoção de Cr sobre a torta das sementes de moringa de 40,48%. Deste total, cerca de 16,43% foram dessorvidos. Para o carvão ativado comercial, a porcentagem média de adsorção foi de 96,47% e do total adsorvido, cerca de 4,33% foram dessorvidos, indicando a ocorrência de uma forte interação entre o metal e o adsorvente, dificultando a retirada do íon e corroborando assim com os resultados de pseudossegunda ordem e dos valores da energia média de sorção (E) obtidos pelo modelo matemático de Dubinin-Radushkevich. Segundo Namasivayam et al. (1998), baixas taxas de dessorção sugerem um processo de quimissorção como sendo o modo principal de remoção de poluentes pelo adsorvente. Portanto, a porcentagem dessorvida não pode ser considerada satisfatória para uma possível reutilização deste biossorvente para novos processos de adsorção.

Outras soluções podem ser utilizadas no processo de dessorção, como por exemplo, ácido sulfúrico, ácido acético, ácido nítrico, etc., visto que, em condições ácidas, os íons Cr são deslocados pelos prótons nos sítios ativos de ligação (GUNDOGDU et al., 2009).

Portanto, além da possibilidade da utilização de outras soluções extratoras ou até mesmo de HCl em outras concentrações, surge também o processo de incineração como uma alternativa para a destinação final do biossorvente contendo o contaminante.

Devido ao baixo custo apresentado pelo biossorvente, por tratar-se de um material biodegradável e ser encontrado em abundância, após os tratamentos adequados como incineração, por exemplo, o volume resultante do adsorvente pode ser introduzido na composição de concretos, tijolos, cerâmicas, objetivando principalmente a redução de custos e a obtenção de propriedades mecânicas superiores as do material de origem (BEZERRA et al., 2011). Para que isso se torne possível, é necessário possuir um sistema efetivo e adequado para reduzir as emissões atmosféricas de gases tóxicos ao meio ambiente, tornando o mesmo dispendioso.

Portanto, o incentivo na busca de novas alternativas de tratamento é necessário, principalmente se estas técnicas forem eficientes e ao mesmo tempo de baixo custo, com o objetivo de uma destinação final adequada aos resíduos contendo metais pesados tóxicos provenientes dos processos de adsorção para tratamento de corpos hídricos contaminados.

## 4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste experimento permitem concluir que as condições ótimas para o processo de adsorção de Cr sobre a torta das sementes de moringa foram de pH 5,0, 400 mg do adsorvente e um tempo de 120 min de contato com a solução.

De acordo com os valores obtidos pelo modelo de pseudossegunda ordem e pelo valor de energia média de sorção (E), o processo mostrou possuir natureza química e o valor da entalpia obtido caracterizou sua natureza endotérmica.

Mesmo todos os modelos matemáticos apresentando valores elevados de  $R^2$ , aquele que melhor se ajustou foi o modelo matemático de Langmuir tanto para a torta das sementes de moringa quanto para o carvão ativado, demonstrando uma adsorção em monocamada com uma capacidade máxima de adsorção ( $Q_m$ ) de 3,191 mg g<sup>-1</sup> e 12,048 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente.

O valor da porcentagem média de remoção de Cr pelo adsorvente comercial foi mais elevado que o biossorvente, porém, devido ao baixo custo, ser de fácil aquisição e ser biodegradável faz com que o coproduto das sementes de moringa torne-se uma alternativa viável para o tratamento de soluções aquosas contaminadas.

## 5 REFERÊNCIAS

AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, n.12, p. 2243–2257, 2007.

ALVES, V. N. et al. Determination of cadmium in alcohol fuel using *Moringa oleifera* seeds as biosorbent in an on-line system coupled to FAAS. **Talanta**, v. 80, n. 3, p. 1133-1138, 2010.

ANWAR, F. et al. *Moringa oleifera*: A food plant with multiple medicinal uses. **Phytoterapy Research**, v.21, p. 17-25, 2007.

ARAÚJO, C. S. T. et al. Characterization and use of *Moringa oleifera* seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 9, p.2198-2203, 2010.

BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Ed. UFV: Viçosa, 2007. 189 p.

BEZERRA, I. M. T. et al. Aplicação da cinza da casca do arroz em argamassa de assentamento. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 6, p. 639–645, 2011.

BHATTI, H. N. et al. Removal of Zn (II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam. (horseradish tree) biomass. **Process Biochemistry**, v. 42, p. 547-553, 2007.

BLÁZQUEZ, G. et al. The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone. **Chemical Engineering Journal**, v. 148, p. 473-479, 2009.

CÁCERES, A. et al. *Moringa oleifera* (Moringaceae): etnobotanical studies in Guatemala. **Economic Botany**, v.45, n. 4, p. 522-523, 1991.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135 – 224, 2000.

DELIYANNI, E. A.; PELEKA, E. N.; LAZARIDIS, N. K. Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 478-486, 2007.

DOS SANTOS, V. C. G. et al. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science & Technology**, v. 62, n. 2, p. 457 – 465, 2010.

FAROOQ, U. et al. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400–410, 2011.

FÁVERE, V. T.; RIELLA, H. G.; ROSA, S. Cloreto de n-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1476–1481, 2010.

FENG, N. et al. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified Orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 1, p. 49–54, 2011.

GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, L. C. A.; GUERREIRO, M. C. Nióbia magnética como adsorvente de contaminantes orgânicos em meio aquoso: efeito da temperatura e do pH. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 518–522, 2008.

GONÇALVES Jr., A. C. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.

GUNDOGDU, A. et al. Biosorption of Pb (II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 62–69, 2009.

GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. **Journal of Hazardous Materials**, v. 15, n. 1, p.134–142, 2008.

HAMEED, B. H.; AHMAD, A. A.; AZIZ, N. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 133, p. 195-203, 2007.

HAN, R. et al. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and metylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 1140 – 1149, 2010.

HSIEH, C. T.; TENG, H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. **Carbon**, v. 38, p. 863 – 869, 2000.

HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

IUPAC - International Union Pure and Applied Chemistry . Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives: method 1121. In: Paquot C, Haufenne A (eds) Determination of moisture and volatiles matter content. DC: Blackwell, Oxford, 1988.

KALAVANTHY, M. H.; MIRANDA, L. R. *Moringa oleifera* – A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 188 – 199, 2010.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

LIU, Y., LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229-242, 2008.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1987. 315 p.

MIMURA, A. M. S. et al. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto rice bran. **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 2-3, p. 207–211, 2005.

NAMASIVAYAM, C.; PRABHA, D.; KUMUTHA, M. Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption on to banana pith. **Bioresource Technology**, v. 64, n. 1, p. 77–79, 1998.

NOMANBHAY, S. M.; PALANISAMY, K. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 1, p. 43 – 53, 2005.

OLIVEIRA, J. T. A. et al. Compositional and nutritional attributes of seeds from the multiple purpose tree *Moringa oleifera* Lamarck. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 815-820, 1999.

OLIVEIRA, E. A. et al. Equilibrium studies for the sorption of chromium and nickel from aqueous solutions using raw rice bran. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3485–3490, 2005.

ÖNAL, Y. et al. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 128, n. 2-3, p. 150-157, 2006.

ONYANGO, M. S. et al. Uptake of fluoride by  $Al^{3+}$  pretreated low-silica synthetic zeolites: adsorption equilibrium and rate studies. **Separation Science and Technology**, v. 41, p. 683 – 704, 2006.

PAGNANELLI, F. et al. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 20, p. 4709–4717, 2003.

PASCOAL NETO, C. et al.  $^{13}C$  solid-state nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared studies of the thermal decomposition of cork. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 4, n. 3, p. 143–151, 1995.

PATERNIANI, J. E. S.; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R. Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 6, p. 765-771, 2009.

RAO, R. A. K.; REHMAN, F. Adsorption studies on fruits of Gular (*Ficus glomerata*): Removal of Cr (VI) from synthetic wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 405 – 412, 2010.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, n. 5, p. 1206 – 1211, 2009.

SARI, A. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 283–291, 2007.

SINGHA, B.; DAS, K. S. Biosorption of Cr (VI) ions from aqueous solutions: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 84, p. 221 – 232, 2011.

SOARES, M. R.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Parâmetros termodinâmicos da reação de adsorção de boro em solos tropicais altamente intemperizados. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1014-1022, 2005.

SODRÉ, F. F., LENZI, E., COSTA, A. C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do Comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SRIVASTAVA, V. C. et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p. 89-104, 2006.

STUART, B. H. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. 1 st ed. John Wiley and Sons, Inc., 2004. 224p.

SUN, Q.; YANG, L. The Adsorption of Basic Dyes from Aqueous Solution on Modified Peat-Resin Particle. **Water Research**, v. 37, p. 1535-1544, 2003.

TAGLIAFERRO, G. V. et al. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (V) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

VADIVELAN, V.; KUMAR, K. V. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 286, n.1, p. 90-100, 2005.

VIEIRA, M. G. A. et al. Biosorption of chromium (VI) using a *Sargassum* sp packed-bed column. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3094-3099, 2008.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168–1176, 2008.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic absorption spectrometry. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999, 941 p.

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent. **Desalination**, v. 265, n. 1-3, p. 126 – 134, 2011.

## CAPÍTULO V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram a importância de estudos nacionais e regionais voltados ao cultivo da espécie *Moringa oleifera* Lam. visto que a mesma possui características bastante atraentes e principalmente a possibilidade de agregação de valor em seus coprodutos originados.

O material utilizado neste estudo apresentou boa capacidade adsorptiva e consequente eficiência na remoção de metais pesados tóxicos (Cd, Pb e Cr) de soluções aquosas contaminadas mesmo sem ter sofrido nenhum tratamento prévio. Sabendo disso, estudos relacionados à modificação deste bioissorvente objetivando um provável aprimoramento de suas características naturais de adsorção poderiam ser realizados, além de outras condições de operação e recuperação do material adsorvente, variando a solução desissorvente para os três metais estudados.

Com relação à adsorção dos metais Cd, Pb e Cr pelo bioissorvente, foi obtida a seguinte ordem em mmol g<sup>-1</sup>: Cd = 0,070 > Cr = 0,061 > Pb = 0,059. A menor quantidade adsorvida do metal Pb, pode ser explicada pelo fato deste elemento possuir maior massa molar que os demais metais estudados. Já a menor adsorção de Cr em relação ao Cd pode ser devido ao fato do Cr, mesmo tendo massa molar menor do que o Cd possuir raio iônico maior, o que pode sugerir uma menor adsorção do metal.

Quanto às quantidades adsorvidas dos metais pelo adsorvente (Q<sub>eq</sub>), em mg g<sup>-1</sup>, obtidas a partir das isotermas de adsorção, os valores estimados foram de: Pb = 8,042 > Cd = 5,101 > Cr = 3,283, justificando as porcentagens de remoção obtidas com valores de 80,23, 57,21 e 40,48% respectivamente. A maior porcentagem de remoção dos íons Pb relacionado aos demais, deve-se ao fato deste elemento possuir maior eletronegatividade e ainda possuir o menor raio iônico que Cd e Cr.

Além da utilização deste coproduto como material adsorvente, fica evidenciado a importância de estudos relacionados à possível aplicabilidade do mesmo como matriz na incorporação de macro e micronutrientes, que poderiam ser adicionados e devolvidos ao solo configurando um sistema de adubação. E desta forma, espera-se que os resultados obtidos neste trabalho não sejam apenas uma parte de estudos relacionados à remediação de compartimentos ambientais e sim, que os mesmos possam servir de incentivo para que se realizem mais pesquisas objetivando principalmente a sustentabilidade ambiental.