

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL-SANEAMENTO AMBIENTAL**

SARAH DE ABREU MOREIRA

**ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE EFLUENTE AQUOSO
USANDO BAGAÇO DO PEDÚNCULO DE CAJU: ESTUDO DE
BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

**FORTALEZA
2008**

SARAH DE ABREU MOREIRA

**ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE EFLUENTE AQUOSO
USANDO BAGAÇO DO PEDÚNCULO DE CAJU: ESTUDO DE
BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

FORTALEZA

2008

SARAH DE ABREU MOREIRA

**ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE EFLUENTE AQUOSO
USANDO BAGAÇO DO PEDÚNCULO DE CAJU: ESTUDO DE
BATELADA E COLUNA DE LEITO FIXO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

Aprovada em 20/06/2008

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento (Orientador)
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos
Universidade Federal do Ceará – UFC

Prof^a. Glória Maria Marinho S.Sampaio
Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará - CEFET

Deus nos concede, a cada dia, uma página de vida nova no livro do tempo. Aquilo que colocamos nela corre por nossa conta.

Francisco Cândido Xavier (Chico Xavier)

Dedico este trabalho aos meus pais, Ângela e Wellington, pelo apoio e amor, aos meus irmãos Rebeca, Sabrina, Vivian, Erick e Vitor, pelos momentos de alegria e diversão, e ao meu querido amor, André Luiz, pelo amor, dedicação e apoio incondicional.

AGRADECIMENTOS

Em especial, ao Prof. Ronaldo pelo voto de confiança, pela orientação, incentivo e paciência.

Aos amigos Wagner e André Gadelha, por todo conhecimento transmitido e pelas colaborações oferecidas durante a pesquisa.

Aos colegas Rivelino e Jefferson, pelo companheirismo e amizade.

Aos estudantes André Henrique e Tiago pela ajuda e companheirismo no desenvolvimento dos trabalhos experimentais.

Aos colegas do Laboratório de Análise de Traços (LAT), Isabelle, Paula Marcele, Daniel, Leandro, Carol, Kátia, Aparecida, Vicente, Nilton Filho, Ionete e Isadora, pelos momentos de alegria e amizade.

Ao meu esposo lindo, André Luiz, pelo incentivo, amor, por acreditar em mim e pela ajuda nas correções.

A minhas irmãs, Rebeca e Sabrina, por estarem sempre presentes e por terem tido paciência comigo.

Aos colegas da turma 2006.1 do Mestrado em Saneamento Ambiental, pelos conhecimentos compartilhados durante o período das disciplinas.

Aos professores e funcionário do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) e do Departamento de Química Analítica e Físico-Química, em especial ao funcionário Marcos, por toda a ajuda prestada durante a reforma do laboratório.

Ao Dr. Edy de Sousa Brito, da EMBRAPA –CE, por ceder gentilmente o bagaço do caju para este estudo.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da Embrapa Agroindústria Tropical –CE, pela concessão do aparelho para realização do MEV.

Ao Laboratório de Raios-X da UFC, em especial, ao Daniel Andrade, pela realização da Fluorescência de Raio-X.

A CAPES pela bolsa concedida durante o Mestrado.

Ao Mestre Jesus, pelos momentos de serenidade e paz, e por me ajudar a crescer e a tornar-me uma pessoa melhor.

A todos que de alguma maneira participaram da realização desse trabalho.

RESUMO

O uso de resíduos agroindustriais puros ou modificados quimicamente para a remoção de metais em efluentes industriais aparece como uma alternativa promissora às tecnologias existentes. Os agrosíduos são bastante estudados devido à sua abundância, baixo custo, biodegradabilidade e a não formação de lodo. Neste trabalho utilizou-se o bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale* L.) como adsorvente para remoção de metais pesados de solução aquosa e de efluente produzido por uma indústria de galvanoplastia localizada em Fortaleza (Ceará – Brasil). Foram estudados os sistemas de adsorção em batelada e coluna de leito fixo. Na etapa de batelada foram avaliados o tratamento químico, o efeito do tamanho das partículas, o efeito da concentração do adsorvente e o efeito do pH. Os resultados indicaram que o tratamento dado ao bagaço do pedúnculo de caju com NaOH 0,1 mol.L⁻¹/3 horas foi mais eficiente na remoção dos íons metálicos. Este material foi usado para o estudo de adsorção dos metais com as seguintes características: faixa de tamanho de partículas de 20-59 mesh, concentração de 50 g/L e pH 5,0. O estudo de cinética indicou que o equilíbrio de adsorção multielementar foi atingido em 60 minutos (pH 5,0) e segue cinética de pseudo-segunda ordem. Foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich para avaliar a capacidade de adsorção dos metais pesados pelo bagaço do pedúnculo de caju. O modelo de Langmuir foi adequado para todos os íons metálicos em um sistema multielementar. Na segunda etapa da pesquisa foram realizados experimentos para otimização das condições operacionais da coluna. Os resultados mostraram que uma vazão de 3,0 mL/min e uma altura de 12,0 cm de leito aumentaram o percentual de remoção para todos os metais tóxicos estudados. As curvas de ruptura investigadas para um sistema multielementar indicaram que a ordem das capacidades de adsorção foi a seguinte: Pb²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺. A aplicabilidade dos estudos de coluna numa amostra real, oriunda de empresa de galvanoplastia contendo Cu²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺, foi eficiente para remoção dos íons Ni²⁺ e Zn²⁺. A dessorção dos íons metálicos, retidos na coluna, foi eficiente usando HCl 1,0 mol/L como eluente. Os ensaios de reciclagem da coluna mostraram que o adsorvente pode ser utilizado apenas num ciclo.

Palavras-chave: adsorção, metais tóxicos, bagaço do pedúnculo de caju.

ABSTRACT

Recently, the use of agroindustry residues (pure or chemically modified) for metal removal from industrial effluents offers a potential alternative to existing treatment technologies. The agrowastes are most studied because are readily available, cheap, biodegradable, sludge free and of low cost and land investment. In this work was used the cashew (*Anacardium occidentale* L.) peduncle bagasse as adsorbent for metal removal from aqueous solution and wastewater aqueous from electroplating industries local (Fortaleza, Ceara-Brazil). Adsorption systems in batch and fixed bed column were studied. Previously was investigated the chemical treatment, the particle size effect, adsorbent concentration and pH effect. The results showed that the treatment employed in the cashew peduncle bagasse with 0.1M NaOH for 3 h was the most efficient. The material characteristics: used on metal adsorption were: particle size ranged 20 – 59 mesh, adsorbent concentration (50g/L) at pH 5.0. The kinetic study indicated that the adsorption equilibrium multielementary were achieved in 60 minutes (pH 5.0) and followed a pseudo-second order model. The adsorption capacity of cashew peduncle bagasse for heavy metals had been evaluated using Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. The Langmuir's model gave best results for all metal ions in a multielementary system. In the second step of the work were carried out experiments to optimization of the column operational parameters. The results showed that for a flow rate of 3.0 mL/min and bed height of 12.0 cm there is an increased on the metal removal. The breakthrough curves for multielementary system indicated the order for adsorption capacity: $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Ni^{+2} > Zn^{+2} > Cd^{+2}$. The column parameters obtained with the synthetic effluents were applied in a real sample contained Cu^{+2} , Ni^{+2} and Zn^{+2} . It was found to be an efficient for the removal of Ni^{+2} and Zn^{+2} . The metal desorption on the column was efficient using 1.0 M HCl as eluent. The tests of recycling of the column showed that the adsorbent can be used only for a cycle.

Keywords: Adsorption, toxic metals, cashew peduncle bagasse.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	4
2.1	OBJETIVO GERAL	4
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3	REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1	POLUIÇÃO E MEIO AMBIENTE	5
3.2	METAIS TÓXICOS	6
3.2.1	<i>Considerações Gerais</i>	6
3.2.2	<i>O Chumbo (Pb)</i>	10
3.2.3	<i>O Cobre (Cu)</i>	11
3.2.4	<i>O Níquel (Ni)</i>	12
3.2.5	<i>O Cádmio (Cd)</i>	13
3.2.6	<i>O Zinco (Zn)</i>	14
3.3	TRATAMENTOS CONVENCIONAIS EMPREGADOS NA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	15
3.4	BIOSSORÇÃO	17
3.5	BIOMASSAS	18
3.6	CAJU (<i>ANARCADIUM OCCIDENTALE L.</i>)	20
3.7	ADSORÇÃO	23
3.7.1	<i>Cinética de adsorção</i>	25
3.7.1.1	Modelo de pseudo-primeira ordem	26
3.7.1.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	27
3.7.1.3	Modelo de difusão intrapartícula	28
3.7.2	<i>Isotermas de adsorção</i>	29
3.7.2.1	Isoterma de Langmuir	31
3.7.2.2	Equilíbrio multicomponente (Modelo estendido de Langmuir)	33
3.7.2.3	Isoterma de Freundlich	34
3.8	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	35
3.8.1	<i>Curva de ruptura</i>	36
3.8.2	<i>Parâmetros para o projeto de colunas de leito fixo</i>	39
3.8.2.1	Densidade aparente (ρ_{ap}) e de empacotamento (ρ_E)	39
3.8.2.2	Tempo para o estabelecimento da zona de adsorção primária, $ZAP,(t_x)$	40
3.8.2.3	Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t_{σ})	40
3.8.2.4	Tempo necessário para formação inicial da ZAP (t_f)	41
3.8.2.5	Razão de profundidade do leito adsorvente	41
3.8.2.6	Percentual de saturação da coluna	41
3.8.2.7	Capacidade de remoção da coluna	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	OBTENÇÃO DO BAGAÇO DO PEDÚNCULO DE CAJU	43
4.2	REAGENTES	43
4.3	PREPARO DAS SOLUÇÕES	44
4.4	PREPARAÇÃO DO BAGAÇO DO PEDÚNCULO DE CAJU COMO ADSORVENTE	44
4.5	ADSORÇÃO EM BATELADA	44
4.5.1	<i>Efeito do tratamento químico no adsorvente</i>	45
4.5.2	<i>Efeito do tamanho das partículas</i>	45
4.5.3	<i>Efeito da concentração do adsorvente</i>	46
4.5.4	<i>Influência do pH</i>	46
4.5.5	<i>Cinética de adsorção</i>	47
4.5.6	<i>Isotermas de adsorção</i>	47
4.6	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	47
4.6.1	<i>Caracterização do leito adsorvente</i>	48
4.6.2	<i>Parâmetros operacionais (vazão volumétrica e altura do leito)</i>	49
4.6.3	<i>Curvas de ruptura</i>	49

4.6.4	<i>Regeneração da coluna</i>	49
4.7	PROCEDÊNCIA DO EFLUENTE	50
4.8	DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA (EAA)	50
4.9	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	51
4.9.1	<i>Estudo da superfície do adsorvente</i>	51
4.9.2	<i>Espectroscopia no infravermelho (FT - IR)</i>	52
4.9.3	<i>Fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF)</i>	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	EFEITO DO TRATAMENTO QUÍMICO DADO AO ADSORVENTE	53
5.2	EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS	57
5.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ADSORVENTE	59
5.4	INFLUÊNCIA DO PH NA REMOÇÃO DOS ÍONS METÁLICOS	61
5.5	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	62
5.6	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	68
5.6.1	<i>Isotermas de adsorção em sistema monoelementar</i>	68
5.6.2	<i>Isotermas de adsorção em sistema multielementar</i>	76
5.6.3	<i>Efeito de competição na adsorção dos íons metálicos</i>	84
5.7	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	89
5.7.1	<i>Caracterização física do leito adsorvente</i>	89
5.7.2	<i>Caracterização química do adsorvente</i>	89
5.7.2.1	<i>Estudo da superfície do adsorvente</i>	89
5.7.2.2	<i>Análise de infravermelho</i>	91
5.7.2.3	<i>Análise por Fluorescência de raios-X</i>	93
5.7.3	<i>Escolha dos parâmetros operacionais da coluna (vazão e altura do leito)</i>	94
5.7.4	<i>Curvas de ruptura - sistema monoelementar</i>	99
5.7.5	<i>Curvas de ruptura – sistema multielementar</i>	101
5.7.6	<i>Curvas de ruptura para amostra de efluente real</i>	107
5.8	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE	111
5.9	CICLOS DE REUTILIZAÇÃO DA COLUNA	112
6	CONCLUSÕES	114
7	SUGESTÕES	116
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Amostras de caju. (a) O fruto do caju (castanha) e o pseudofruto ou pedúnculo; (b) Bagaço de caju resultante da extração do suco.....	21
Figura 2 - Comportamento de algumas isotermas de adsorção (Alves, 2007).....	30
Figura 3 – Representação de uma Curva de Ruptura.....	37
Figura 4 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.....	38
Figura 5 - Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla.	38
Figura 6 – Bagaço do pedúnculo de caju triturado em liquidificador.	43
Figura 7 – Esquema experimental do sistema de adsorção em batelada.....	45
Figura 8 – Foto do sistema operacional de adsorção em coluna de leito fixo.....	48
Figura 9 - Foto do Espectrofotômetro de Absorção Atômica utilizado para a determinação dos íons metálicos.	51
Figura 10 - Percentual de remoção do íon Pb^{2+} da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos. Significado T1-T10, ver legenda na Tabela 11.....	55
Figura 11 - Percentual de remoção do íon Cu^{2+} da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos. Significado T1-T10, ver legenda na Tabela 11.....	55
Figura 12 - Percentual de remoção do íon Ni^{2+} da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos. Significado T1-T10, ver legenda na Tabela 11.....	56
Figura 13 - Percentual de remoção do íon Cd^{2+} da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos. Significado T1-T10, ver legenda na Tabela 11.....	56
Figura 14 - Percentual de remoção do íon Zn^{2+} da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos. Significado T1-T10, ver legenda na Tabela 11.....	57
Figura 15 - Percentual de remoção dos íons metálicos pelo BPC tratado para diferentes faixas de tamanho de partículas. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, $C_{biomassa} = 30$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).	58
Figura 16 – Bagaço do pedúnculo de caju após tratamento com NaOH 0,1 mol/L e no tamanho de partícula 20 – 59 mesh.	59
Figura 17 – Efeito da concentração de adsorvente na remoção dos íons metálicos pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).	60
Figura 18 - Influência do pH na remoção dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).....	61
Figura 19 – Cinética de adsorção dos íons metálicos pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).	63
Figura 20 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção dos íons metálicos pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).....	64
Figura 21 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção dos íons metálicos pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).....	65
Figura 22 – Isoterma de adsorção monoelementar para o íon Pb^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).	68
Figura 23 – Isoterma de adsorção monoelementar para o íon Cu^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).	69
Figura 24 – Isoterma de adsorção monoelementar para o íon Ni^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).	69
Figura 25 – Isoterma de adsorção monoelementar para o íon Cd^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).	70
Figura 26 – Isoterma de adsorção monoelementar para o íon Zn^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).	70
Figura 27 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelementar para o íon Pb^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ C$).....	73

Figura 28 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelmentar para o íon Cu^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	73
Figura 29 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelmentar para o íon Ni^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	74
Figura 30 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelmentar para o íon Cd^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	74
Figura 31 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelmentar para o íon Zn^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	75
Figura 32 – Isoterma de adsorção multielemtar para o íon Pb^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	77
Figura 33 – Isoterma de adsorção multielemtar para o íon Cu^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	77
Figura 34 – Isoterma de adsorção multielemtar para o íon Ni^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	78
Figura 35 – Isoterma de adsorção multielemtar para o íon Cd^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	78
Figura 36 – Isoterma de adsorção multielemtar para o íon Zn^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	79
Figura 37 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielemtar para o íon Pb^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	80
Figura 38 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielemtar para o íon Cu^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	80
Figura 39 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielemtar para o íon Ni^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	81
Figura 40 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielemtar para o íon Cd^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	81
Figura 41 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielemtar para o íon Zn^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	82
Figura 42 – Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Ni^{2+} numa solução multielemtar. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	85
Figura 43 – Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Cd^{2+} numa solução multielemtar. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	86
Figura 44 – Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Zn^{2+} numa solução multielemtar. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	86
Figura 45 – Micrografia do BPC bruto com tamanho de partícula de 20 -59 mesh (500X).	90
Figura 46 – Micrografia do BPC tratado com $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}/3 \text{ h}$ com tamanho de partícula de 20 – 59 mesh (500X).	90
Figura 47 – Espectros no infravermelho do bagaço do pedúnculo de caju tratado e não tratado.	92
Figura 48 – WDXRF dos íons metálicos adsorvidos no bagaço do pedúnculo de caju tratado.	94
Figura 49 – Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 3,0 mL/min. Condições: solução multielemtar $C_o = 100 \text{ mg/L}$, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	95
Figura 50 – Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 6,0 mL/min. Condições: solução multielemtar $C_o = 100 \text{ mg/L}$, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	96
Figura 51 – Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 8,0 cm. Condições: solução multielemtar $C_o = 100 \text{ mg/L}$, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão volumétrica = 3,0 mL/min e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	97

Figura 52 – Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 12,0 cm. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão volumétrica = 3,0 mL/min e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	98
Figura 53 – Curvas de ruptura monoelementar dos íons (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) no bagaço do pedúnculo de caju tratado. Condições: solução monoelementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão volumétrica = 3,0 mL/min, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	99
Figura 54 – Curvas de ruptura multielementar dos íons (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) no bagaço do pedúnculo de caju tratado. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão volumétrica = 3,0 mL/min, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	102
Figura 55 – Curva de ruptura para amostra de efluente real no bagaço do pedúnculo de caju. Condições: pH 7,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão volumétrica = 3,0 mL/min, altura do leito= 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	107
Figura 56 – Curva de ruptura para amostra de efluente real no bagaço do pedúnculo de caju. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão volumétrica = 3,0 mL/min, altura do leito= 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	108
Figura 57 – Percentagem de remoção dos íons metálicos do leito adsorvente utilizando HCl 1,0 mol/L como eluente. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	111
Figura 58 – Percentagem de remoção dos íons metálicos do leito adsorvente utilizando HNO_3 1,0 mol/L como eluente. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	112
Figura 59 – Eficiência de remoção dos íons metálicos em função do número de ciclos de utilização do leito adsorvente (BPC tratado). Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Setores industriais com maior presença de metais pesados nos efluentes.	8
Tabela 2 - Classificação de alguns metais suspeitos de serem cancerígenos em seres humanos e animais pela USEPA, IARC e ACGIR/OSHA	9
Tabela 3 - Valores máximos aceitáveis para o lançamento de efluentes contendo metais pesados em corpos d'água.....	9
Tabela 4 – Classificação de resíduos que podem ser utilizadas como biossorbentes (Pino, 2005).....	19
Tabela 5 – Uso de algumas biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas.....	19
Tabela 6 – Principais componentes do pedúnculo fresco (FAO, 1986).....	22
Tabela 7 – Percentuais em massa (%m/m) dos elementos metálicos presentes nas cinzas do bagaço do pedúnculo de caju.	22
Tabela 8 – Composição química, expressa como percentagem, da matéria seca do subproduto do pseudofruto do caju (<i>Anarcadium occidentale</i> L.) desidratado (Ferreira <i>et al.</i> , 2007b).....	22
Tabela 9 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.	25
Tabela 10. Valores limites de RL para o comportamento do processo de adsorção.....	33
Quadro 1 – Tipos, equações e curvas de isotermas de adsorção.	35
Tabela 11 – Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.....	51
Tabela 12 - Capacidade de adsorção (Q) dos íons metálicos pelo bagaço de caju com diversos tratamentos químicos.	54
Tabela 13 - Parâmetros de cinética de adsorção no BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	67
Tabela 14. Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação (R^2) em sistema monoelementar.....	75
Tabela 15. Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons metálicos em estudo para uma concentração monoelementar entre 10 e 1000mg/L.	76
Tabela 16 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação (R^2) em sistema multielementar.	82
Tabela 17 – Propriedades da tabela periódica dos íons metálicos em estudo (Atkins e Jones, 2001).	83
Tabela 18. Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons metálicos em estudo para uma concentração multielementar entre 10 e 1000mg/L.....	83
Tabela 19. Comparação da capacidade de adsorção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} com alguns resíduos agrícolas e carvão ativado em sistema de batelada.	87
Tabela 20 - Parâmetros físicos do adsorvente (bagaço do pedúnculo de caju) e do sistema de coluna.....	89
Tabela 21 – Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho do bagaço do pedúnculo de caju tratado e não trado.	92
Tabela 22 – Percentuais em massa (% m/m) dos elementos encontrados do BPC.	93
Tabela 23 – Volumes de ruptura (V_b) e volumes de saturação (V_x) obtidos para as vazões volumétricas estudadas. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).....	96
Tabela 24 - Tempo de detenção hidráulico observado (TDH) para o sistema de coluna nas diferentes vazões volumétricas estudadas. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	97
Tabela 25 – Volumes de ruptura (V_b) e volumes de saturação (V_x) obtidos para as alturas de leito estudadas. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, vazão volumétrica = 3,0 mL/min e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	98
Tabela 26 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução monoelementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	100
Tabela 27 - Parâmetros t_x , t_σ , t_f , f , δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução monoelementar.....	100
Tabela 29 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).	102
Tabela 30 - Parâmetros t_x , t_σ , t_f , f , δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.	103
Tabela 31 - Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas multielementar de batelada e coluna. Condições: 100 mg/L em pH 5,0.	104

Tabela 32 - Comparação da capacidade de adsorção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} com alguns biossorventes para sistemas de leito fixo.	105
Tabela 33 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura para amostra de efluente real. Condições: pH 7,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).	109
Tabela 34 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura para amostra de efluente real. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20-59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).	109
Tabela 35 - Parâmetros t_x , t_{σ} , t_f , f , δ e o percentual de saturação da coluna (%S) para amostra de efluente real em pH 7,0.	110
Tabela 36 - Parâmetros t_x , t_{σ} , t_f , f , δ e o percentual de saturação da coluna (%S) para amostra de efluente real em pH 5,0.	111

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

q_e	Quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg de metal/g de bioissorvente).
q_t	Quantidade de adsorvato retido no tempo <i>t</i> (mg de metal/g de bioissorvente).
K₁	Constante da reação de pseudo-primeira ordem (1/min).
K₂	Constante da reação de pseudo-segunda ordem (g/mg min).
K_f	Constante da velocidade para difusão intrapartícula (g/mg min ^{1/2}).
R²	Coeficiente de correlação.
Q	Capacidade de adsorção (mg metal/g bioissorvente).
C_o	Concentração inicial do metal (mg/L).
C_{eq}	Concentração do metal no equilíbrio (mg/L).
V	Volume da solução do metal (L).
M	Massa do bioissorvente (g).
b	Constante de Langmuir (L/mg metal).
Q_{max}	Capacidade máxima de adsorção (mg de metal/g de bioissorvente).
R_L	Fator de separação.
q_i	Capacidades de adsorção em mono-sistema (mg metal/ g bioissorvente).
P	Constante de Freundlich (L/mg metal).
1/n	Constante relacionada à intensidade de adsorção.
ZTM	Zona de transferência de massa.
PR	Ponto de ruptura.
PE	Ponto de exaustão ou saturação.
ρ_{ap}	Densidade aparente do adsorvente (g/cm ³).
V_{ap}	Volume aparente (cm ³).
ρ_E	Densidade de empacotamento do leito adsorvente (g/cm ³).
M_L	Massa total do leito de partículas dentro da coluna (g).
V_L	Volume total (interno) da coluna vazia (cm ³).
ε	Porosidade do leito de adsorvente.
C_x	Concentração de exaustão (mg/g).
C_b	Concentração de ruptura (mg/g).
ZAP	Zona de adsorção primária.

t_x	Tempo total para o estabelecimento da ZAP (min).
F_m	Vazão volumétrica (mL/min).
V_x	Volume de exaustão (mL).
V_b	Volume de ruptura (mL).
t_σ	Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min).
t_f	Tempo para a formação da ZAP (min).
f	Capacidade fracional do adsorvente.
δ	Comprimento da ZAP (cm).
D	Profundidade do leito (cm).
$\%S$	Percentual de saturação da coluna.
m_s	Massa de adsorvente em gramas (g).
BPC	Bagaço do pedúnculo de caju.
d_L	Diâmetro interno da coluna (cm).
L	Comprimento da coluna (cm).
ASTM	América Society for Testing and Materials.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará.
EAA	Espectrofotometria de absorção atômica.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.
FT – IR	Espectroscopia no infravermelho.
WD-XRF	Fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda.
$Q_{e(\text{exp})}$	Capacidade de adsorção experimental (mg/g).
$Q_{c(\text{cal})}$	Capacidade de adsorção teórica (mg/g).

PUBLICAÇÕES

Moreira, S. A.; Sousa, F. W.; Oliveira, A. G.; Nascimento, R. F.; Brito, E. S. Estudo da remoção de metais pesados por bagaço de caju. **Química Nova**, submetido, 2008.

Sousa, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A.G.; Rosa, M. F.; Cavalcante, R. M.; Nascimento, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v.30, p. 1153 – 1157, 2007.

Sousa, F. W.; Moreira, S. A.; Oliveira, A.G.; Rosa, M. F.; Nascimento, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais pesados. **VI Encontro de pesquisa e pós-graduação/ VI Encontro de iniciação científica e tecnológica do CEFET-CE**. Fortaleza, Brasil, 2006. **Menção Honrosa na categoria de Pesquisa e Pós-graduação, na Área de Ciências Tecnológicas, modalidade comunicação oral.**

1 INTRODUÇÃO

Diante do rápido desenvolvimento das atividades industriais, o meio ambiente vem se tornando vítima, cada vez mais freqüente, dos resíduos gerados pelas indústrias de galvanoplastia, fertilizantes, mineração, curtumes, petrolíferas, pilhas, baterias entre outras, uma vez que estas são as principais fontes de poluição do ar, dos solos e das águas (MOZAMMEL *et al.*, 2002; KADIRVELU e NAMASIVAYAM, 2003; TARLEY e ARRUDA, 2003; SANTOS *et al.*, 2005).

Poluição pode ser definida, segundo Aguiar *et al.* (2002), como qualquer alteração física, química ou biológica, que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e flora do meio. A poluição aquática, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano.

Entre os poluentes mais prejudiciais ao ecossistema estão os íons metálicos potencialmente tóxicos (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}). Estes são elementos considerados metais pesados, pois apresentam elevada densidade e geralmente estão associados a processos de contaminação. Tais elementos existem naturalmente no ambiente e muitos são necessários em concentrações mínimas na manutenção da saúde dos seres vivos, sendo denominados oligoelementos ou micronutrientes (MAEDA *et al.*, 1992). No entanto, quando ocorre o aumento destas concentrações, normalmente acima de 10 vezes ao mínimo permitido, efeitos deletérios começam a surgir.

Metais potencialmente tóxicos em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, uma vez que são cumulativos no corpo humano (SALGADO, 2003). A Internacional Agency for Research on Câncer (IARC) considera que alguns metais como o chumbo, mercúrio, níquel, cobalto, cádmio, cromo e cobre sejam responsáveis por alguns tipos de câncer (WILLIAMS, 2000; FARAJZADEH e MONJI, 2004; IARC, 2006).

Vários métodos físico-químicos têm sido amplamente utilizados para a remoção de metais pesados presentes em efluentes de indústrias de galvanoplastia, podendo ser destacados: precipitação, oxidação ou redução química, tratamentos

eletroquímicos, separação por membranas, evaporação, troca iônica. Estes processos além de caros, muitas vezes são ineficientes para a remoção de metais, dependendo da concentração dos mesmos no efluente, além de apresentar o problema de deposição do resíduo final (SUH *et al.*, 2001; KADIRVELU e NAMASIVAYAM, 2003; SOUSA, 2007). Outro ponto negativo nos processos convencionais é que estes não reduzem suficientemente o contaminante para atingir os padrões legais estabelecidos (KESENCI *et al.*, 2002). O processo de precipitação, por exemplo, não garante os limites de concentração requeridos pela legislação ambiental vigente para algumas espécies metálicas (< 1 mg/L), além de sempre gerar um rejeito de difícil tratamento. Já o processo que emprega a troca iônica é bastante efetivo, no entanto, requer o uso de resinas que apresentam custo elevado (PINO, 2005; CONAMA, 2005; SEMACE, 2002).

Diante disso, métodos alternativos vêm sendo investigados como, por exemplo, a eletrodialise, a osmose reversa, a ultrafiltração e a adsorção com bioadsorventes (SPINELLI *et al.*, 2005; ALVES, 2007).

A adsorção é um método bastante eficaz e versátil utilizado na remoção de metais pesados de solução aquosa, uma vez que possibilita a recuperação dos metais, a reutilização do adsorvente e apresenta baixa geração de resíduos (GUPTA e ALI, 2000; SOUSA *et al.*, 2007; ALVES, 2007; SPINELLI *et al.*, 2005).

Custo é um importante parâmetro na procura e comparação entre materiais adsorventes. De maneira geral, materiais de baixo custo estão relacionados àqueles que são abundantes na natureza e requerem pouco ou nenhum processamento prévio para sua utilização (BAILEY *et al.*, 1999; DEMIRBAS, 2008; SUD *et al.*, 2008; WANNGAH e HANAFIAH, 2008). Também podem ser incluídos os subprodutos e resíduos oriundos das atividades agrícola e industrial.

Diversos trabalhos têm investigado o uso destes materiais na adsorção de metais potencialmente tóxicos, tais como quitosana (BARROS *et al.*, 2008), cascas de caranguejo (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006), resíduos de cenoura (NASERNEJAD *et al.*, 2005), cascas de arroz (KRISHNANI *et al.*, 2008), bagaço de cana-de-açúcar (JUNIOR *et al.*, 2007), casca de coco verde (SOUSA *et al.*, 2007), casca de amendoim (JOHNSON *et al.*, 2002), casca da mandioca (HORSFALL Jr. *et al.*, 2006), caroço de azeitona (FIOL *et al.*, 2006), entre outros.

Dessa forma, a busca por novas tecnologias de tratamento de efluentes a partir de resíduos agroindustriais vem sendo testada para auxiliar empresas a se

adequarem às leis ambientais vigentes, de tal forma que seus efluentes se enquadrem nos padrões exigidos, sem encarecer demasiadamente o processo produtivo e principalmente, sem agressão ao meio ambiente (SOUSA, 2007).

Neste contexto, destaca-se o aproveitamento do resíduo do processo industrial do caju, o qual é oriundo da região Nordeste do país. Esse aproveitamento visa, basicamente, o beneficiamento da castanha e, em menor escala o aproveitamento do pedúnculo. Mesmo considerando o aproveitamento do pedúnculo sob a forma de sucos, doces, geléias, néctares, farinhas e fermentados, só 15% da produção do pedúnculo é utilizada. Uma das causas para esse baixo aproveitamento está relacionada ao tempo de deterioração do pedúnculo, que ocasiona excessivas perdas no campo e na indústria (CAMPOS, 2003). Este trabalho teve como objetivo avaliar a potencialidade do bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale L.*) como adsorvente para remoção de metais tóxicos de efluentes contaminados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o potencial do bagaço do pedúnculo de caju (*Anarcadium occidentale L.*) como material adsorvedor de metais pesados em solução aquosa em sistemas de batelada e coluna de leito fixo.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar a caracterização do pó do bagaço do pedúnculo de caju.
- Avaliar a eficiência de tratamentos químicos no bagaço do pedúnculo de caju na remoção dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) em sistema de batelada.
- Verificar a influência do tamanho de partícula, concentração do adsorvente e efeito do pH na adsorção dos íons metálicos em sistema de batelada.
- Estudar a cinética e equilíbrio de adsorção dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) em solução mono e multielementar com o bagaço do pedúnculo de caju tratado, como adsorvente.
- Verificar o efeito de competição e mecanismo de adsorção dos íons envolvidos no processo (adotando-se os modelos de Langmuir e Freundlich) em sistema de batelada.
- Determinar as curvas de rupturas em solução sintética e real no sistema de coluna de leito fixo.
- Verificar a possibilidade de regeneração e reutilização do adsorvente tratado na adsorção dos íons metálicos estudados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Poluição e Meio Ambiente

O meio ambiente reúne a totalidade de fatores fisiográficos (solo, água, floresta, relevo, geologia, paisagem e fatores meteoroclimáticos) mais os fatores psicossociais inerentes à natureza humana (comportamento, bem-estar, estado de espírito, trabalho, saúde e alimentação) somados aos fatores sociológicos, como cultura, civilidade, convivência, o respeito e a paz (SILVA, 2006).

Nos últimos tempos têm-se observado uma drástica mudança em relação ao meio ambiente. O rápido desenvolvimento tecnológico, especialmente no final do século XX, aumentou a capacidade produtora do homem melhorando assim seu padrão de vida. A evolução dos processos industriais e o conseqüente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente tornaram-se de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea (FREIRE e ZAMORA, 2000).

Porém, esta evolução teve um efeito secundário, a poluição ambiental, que por sua vez, conduz o homem a uma deterioração da sua qualidade de vida (ZAMBON, 2003). Neste contexto, a poluição ambiental tem merecido destaque e passa a ser considerada como uma problemática mundial já que influi no bem estar de todos.

A Lei n.º 6.938/81, art. 3º, III define poluição ambiental como “a degradação da qualidade ambiental resultante de atividade que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.

Para efeitos de delimitação de escopo deste trabalho, considerar-se-á a água como estudo de caso de poluição ambiental.

A água encontra-se disponível sob várias formas e é uma das substâncias mais comuns existentes na natureza, cobrindo cerca de 70% da superfície do planeta. É encontrada principalmente no estado líquido, constituindo um recurso

natural renovável por meio do ciclo hidrológico. Todos os organismos necessitam de água para sobreviverem, sendo a sua disponibilidade um dos fatores mais importantes a moldar os ecossistemas (BRAGA *et al.*, 2002).

Sendo um dos recursos naturais mais utilizados, a água é fundamental para a existência e manutenção da vida e, portanto, deve estar presente no ambiente em quantidade e qualidade apropriadas. É um componente vital da cadeia de produção industrial, sendo usada para processar, lavar e arrefecer o maquinário manufaturador. Alguns dos principais grupos industriais, tais como as indústrias químicas e petroquímicas, de alimentos, de papel e celulose e de todos os produtos associados a elas respondem pela maior parte da água utilizada no setor produtivo (BRANDÃO, 2006). Durante as duas ou três últimas décadas diminuiu, em muitos países industrializados, o volume de água usado pela indústria, e a conseqüente poluição, sem que houvesse qualquer impacto econômico significativo nos setores envolvidos. O mesmo pode acontecer em muitos países em desenvolvimento, desde que se crie uma consciência social e que haja mais recursos às tecnologias industriais limpas desenvolvidas nos últimos anos (SELBORNE, 2001). Assim existe atualmente uma grande preocupação com a água, não só por causa da sua escassez, em algumas regiões, mas também devido aos processos constantes de poluição.

No âmbito da poluição ambiental, e mais especificamente a poluição da água, tem-se a contaminação por meio de substâncias tóxicas, e em particular, os metais. Isso se deve as emissões de efluentes industriais de diversos setores (metalurgia, galvanoplastia, entre outros) nos corpos d'água sem o tratamento adequado (TARLEY e ARRUDA, 2003).

3.2 Metais Tóxicos

3.2.1 Considerações Gerais

O termo “metal pesado” está associado ao conjunto de elementos químicos pertencentes ao grupo de transição da tabela periódica, cujas formas iônicas possuem densidade atômica maior que $5,0 \text{ g.cm}^{-3}$ ou massa atômica maior que $20 \mu\text{m}$ (MATOS *et al.*, 1996).

Embora a expressão “metal pesado” seja bastante conhecida, não possui uma definição própria, comum a todos os profissionais. Dependendo da área em que

se atua, diferentes significados podem ser associados ao termo. Como muitos destes metais são comprovadamente tóxicos, tornou-se usual identificar qualquer metal tóxico, independentemente de sua densidade relativa, como metal pesado. Enfim, o consenso a respeito dos metais pesados é que se tratam de elementos associados à poluição e a alta toxicidade (HOMEM, 2001).

Os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002).

Os metais pesados encontram-se divididos em 2 grupos (MOREIRA, 2004; PINO, 2005; SOUSA, 2007):

- Oligoelementos ou micronutrientes: São os requeridos em quantidades pequenas por plantas e animais, sendo necessários para que os organismos completem o ciclo vital. Neste grupo se encontram: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se e Zn.
- Metais pesados sem uma determinada função biológica: que em quantidades elevadas no organismo produzem doenças, são tóxicos e apresentam a propriedade de serem acumulados em organismos vivos. São principalmente: Cd, Hg, Pb, Sb, Bi.

As principais fontes de metais pesados são os dejetos industriais de processos como galvanoplastia, mineradoras, processamento de combustível nuclear, fotografia, baterias, produção e recuperação de catalisadores, tintas, indústria automotiva e outros procedimentos de extração, produção, tratamento, limpeza ou acabamento de metais (SCHULTZ, 2003).

Os metais pesados são matérias-primas fundamentais na indústria de base e o aumento da atividade industrial tem elevado a poluição e deterioração do meio ambiente, devido ao lançamento destes resíduos nos ecossistemas. Os setores industriais que têm uma maior descarga de metais pesados em seus efluentes encontram-se listados na Tabela 1 (VOLESKY, 2001).

Tabela 1 - Setores industriais com maior presença de metais pesados nos efluentes.

Indústria	Metal
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operações de eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
Operações especiais	Hg, Au e metais preciosos

Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados num corpo receptor, como por exemplo, rios, mares, e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de “amplificação biológica”. Este efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em consequência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (RUPP, 1996).

A intoxicação por metais pesados provoca um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio. Os dois principais mecanismos de ação dos metais pesados, no ser vivo, são formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas, que prejudica o perfeito funcionamento do organismo, e a combinação com as membranas celulares, que perturba ou em alguns casos mais drásticos, impede completamente o transporte de substâncias essenciais, tais como os íons Na^+ e K^+ , e de substâncias orgânicas (JORDÃO *et al.*, 1999; BAIRD, 2002; VULLO, 2003). Devido à alta permeabilidade da placenta, o feto também sofre todos os males da intoxicação por metais pesados (FELLENBERG, 1980).

As principais agências internacionais de proteção ao meio ambiente e a saúde, têm mostrado que alguns metais são potencialmente cancerígenos em humanos, enquanto que outros são suspeitos (WILLIAMS, 2000). Na Tabela 2 encontra-se a classificação de alguns metais suspeitos de serem cancerígenos em seres humanos e animais pela USEPA, IARC e ACGIR/OSHA (WILLIAMS, 2000).

Tabela 2 - Classificação de alguns metais suspeitos de serem cancerígenos em seres humanos e animais pela USEPA, IARC e ACGIR/OSHA .

Metal	USEPA	IARC	ACGIR/OSHA
Pb	Provável carcinógeno em humanos	Possível carcinógeno em humanos	Carcinógeno em animais
Ni	Carcinógeno em humanos	Carcinógeno em humanos	Carcinógeno em humanos
Cd	Provável carcinógeno em humanos	Provável carcinógeno em humanos	Suspeito carcinógeno em humanos
Zn	Não classificado	Não classificado	Não classificado
Cu	Não classificado	Não classificado	Não classificado

USEPA (*U.S. Environmental Protection Agency*); IARC (*Internacional Agency for Research on Cancer*); ACGIR/OSHA (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução n° 357 de 2005 e a Portaria n° 154 de 200 2 da SEMACE, estabelecem as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos d'água. Na Tabela 3 encontram-se os valores máximos aceitáveis para o lançamento de efluentes contendo metais pesados em corpos d'água.

Tabela 3 - Valores máximos aceitáveis para o lançamento de efluentes contendo metais pesados em corpos d'água.

Metal	Limite CONAMA (mg/L)	Limite SEMACE (mg/L)
Pb	0,5	0,5
Cu	1,0	1,0
Ni	2,0	2,0
Cd	0,2	0,1
Zn	5,0	5,0

Assim, para alcançar os padrões de emissão de efluentes é necessário efetuar um tratamento do resíduo antes que o mesmo possa ser descartado, porém, convém lembrar que as formas que os metais encontram-se em solução, determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional (TARLEY e ARRUDA, 2003).

No presente trabalho foi dado maior ênfase ao estudo da remoção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} dos meios aquosos. Estes metais foram escolhidos por apresentarem grande toxicidade e por serem frequentemente encontrados nos corpos receptores degradados por fontes antropogênicas, em especial efluentes de galvanoplastia.

3.2.2 O Chumbo (Pb)

O chumbo é encontrado na natureza principalmente como galena (PbS). Este elemento existe em uma única variedade alotrópica, metálica, cinza, mole, de baixo ponto de fusão (ROCHA, 1973; LEE, 1996; ORTIZ, 2000). As principais fontes de chumbo são as indústrias de fabricação e reciclagem de baterias automotivas, munição, tintas, cerâmicas, mineração, produtos eletrônicos, ligas, soldas, vidros, entre outras (MACCHI *et al.*, 1996; PICHTEL *et al.*, 2000; GUPTA *et al.*, 2001; MEENA *et al.*, 2005).

As atividades anteriormente descritas são fontes de contaminação por chumbo. Estas podem ocorrer por via direta, durante a fabricação e utilização de produtos a base de chumbo, ou indireta, pelo contato com água, ar ou alimentos contaminados através do lançamento de poluentes no meio ambiente (SILVA, 2006).

O envenenamento de seres vivos, inclusive o homem, pode ter origem nas fontes mais comuns, tais como alimentos, ar e água contaminados. Em certas atividades profissionais, existe também a possibilidade de absorção do chumbo através da pele (BATALHA, 1977). O contato humano com o chumbo pode levar a distúrbios de praticamente todas as partes do organismo – sistema nervoso central, sangue e rins – culminando com a morte. Em doses menores, acarreta alteração na produção de hemoglobina e em processos bioquímicos cerebrais causando alterações psicológicas e comportamentais. Devido a sua baixa solubilidade, a absorção dá-se principalmente por via oral ou respiratória (MANAHAN, 1994; MATLOCK *et al.*, 2001; FERREIRA *et al.*, 2007a).

Segundo a Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde o valor máximo permitido de chumbo na água potável é de 0,01 mg/L. A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de chumbo em efluentes o valor de 0,5 mg/L.

3.2.3 O Cobre (Cu)

O cobre é o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre e a principal fonte deste metal é o minério colpita (CuFeS_2). É um elemento químico metálico, vermelho-amarelado, e apresenta-se em compostos estáveis com estado de oxidação +1 e +2, denominados cuprosos e cúpricos, respectivamente. O estado de oxidação +2 é mais comumente encontrado (LEE, 1996; ORTIZ, 2000; BORBA, 2006; SOUSA, 2007).

O cobre possui propriedades como, maleabilidade, ductilidade, condutividade e resistência à corrosão, que lhe confere caráter universal em diversas aplicações, como na indústria automobilística, construção civil e em equipamentos elétricos, sendo que este último é responsável pelo consumo de mais de 50% de todo o metal utilizado na indústria. Nesta categoria deve-se incluir transformadores, geradores, equipamentos eletrônicos e de transmissão de energia. O cobre também é muito utilizado nas indústrias de galvanoplastia e mineração. (LEE, 1996; FORNARI e ABBRUZZESE, 1999; HOMEM, 2001; SILVA, 2001a).

O cobre é um elemento-traço essencial para todos os seres vivos. No homem, ele participa na formação de hemácias e de leucócitos e é componente de muitas enzimas. As necessidades diárias na alimentação humana são da ordem de 4 a 5 mg de cobre, e em animais a deficiência deste metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, provocando, desta forma, anemia. (ALLOWAY, 1990; LEE, 1996; BARROS, 2001).

Excesso de cobre pode provocar reações ao homem e ao animal. A inalação de vapores de cobre provoca a febre metálica sendo os sintomas: gosto metálico na boca, febre, náuseas, vômito e diarreia. A absorção do cobre em excesso pode resultar no mal de Wilson, no qual o excesso de cobre é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado, os sintomas são: úlcera gástrica, necroses no fígado e problemas renais (VOLESKY, 1990; BARROS, 2001; HOMEM, 2001).

O cobre chega às águas de superfície principalmente através de descartes de efluentes industriais. As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram a maior quantidade de efluentes contendo cobre (SILVA, 2001b; FRANCISCHETTI, 2004).

Segundo a Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde o valor máximo permitido de cobre na água potável é de 2,0 mg/L. A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº. 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de cobre em efluentes o valor de 1,0 mg/L.

3.2.4 O Níquel (Ni)

O níquel é um elemento abundante na natureza constituindo aproximadamente 0,008% da crosta terrestre. É um metal duro branco-prateado que pode formar ligas com o ferro, cobre, cromo e zinco (LEE, 1996; PINO, 2005; SOUSA, 2007). A valência do níquel é +2, mas, em casos muito restritos, podem estar presentes com valência +1 ou +4. Estas espécies não são estáveis em soluções aquosas, logo pode-se dizer que somente a espécie Ni^{2+} encontra-se em solução (SILVA, 2006).

A maior parte da produção mundial de níquel é destinada a fabricação de ligas, aços inoxidáveis para a indústria de construção metalomecânica, aços especiais para a indústria aeronáutica, cobre-níquel para a cunhagem de moedas, cromo-níquel para cutelaria, ferro-níquel para ímãs, cobre-níquel-zinco (prata alemã) para objetos decorativos e de uso doméstico, etc. Outra fração importante da produção é usada no revestimento de peças metálicas (níquelagem) tanto para fins decorativos quanto para fins de proteção contra a corrosão. Uma outra importante aplicação do níquel é na fabricação de catalisadores para reações de hidrogenação de óleos e gorduras e síntese de produtos químicos e farmacêuticos (BORBA, 2006; SILVA, 2006).

Assim como o cobre, é um metal essencial para o organismo humano em baixas concentrações e tóxico em caso contrário. Os efeitos tóxicos dos compostos de níquel dependem das propriedades físico-químicas de cada composto, concentração e via de exposição. As exposições ao níquel de maior relevância toxicológica são através da respiração e do contato com a pele. Quando compostos de níquel são inalados podem causar asma, bronquite crônica, enfisema pulmonar e

câncer. O contato dos sais de níquel com a pele pode causar irritações e inflamações (NiPERA, 1998; AKHTAR *et al.*, 2004).

Águas residuárias provenientes de indústrias de baterias, de galvanoplastia e de eletrônicos freqüentemente contêm altas concentrações de íons níquel (II) que causam uma grave poluição das águas, portanto estes íons devem ser removidos dos efluentes destas indústrias antes do descarte em corpos receptores (AKHTAR *et al.*, 2004).

Na Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde, o níquel não é um padrão de substâncias químicas que representam risco para a saúde na água potável. A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº. 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de níquel em efluentes o valor de 2,0 mg/L.

3.2.5 O CádmiO (Cd)

O cádmio é um metal branco acinzentado, mole, muito maleável e dúctil. É insolúvel em solventes orgânicos usuais, além disso, é um metal relativamente volátil (KIRK e OTHMER, 1962; VÁSQUEZ, 2005). O cádmio não se encontra em estado livre na natureza. O CdS (sulfeto de cádmio) é o único mineral de cádmio encontrado naturalmente e não é fonte comercial do metal. O cádmio se apresenta geralmente como mineral combinado com outros elementos, como o oxigênio, cloro e enxofre. Ele é geralmente obtido durante a produção de outros metais (zinco, cobre e chumbo) e oxida-se com facilidade (LEE, 1996; PINO, 2005; VÁSQUEZ, 2005; SOUSA, 2007). Os estados de oxidação do cádmio variam de acordo com os compostos, podendo ser +1 ou +2. O estado de oxidação +1 é muito raro, apresentando-se quase sempre no estado de oxidação +2 (QUINTELAS, 2001).

A principal aplicação do cádmio consiste na eletrodeposição de uma película protetora em torno de diversos objetos, aumentando a sua resistência à corrosão atmosférica. É também utilizado na fabricação de pilhas e baterias de níquel-cádmio, com uma vida útil superior às tradicionais. As principais ligas de cádmio são feitas com prata e outros metais como o cobre ou o zinco. Estas ligas são usadas em trabalhos de soldagem, em condutores elétricos e em joalheria. Devido à sua grande capacidade de absorção de nêutrons térmicos, utilizam-se nas centrais nucleares barras de grafite com cádmio para controlar o processo de fissão. Na indústria eletrônica, o cádmio é usado na fabricação de telas de televisão, de

células fotovoltaicas e em dispositivos de detecção de radiação. Além disso, é empregado na produção de pigmentos para tintas, esmaltes e matérias plásticas (KIRK e OTHMER, 1962; KEFALA, 1999; HOMEM, 2001; ZHAI *et al.*, 2004).

As principais fontes de poluição antrópica deste metal são efluentes resultantes de atividades de: fundição, mineração, produção de fertilizantes e o descarte incorreto de pilhas e baterias (WILLIAMS, 2000; PINO, 2005).

O cádmio é um dos metais pesados mais tóxicos. O principal meio de contaminação consiste na inalação de fumos ou poeiras de cádmio. Uma simples exposição a elevadas concentrações de óxido de cádmio pode acarretar graves conseqüências como: irritações pulmonares profundas, disfunções renais, hipertensão, lesões no fígado, danos ao trato respiratório, fibroses e edemas na faringe, ou mesmo a morte (QUINTELAS, 2001; VÁSQUEZ, 2005; KLEINÜBING, 2006).

De acordo com a Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde o valor máximo permitido de cádmio na água potável é de 0,005 mg/L. A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº. 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de cádmio em efluentes o valor de 0,2 mg/L.

3.2.6 O Zinco (Zn)

O zinco é um metal brilhante branco-azulado e o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta sendo encontrado no ar, solo e água na forma natural e em quase todos os alimentos como micronutriente (LEE, 1996). É um elemento-traço essencial e componente de mais de 70 enzimas do organismo humano e tem grande importância na síntese de proteínas, na formação e função de membranas biológicas, bem como para o funcionamento dos órgãos de percepção. O zinco tem efeito positivo na cura de ferimentos. A deficiência de zinco provoca atrasos de desenvolvimento e crescimento, anemia, entre outras coisas (PAREY, 1999).

A larga utilização do zinco em diversos ramos da indústria ocorre devido às suas propriedades químicas e metalúrgicas, sendo que as indústrias mais representativas são: galvanização ou zincagem a quente por imersão, deposição por aspersão de zinco (metalização), eletrodeposição de zinco ou zincagem eletrolítica, tintas ricas em zinco e equipamentos de troca de calor (AGRAWAL *et al.*, 2004; MEENA *et al.*, 2005; SILVA, 2006).

Sendo a principal consumidora de zinco metálico e de seus compostos, a área de galvanoplastia é também a principal fonte geradora de resíduos contendo zinco, sejam resíduos líquidos ou sólidos (BRAILE, 1993).

Doses altas de sais de zinco quando ingeridos oralmente, provocam perturbações do trato-intestinal, irritação na pele, febres e anemias. Quando se inala zinco na forma de ZnO (óxido de zinco), pode causar uma doença conhecida como trêmulo de óxido ou arrepio de zinco (VÁSQUEZ, 2005; AGRAWAL *et al.*, 2004; MEENA *et al.*, 2005). A toxicidade do zinco para o sistema aquático é muito maior do que para os organismos de sangue quente (PAREY, 1999).

Na Portaria 1469/2000 do Ministério da Saúde, o zinco não é um padrão de substâncias químicas que representam risco para a saúde na água potável. A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº. 357 de 17/03/2005, estabelece como limite máximo para a emissão de zinco em efluentes o valor de 5,0 mg/L.

Com esta visão a respeito dos malefícios que podem ser causados pelos metais pesados, quando não evitado o contato com seres humanos, é possível perceber a importância de oferecer processos de remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais, os quais são, na maioria das vezes, despejados em rios, lagos, lagoas, etc. sem um tratamento adequado.

3.3 Tratamentos convencionais empregados na remoção de metais pesados

A minimização de resíduos industriais tem se tornado a principal estratégia de proteção ambiental nas indústrias galvânicas, entretanto, requer uma análise técnica e econômica antes de sua implementação. As tecnologias para minimização de resíduos industriais incluem redução na fonte, prevenção da poluição, recuperação e reuso que, quando aplicadas, aumentam a eficiência e reduzem os custos de produção. O resultado desta análise revela que o custo do equipamento e sua eficiência têm uma grande influência na escolha do tipo de tratamento a ser utilizado (LO e TSAO, 1997).

A remoção de metais pesados de soluções pode ser realizada por vários processos tais como precipitação química, osmose reversa, ultrafiltração,

eletrodialise, troca iônica e a adsorção com carvão ativado (ORTIZ, 2000; QUINTELAS, 2001; SCHULTZ, 2003; PINO, 2005; BORBA, 2006; SOUSA, 2007).

Precipitação: Este é o método mais comum na remoção de metais pesados. Os metais pesados precipitam sob a forma de hidróxidos pela adição de uma solução caustica até um valor de pH correspondente à solubilidade mínima. Este método é econômico e de eficiência elevada, apresentando como grande desvantagem o fato de produzir grandes quantidades de lamas não reutilizáveis, o que levanta outros problemas tais como a sua deposição e posterior tratamento (ECKENFELDER, 1989).

Osmose reversa: A osmose reversa é um processo no qual a água é separada a partir de sais dissolvidos em solução através da filtração por uma membrana semipermeável, a pressões mais altas que a pressão osmótica causada pela dissolução dos sais no efluente líquido. A principal desvantagem deste método está no alto custo (ZOBOULIS *et al.*, 2004).

Ultrafiltração: A ultrafiltração é um sistema que utiliza membranas porosas para a remoção de material coloidal e dissolvido. Difere do sistema de osmose reversa por trabalhar com pressões baixas. A ultrafiltração é muito utilizada para remoção de materiais coloidais e moléculas de grande peso molecular em torno de 5000. Este processo apresenta a mesma desvantagem da osmose reversa (GASPAR, 2003).

Eletrodialise: Na eletrodialise os componentes iônicos de uma solução são separados através do uso de uma membrana semipermeável de seletividade iônica. A aplicação de um potencial elétrico entre dois eletrodos causa uma corrente elétrica que passa através da solução, causando migração dos cátions em direção ao eletrodo negativo e dos ânions para o eletrodo positivo. O efluente é bombeado através das membranas, que são separadas por espaçadores. O processo de eletrodialise pode ser operado tanto em batelada quanto de forma contínua. Neste processo existe a possibilidade de haver precipitação química de sais de baixa solubilidade sobre a superfície da membrana ou ainda a obstrução dos poros da membrana. A principal desvantagem deste método de tratamento está no alto custo, além do emprego de produtos para desentupimento das membranas (GASPAR, 2003).

Troca iônica: A troca iônica trata-se de um processo através do qual os íons de uma dada espécie são deslocados, a partir de um material insolúvel, por

íons de diferentes espécies em solução. Neste método de tratamento, geralmente são utilizadas colunas de leito empacotado para realização do processo. O leito é constituído por resinas trocadoras. O efluente entra na coluna e, por diferença de pressão passa através das resinas. Quando a capacidade máxima das resinas é atingida, a coluna é lavada para remover os sólidos residuários e então regenerada. (GASPAR, 2003). De acordo com Kratochvil *et al.*, (1997) resinas de troca iônica nem sempre são seletivas o suficiente para remover efetivamente metais pesados presentes em águas residuárias e, além disso, geralmente estas resinas possuem um alto custo. Este método, além de ser pouco seletivo, exige grande quantidade de resinas para o tratamento de efluentes pouco concentrados e origina elevadas concentrações de resíduos salinos (TORRES, 1996).

Adsorção com carvão ativado: É o processo que consiste na transferência de massa da fase fluida (metal) para a superfície de um sólido usado como adsorvente. O adsorvente atrai os íons presentes na solução por meio de ligações químicas ou forças de atração eletrostáticas fracas. O adsorvente pode ser regenerado com ácido ou reagente apropriado para ser usado novamente (COONEY, 1999).

Verificando-se as desvantagens dos métodos convencionais apresentados anteriormente a adsorção surge como uma alternativa para o tratamento de águas residuárias contendo metais pesados. Usualmente este processo é realizado em uma coluna recheada com carvão ativo. No entanto este adsorvente, não raras vezes, tem um alto custo. Contudo, a biossorção que emprega como adsorvente materiais de origem natural como, por exemplo, resíduos agroindustriais, surgem como uma alternativa para diminuição do custo do processo.

3.4 Biossorção

Biossorção de metais pesados de soluções aquosas pode ser considerada como uma tecnologia alternativa no tratamento de águas residuárias para remoção de metais pesados. Devido ao uso de materiais adsorventes de baixo custo, esta técnica pode ser competitiva com relação a outras tecnologias convencionais (BEOLCHINI *et al.*, 2003).

O termo biossorção é definido como um processo no qual um adsorvente sólido de origem natural ou seus derivados é usado na retenção de metais pesados de um ambiente aquoso (MURALEEDHARAN *et al.*, 1991).

A biossorção se dá pela interação físico-química existente entre os grupos funcionais da superfície do material e o íon metálico. Estas interações são rápidas e podem ser reversíveis (PINO, 2005; SOUSA, 2007). As principais etapas do processo de biossorção são: adsorção, separação sólido-líquido e recuperação da biomassa carregada com o metal (GASPAR, 2003).

O processo de biossorção envolve uma fase sólida (sorvente) e uma fase líquida (solvente) que contém as espécies dissolvidas que serão adsorvidas (solvato), devido à grande afinidade do sorvente pelas espécies do solvato. O solvato é atraído pelo sítio ativo do material e capturado por diferentes mecanismos até atingir o equilíbrio (COONEY, 1999).

A biossorção de metais pesados é afetada por diferentes fatores operacionais tais como: pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura, tamanho de partícula e presença de outros íons na solução (COONEY, 1999; BASCI *et al.*, 2004).

3.5 Biomassas

Biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais (PINO, 2005; BRANDÃO, 2006).

As primeiras pesquisas tiveram início na década de 80 incentivadas pelo alto custo do carvão ativado e apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos de baixo custo e boa eficiência, que poderiam ser utilizados para a remoção de metais pesados, baseados na capacidade de remoção das biomassas ou de seus derivados (VIERA e VOLESKY, 2000; BABEL e KURNIAWAN, 2003).

Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver ou absorver íons metálicos estão (CHANDRA *et al.*, 2003):

- Partes ou tecidos específicos de vegetais: cascas, bagaços ou sementes;
- Microrganismos: bactérias, fungos e microalgas;
- Vegetais macroscópicos: algas, plantas aquáticas, gramíneas.

Na Tabela 4 são apresentados algumas biomassas residuais que podem ser utilizadas como bioissorventes para remoção de metais pesados (PINO, 2005).

Tabela 4 – Classificação de resíduos que podem ser utilizadas como bioissorventes (PINO, 2005).

Tipo de Resíduo	
Resíduos Florestais	Cascas, serragem, restos de plantações (galhos, raízes)
Resíduos agrícolas	Casca e polpa de vegetais Casca e pó de grãos secos Resíduos de safras
Resíduos Industriais	Polpa e casca de frutas Sub-produtos de diferentes Indústrias fermentativas (leveduras)
Resíduos Urbanos	Rejeitos domésticos urbanos Lixo orgânico

As biomassas residuais podem ser acumuladores de metais muito eficientes e de baixo custo. Portanto, as tecnologias baseadas na utilização deste tipo de material oferecem uma boa alternativa frente às tecnologias convencionais de recuperação de metais (Tabela 5).

Tabela 5 – Uso de algumas biomassas na remoção de íons metálicos em soluções aquosas.

Biomassa	Metal	Referência
Casca de arroz	Ni, Zn, Cd, Mn, Co, Cu, Hg, Pb, Cr(III)	KRISHNANI <i>et al.</i> , 2008
Bagaço do pedúnculo de caju	Pb, Cu, Ni, Cd e Zn	MOREIRA <i>et al.</i> , 2007a MOREIRA <i>et al.</i> , 2007b
Pó da casca de coco verde tratada	Pb, Ni, Cd, Zn e Cu	SOUSA <i>et al.</i> , 2007 SOUSA <i>et al.</i> , 2006
Caroço de azeitona	Pb, Ni, Cu Cd	FIOL <i>et al.</i> , 2006
Casca de mandioca	Cd, Cu e Zn	HORSFALL Jr. <i>et al.</i> , 2006
Casca de caranguejo	Cu, Co	VIJAYARAGHAVAN <i>et al.</i> , 2006
Resíduo de cenoura	Cu, Zn e Cr	NASERNEJAD <i>et al.</i> , 2005
Madeira de Papaya	Cu, Cd	SAEED <i>et al.</i> , 2005

Casca de arroz	Cd	SINGH <i>et al.</i> , 2005
Serragem	Cu	SHUKLA <i>et al.</i> , 2005
Pó do bagaço de cana-de-açúcar	Zn, Cu e Ni	SOUSA <i>et al.</i> , 2005
Casca de amendoim	Cu	JOHNSON <i>et al.</i> , 2002
Bagaço de cana	Ni, Cr(VI)	RAO <i>et al.</i> , 2002
Casca de nozes	Cu	KIM <i>et al.</i> , 2001
Chitosana	Ni, Zn e Cd	BECKER <i>et al.</i> , 2000
Casca de amendoim	Cd	BROWN <i>et al.</i> , 2000
Serragem	Ni	AJMAL <i>et al.</i> , 1998
Casca de nozes	Cd	ORHAN e BUYUKGUNGOR, 1993

3.6 Caju (*Anacardium occidentale L.*)

O nome caju é oriundo da palavra indígena "acaiú", que, em tupi, quer dizer "noz que se produz". O cajueiro é uma planta rústica, típica de regiões de clima tropical. Na Amazônia tropical, as árvores apresentam porte bastante elevado; nos estados do Nordeste brasileiro, a principal espécie de ocorrência é o *Anacardium occidentale L.*, cujas árvores apresentam pequeno e médio porte (COSTA *et al.*, 2005).

A exploração da cultura do caju é considerada uma das principais atividades agroindustriais do Nordeste do Brasil. Como o principal produto explorado nesta atividade tem-se a amêndoa da castanha de caju, que é industrialmente beneficiada nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí, sendo uma das principais fontes de receita na exportação de produtos industrializados no estado do Ceará (GARCIA, 2006; SANTOS *et al.*, 2007, LUZ *et al.*, 2008).

Outra alternativa para a exploração econômica do caju (Figura 1a) é a industrialização do seu pseudofruto ou pedúnculo (Figura 1b), que representa cerca de 90% do peso do fruto do caju. O potencial de agroindustrialização do pedúnculo do caju permite que dele sejam obtidos diversos produtos da agroindústria de processamento de frutos tais como bebidas, sucos, doces, conservas etc (MOURA, 1998; SANTOS *et al.*, 2007).



Figura 1 – Amostras de caju. (a) O fruto do caju (castanha) e o pseudofruto ou pedúnculo; (b) Bagaço de caju resultante da extração do suco.

Segundo Araújo e Silva (1995) e Vasconcelos *et al.*, (2002), o Brasil apresenta 630 mil ha de área plantada com cajueiro (*Anacardium occidentale* L.), com uma produção estimada de 168 mil toneladas de castanha por ano, enquanto a produção de pedúnculos chega a mais de 1,3 milhões de toneladas/ano. Na industrialização do pseudofruto (pedúnculo) do caju para produção de sucos, são gerados em torno de 40% de subproduto (bagaço do pseudofruto do caju).

O aproveitamento industrial do caju visa, basicamente, o beneficiamento da castanha e, em menor escala o aproveitamento do pedúnculo. Mesmo considerando o aproveitamento do pedúnculo sob a forma de sucos, doces, geléias, néctares, farinhas e fermentados, só 15% da produção do pedúnculo é utilizada (CAMPOS, 2003). Uma das causas para esse baixo aproveitamento está relacionada ao tempo de deterioração do pedúnculo, que ocasiona excessivas perdas no campo e na indústria (CAMPOS, 2003; CAMPOS *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2007). Por ser rico em fibras não digeríveis e carente em vitaminas e proteínas, o rejeito das indústrias de aproveitamento do pedúnculo de caju tem seu valor nutritivo limitado, sendo simplesmente utilizado como ração animal ou descartado no meio ambiente (CAMPOS *et al.*, 2005; AZEREDO *et al.*, 2006).

De acordo com Simões *et al.*, (2001) a composição físico-química do pedúnculo varia largamente em função da variedade, do estágio de maturação, do tamanho, da duração da colheita e de variações ambientais regionais, entre outros fatores. Segundo Fao (1986), a composição do pedúnculo de caju é muito complexa (Tabela 6).

Tabela 6 – Principais componentes do pedúnculo fresco (FAO, 1986).

Umidade (%)	86,0
Proteínas Brutas (%)	0,70
Taninos (%)	0,37
Açúcar Total (%)	8,35
Vitamina C (mg/100g)	200
Fósforo (mg/100g)	33,40
Cálcio (mg/100g)	14,50
Ferro (mg/100g)	0,35

Santos *et al.*, (2007) caracterizaram as cinzas do bagaço do pedúnculo de caju (Tabela 7).

Tabela 7 – Percentuais em massa (%m/m) dos elementos metálicos presentes nas cinzas do bagaço do pedúnculo de caju.

K	37,92
S	6,27
P	1,34
Mg	1,18
Si	0,20
Al	0,076

Ferreira *et al.*, (2007b) apresentaram a composição química do subproduto do pseudofruto do caju desidratado (Tabela 8).

Tabela 8 – Composição química, expressa como percentagem, da matéria seca do subproduto do pseudofruto do caju (*Anacardium occidentale* L.) desidratado (FERREIRA *et al.*, 2007b).

Matéria Seca	86,0
Proteína Bruta	18,2
Hemicelulose	15,6
Celulose	21,0
Lignina	35,5

De acordo com Hunt (1986) e Gaballah *et al.*, (1997) a celulose e a lignina são biopolímeros reconhecidamente associados à remoção de metais pesados.

É importante ressaltar que este trabalho é o primeiro a estudar a viabilidade de uso do bagaço do pedúnculo de caju como bioadsorvente para remoção de metais pesados de efluentes industriais.

3.7 Adsorção

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e águas residuárias. Este processo é empregado nas indústrias para reduzir os níveis de compostos nocivos ao meio ambiente dos seus efluentes (AHMARUZZAMAN e SHARMA, 2005). O processo de adsorção também é usado na purificação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação. As indústrias químicas e de óleo fazem uso extensivo da adsorção na limpeza e purificação de águas residuárias e desidratação de gases (HINES e MADDOX, 1985). Verifica-se também a presença deste processo na remoção de corantes de águas residuárias (STEPHEN *et al.*, 2005).

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-líquido na qual explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984). A espécie que se acumula na interface do material é denominada de *adsorvato* e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula de *adsorvente* (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; Jr. CAVALCANTE, 1998).

O processo de adsorção depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato depende: da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente: temperatura, pH e natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do

adsorvato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

De acordo com McKay (1996) e Crini (2005), o mecanismo de adsorção é descrito em três etapas consecutivas:

- Transferência de massa através de uma camada ou “filme” líquido estagnado ao redor da partícula adsorvente;
- Transferência de massa dentro da estrutura interna do sólido poroso até os sítios de adsorção;
- Ocorrência da adsorção nos sítios. A transferência de massa ocorre nos instantes iniciais e a difusão pode ocorrer muitas horas depois, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, pode-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física e adsorção química (CIOLA, 1981). Contudo, estas duas categorias podem ocorrer simultaneamente ou podem aparecer processos de adsorção intermediários (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996).

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante (FOUST *et al.*, 1982; RUTHVEN, 1984). Envolve fenômeno de condensação ou atração por forças de Van der Waals (CIOLA, 1981). Este tipo de adsorção não é localizado, logo é de caráter reversível (DABROWSKI, 2001). No interior do sólido, moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e, entretanto, sujeitas às forças de equilíbrio. Por causa de essas forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato (RAMALHO, 1983). Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Os dados de uma adsorção física podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluem: Freundlich e Langmuir (FOUST *et al.*, 1982).

Na adsorção química há a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorvato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a conseqüente formação da ligação química. O adsorvato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1984). Em muitos casos, a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorvato do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982; DABROWSKI, 2001). Na Tabela 9, as principais diferenças entre adsorção física e química são apresentadas (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; DABROWSKI, 2001; FERNANDES, 2005).

Tabela 9 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção Física	Adsorção Química
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Causada por forças de <i>van der Waals</i>. ➤ Não há transferência de elétrons. ➤ Calor de adsorção = 2 – 6 Kcal/mol. ➤ Fenômeno geral para qualquer espécie. ➤ A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção. ➤ Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica. ➤ Acontece somente abaixo da temperatura crítica. ➤ Lenta ou rápida. ➤ Adsorvente quase não é afetado. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes. ➤ Há transferência de elétrons. ➤ Calor de adsorção = 10 – 200 Kcal/mol. ➤ Fenômeno específico e seletivo. ➤ A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção. ➤ Somente há formação de monocamadas. ➤ Acontece também a altas temperaturas. ➤ Instantânea. ➤ Adsorvente altamente modificado na superfície.

3.7.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção permite determinar a quantidade de soluto que é retirada de uma solução com relação ao tempo, o que é de grande importância

quando se deseja projetar um sistema de tratamento de efluentes por adsorção em escala industrial. O conhecimento da cinética permite ainda examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa entre as fases, difusão e reação química. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção (HO e MCKAY, 1999a; HO e MCKAY, 1999b; SENGIL e OZACAR, 2005).

Vários modelos foram estudados, para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão estudados neste trabalho são: cinética de pseudo-primeira ordem, cinética de pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

3.7.1.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A cinética de adsorção dos íons metálicos foi estudada para verificar a ordem de reação do sistema. O modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida, podendo ser representado pela Equação 01 (HO e MCKAY, 1999c; AKSU, 2001; MOHAN *et al.*, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eq. 01})$$

Integrando e aplicando as condições $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ tem-se a Equação 02.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (\text{Eq. 02})$$

Sendo:

q_e : Quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg de metal/g de biossorvente).

q_t : Quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg de metal/g de biossorvente).

K_1 : Constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem (1/min).

A Equação 02, que se encontra na forma linearizada, é usada para determinar os parâmetros cinéticos q_e e K_1 . A formação de uma linha reta no gráfico $\log(q_e - q_t)$ versus t , sugere a possível aplicação deste modelo cinético.

Segundo Aksu (2001), na maioria dos casos, a equação de primeira ordem de Lagergren não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e, geralmente, é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de biossorção.

3.7.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001; MOHAN *et al.*, 2006). Este modelo também tem sido empregado para descrever muitos processos de sorção que envolve um mecanismo químico, normalmente denominado quimiossorção (VÁSQUEZ, 2005).

Obedecendo a um modelo de segunda ordem a equação da cinética poderia ser expressa pela seguinte expressão:

$$\frac{dq_t}{q_t} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. 03})$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação 02, a equação pode ser apresentada na forma da Equação 04.

$$\left(\frac{1}{q_e - q_t}\right) = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{Eq. 04})$$

A Equação 04 pode ser linearizada, obtendo-se a Equação 05.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 05})$$

Sendo:

q_e e q_t têm o mesmo significado que na expressão de pseudo-primeira ordem.

K_2 : Constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem (g/mg min).

Se o processo corresponde a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de t/q_t versus de t , da Equação 05, fornece uma relação linear, na qual q_e e K_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico, não sendo preciso saber nenhum outro parâmetro (NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2003).

3.7.1.3 Modelo de difusão intrapartícula

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (MCKAY, 1996). Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada.

$$q_t = K_f \times t^{0,5} \quad (\text{Eq. 06})$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida quando o gráfico de q_t versus $t^{1/2}$ é linear e passa pela origem. Tais gráficos podem apresentar uma multi-linearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção (MCKAY, 1996, NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2003; FERNANDES, 2005).

- **Primeira etapa:** é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa;
- **Segunda etapa:** é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante;
- **Terceira etapa:** é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorvato na solução.

A Equação 06 considera um transporte difusivo onde mostra a fórmula linearizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula (K_f) dado em $\text{g/mg min}^{1/2}$.

Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação R^2 .

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para um processo industrial, pois neste caso permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do sorvato no sorvente e, a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. Com o aprofundamento deste conhecimento, amplia-se o estudo e torna-se possível a aplicação desta técnica em escala industrial para a despoluição de efluentes reais contaminados por metais pesados (PINO, 2005).

Dentro desse contexto, as Equações de 01 a 06 são usadas neste trabalho para avaliar os ensaios cinéticos realizados para adsorção dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) no bagaço do pedúnculo de caju e, assim identificar os parâmetros cinéticos desta adsorção bem como os mecanismos que a controlam.

3.7.2 Isotermas de adsorção

A adsorção de uma substância de uma fase fluida para a superfície de um sólido adsorvente, em um sistema específico, conduz a uma distribuição termodinamicamente definida desta substância entre as fases, quando o sistema alcança o equilíbrio. A maneira mais comum de apresentar esta distribuição é expressar a quantidade de adsorvato por unidade de peso do adsorvente, como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, em uma temperatura constante. A essa curva dá-se o nome de isoterma de adsorção (RUTHVEN, 1984; SLEJKO, 1985; MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

As isotermas de adsorção fornecem informações muito valiosas sobre o mecanismo de adsorção e sua forma. As isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (SOUSA, 2007).

A Figura 2 mostra o comportamento típico de algumas isotermas de adsorção, definidas como (ALVES, 2007):

- **Isoterma linear:** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- **Isoterma favorável:** a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;

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

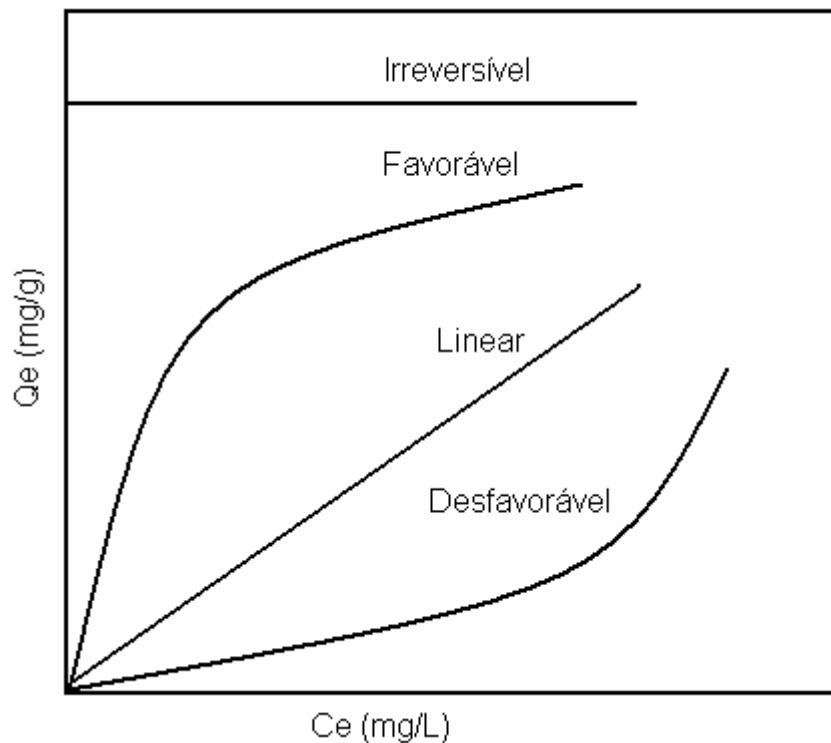


Figura 2 - Comportamento de algumas isotermas de adsorção (ALVES, 2007).

A principal variável obtida da construção das isotermas corresponde à adsorção, simbolizada pela letra “Q”, a qual expressa a quantidade de metal adsorvido por massa unitária de biomassa. O cálculo da quantidade de metal adsorvido baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção no qual a quantidade de soluto adsorvida no sólido deve ser igual à quantidade de soluto removida da solução (MCKAY, 1996; COONEY, 1999):

$$Q = \frac{V \times (C_o - C_{eq})}{M} \quad (\text{Eq. 07})$$

Sendo:

Q: Capacidade de adsorção (mg metal/g bioissorvente);

- C_o : Concentração inicial do metal (mg/L);
 C_{eq} : Concentração do metal no equilíbrio (mg/L);
 V : Volume da solução do metal (L);
 M : Massa do bioadsorvente (g).

As isotermas de adsorção refletem um processo de equilíbrio, onde o metal ligado ao bioadsorvente se encontra num estado de equilíbrio com suas espécies iônicas que ainda estão presentes na solução. Este equilíbrio é atingido com o passar do tempo. Uma vez obtido, o sistema de bioadsorção permanece teoricamente em estado estável, com certa quantidade de espécies metálicas seqüestradas, ligadas e imobilizadas na fase sólida, enquanto que a outra porção do metal se encontra dissolvida na solução (COONEY, 1999; VOLESKY, 2003).

Há vários tipos de isotermas, existindo vários mecanismos e equações propostas. Dentre os modelos de isotermas mais utilizados, destacam-se os de Langmuir e Freundlich (RUTHVEN, 1984; COONEY, 1999). Porém, existem outros modelos de isotermas de adsorção mais complexos como: Radke e Prausnitz, Reddlich-Peterson, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Raduchkevich (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; Jr. CAVALCANTE, 1998; COONEY, 1999).

3.7.2.1 Isoterma de Langmuir

Em 1916, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido. O modelo de Langmuir considera o fenômeno de adsorção em superfície homogênea com um número fixo de posições de adsorção disponíveis na superfície, com formação de uma camada superficial monomolecular, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

O modelo é restrito às seguintes hipóteses (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996):

- Cada espécie adsorvida pode interagir unicamente com um sítio ativo na superfície.
- Não existe interação entre os íons adsorvidos.
- A adsorção é limitada a uma monocamada.

- Considera a superfície homogênea e composta por um único tipo de sítio.
- A energia de adsorção é constante e igual em qualquer ponto da superfície, e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas nas vizinhanças.

A equação geral que representa a isoterma de Langmuir é:

$$Q = \frac{Q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (\text{Eq. 08})$$

Sendo:

b: Constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção (L/mg metal).

Q: Quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio (mg de metal/g de bioissorvente).

Q_{\max} : Capacidade máxima de adsorção na completa saturação da superfície (mg de metal/g de bioissorvente).

C_e : Concentração final do soluto no equilíbrio (mg/L).

A Equação 08 é freqüentemente rearranjada para a forma linear, para se determinar os valores de b e Q_{\max} graficamente na forma:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} + \left(\frac{1}{Q_{\max} b} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Eq. 09})$$

A representação gráfica de C_e/Q versus C_e é uma função linear, cuja inclinação é igual a $(1/Q_{\max} b)$ e a intersecção com o eixo C_e/Q é igual a $1/Q_{\max}$.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o valor de R_L (fator de separação). Este poderá ser calculado utilizando-se os resultados obtidos de Q_{\max} e b da Equação 09. O valor de R_L é obtido através da Equação 10. A Tabela 10 mostra os limites de valores para R_L no processo de adsorção (NGAH *et al.*, 2002; BABEL e KURNIAWAN, 2004; GUPTA e ALI, 2004; PERGHER *et al.*, 2005).

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_o)} \quad (\text{Eq. 10})$$

Tabela 10. Valores limites de R_L para o comportamento do processo de adsorção.

R_L	Processo de adsorção
> 1	Não favorável
$= 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$= 0$	Irreversível

3.7.2.2 Equilíbrio multicomponente (Modelo estendido de Langmuir)

Considerando que qualquer adsorvente sólido tem uma determinada área de superfície, a presença de outros solutos invariavelmente leva à competição por sítios de adsorção disponíveis. Porém, alguns sítios de adsorção são específicos para alguns solutos e nem todos os íons competem pelos mesmos sítios (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; COONEY, 1999).

Então, uma tentativa para correlacionar o efeito competitivo dos íons na adsorção foi realizado com solução multielementar, usando a equação estendida de Langmuir (Equação 11) (DEOSARKAR e PANGARKAR, 2004).

$$q_i = \frac{Q_i K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (\text{Eq. 11})$$

Para $i = 1, 2, \dots, n$, onde i e j representam os íons metálicos.

q_i : Capacidades de adsorção em mono-sistema (mg metal/ g biossorvente).

K : Constante de Langmuir.

C_i : Concentração final do soluto no equilíbrio (mg/L).

3.7.2.3 Isoterma de Freundlich

Em 1907, o modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamada (RUTHVEN, 1984; MCKAY, 1996; Jr. CAVALCANTE, 1998; COONEY, 1999).

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Além disso, o modelo de Freundlich não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncava ao eixo da concentração (VÁSQUEZ, 2005; BRANDÃO, 2006).

A equação de Freundlich pode ser representada pela Equação 12.

$$Q = PC_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 12})$$

Sendo:

Q: adsorção das espécies (mg de metal/g de bioissorvente).

C_e: Concentração final de soluto no equilíbrio (mg/L).

P: Constante de Freundlich relacionada à capacidade do adsorvente (L/mg metal).

1/n: Constante relacionada à intensidade de adsorção.

A constante P proporciona uma medida da capacidade do bioissorvente e o expoente 1/n da uma idéia da intensidade da bioissorção.

A Equação 12 é freqüentemente utilizada na forma linear, aplicando logaritmo em ambos os lados da equação tem-se:

$$\text{Log}Q = \text{Log}P + \frac{1}{n}\text{Log}C_e \quad (\text{Eq. 13})$$

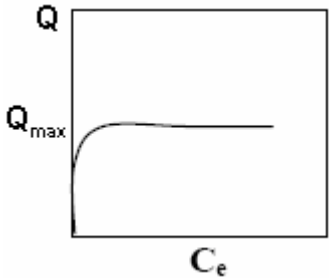
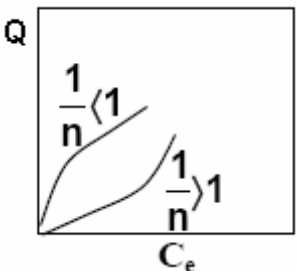
A representação gráfica de log Q versus log C_e é uma função linear, cuja inclinação é igual a 1/n e na interseção com o eixo log Q é igual ao log P. Portanto, através do coeficiente angular da reta podemos calcular n e através do coeficiente

linear podemos calcular o valor de P . Valores de n entre 1 e 10 indicam adsorção favorável (BRANDÃO, 2006).

Este modelo não prediz a saturação da biomassa. Seu emprego é limitado, dado que seus parâmetros não têm uma significação física direta. Emprega-se na comparação do desempenho de adsorventes (VÁSQUEZ, 2005).

O Quadro 1, adaptado de Alves (2007), apresenta as equações e as curvas para cada modelo.

Quadro 1 – Tipos, equações e curvas de isotermas de adsorção.

Tipo	Equação	Curva
Langmuir	$Q = \frac{Q_{\max} b C_e}{(1 + b C_e)}$	
Freundlich	$Q = P C_e^{1/n}$	

3.8 Adsorção em coluna de leito fixo

O estudo de adsorção em sistemas dinâmicos reflete melhor o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa. O comportamento dinâmico envolve a saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente, enquanto que, nos experimentos em batelada variam somente com o tempo (KLEINÜBING, 2006).

Os sistemas contínuos mais comumente utilizados são os de leito fixo. Trata-se de uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até mesmo traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas (BARROS *et al.*, 2001).

O leito fixo é constituído por uma coluna com o sólido adsorvente que irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O leito é considerado como fixo porque a vazão de operação é suficientemente baixa para não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, ou seja, a força da gravidade sobre o sólido é maior do que a força de arraste do fluido sobre as partículas, não ocorrendo a fluidização (KLEINÜBING, 2006).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna na qual partículas do bioadsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente. Inicialmente a concentração do metal no efluente é baixa, uma vez que o bioadsorvente pode efetivamente adsorver os íons que entram na coluna. A concentração do efluente aumenta à medida que o bioadsorvente adsorve o metal, até que no ponto de saturação deste bioadsorvente, a concentração do efluente se iguala a do afluente na coluna (GASPAR, 2003).

3.8.1 Curva de ruptura

A representação cinética dos dados experimentais de ensaios de adsorção na forma de curva de ruptura é característica de sistemas que operam tanto em leito fixo como fluidizado. O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção (KLEINÜBING, 2006).

Esta região é definida como a zona de transferência de massa (ZTM), que é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre. O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e a forma da ZTM que se desenvolve na coluna durante a adsorção. Esta região desenvolve-se entre a seção da coluna que está saturada com os metais e a seção que ainda contém bioadsorvente não saturado. O acompanhamento da forma da ZTM é realizado por meio do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna. Com o progresso da alimentação da solução metálica no bioadsorvente, a zona se move ao longo da coluna na direção do fluxo do líquido. Quanto menor esta região, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação, e mais completa é a dessorção dos metais durante o estágio de regeneração (COONEY, 1999; GASPAR, 2003).

A eficiência das colunas de leito fixo é descrita através do conceito de curva de ruptura ou "Breakthrough". As curvas de ruptura são comumente usadas

para descrever o perfil da concentração do metal no efluente com tempo ou com volume de líquido tratado (Figura 3).

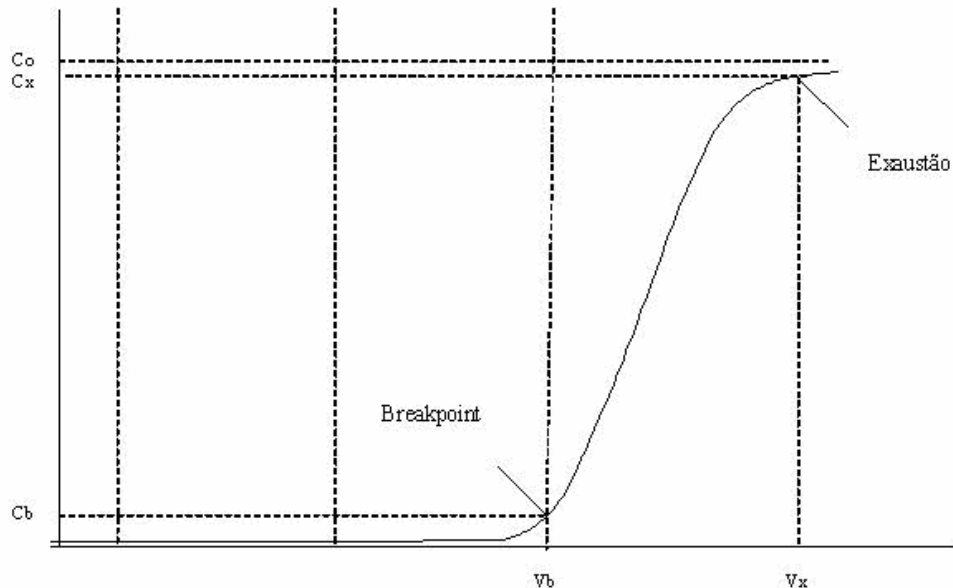


Figura 3 – Representação de uma Curva de Ruptura.

A Figura 4 exemplifica um caso de fluxo descendente. No início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato no primeiro contato (Figura 4a). Com o decorrer do processo, a ZTM vai se descolando para as regiões inferiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo, caracterizado pela Figura 4b, praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando a ZTM alcançar a parte inferior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura, ponto PR (breakthrough), conforme mostrado na Figura 4c. Geralmente o ponto de ruptura é considerado como 5% da concentração inicial do soluto. O ponto de exaustão, PE, representado na Figura 4d, ocorre quando a ZTM atinge a extremidade de saída da coluna e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (COONEY, 1999; GABAI, 2000; KLEINÜBING, 2006; MILHOME, 2006; SOUSA, 2007).

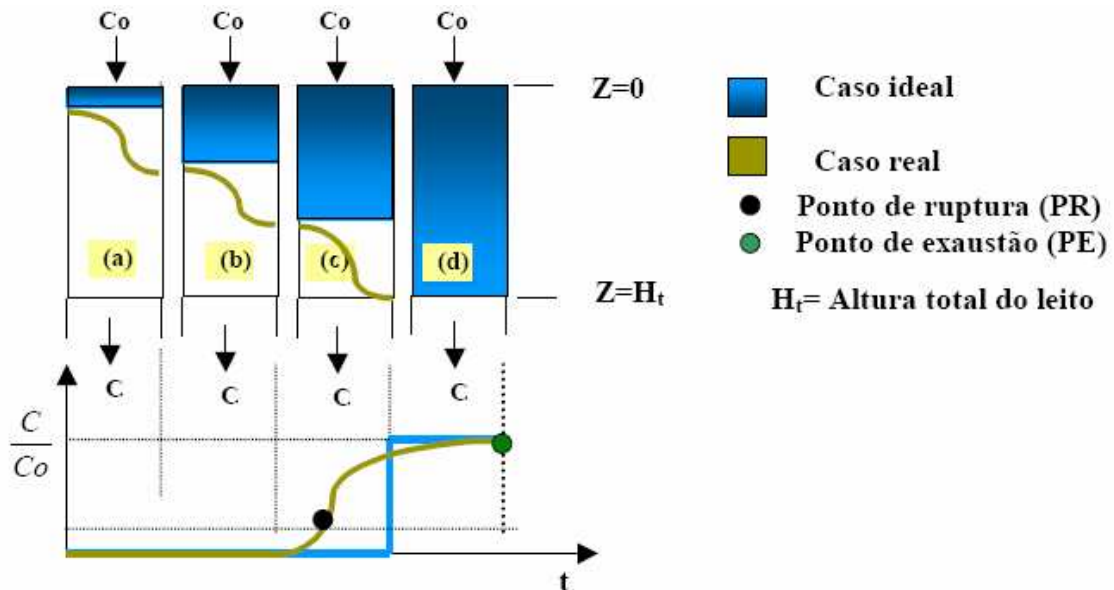


Figura 4 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.

A ZTM se move de maneira homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção (KLEINÜBING, 2006).

Se a zona de transferência de massa é estreita, a curva será mais inclinada, como pode ser observado na Figura 5a, enquanto que, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada, como pode ser observado pela Figura 5b (KLEINÜBING, 2006).

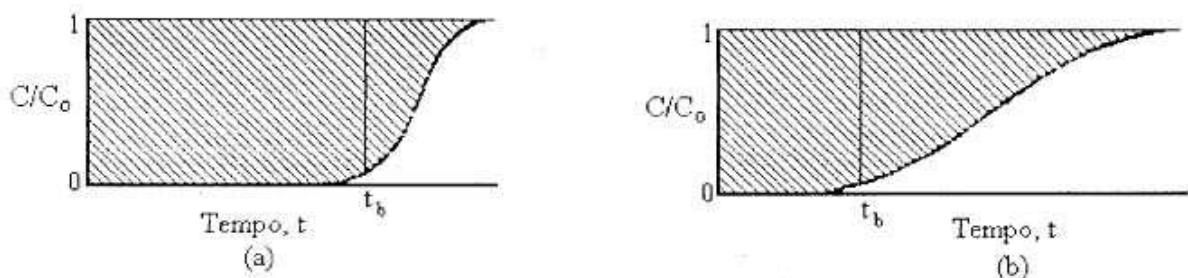


Figura 5 - Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla.

A curva de ruptura e o ponto de ruptura dependem das propriedades do adsorvente, da composição da solução alimentada e das condições de operação (HELFFERICH, 1995).

A faixa de tamanho da partícula e a densidade de empacotamento têm que assumir valores que permitam o sistema operar corretamente, tamanho de partícula muito pequeno e densidade de empacotamento elevada resulta em excessiva perda de carga, bem como, tamanho de partícula muito pequeno em conjunto com densidade de empacotamento muito baixa resultam na formação de caminhos preferenciais (PANSINI, 1996).

Os resultados experimentais obtidos com as curvas de ruptura não podem ser usados somente para explicar o sistema de adsorção, pois fatores como altura do leito, vazão, concentração inicial do soluto, tamanho da partícula adsorvente, influenciam na capacidade de adsorção (COONEY, 1999).

3.8.2 Parâmetros para o projeto de colunas de leito fixo

3.8.2.1 Densidade aparente (ρ_{ap}) e de empacotamento (ρ_E)

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito. Ela pode ser determinada pelo método ASTM (América Society for Testing and materials) D2854 (ver seção 4.6.1). A partir da densidade aparente calcula-se o volume aparente (V_{ap}) para uma determinada massa (GABAI, 2000).

Posteriormente determina-se a densidade de empacotamento do leito (ρ_E), representada por:

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad (\text{Eq. 14})$$

Sendo:

M_L : Massa total do leito de partículas dentro da coluna.

V_L : Volume total (interno) da coluna vazia.

A partir do valor de ρ_E determina-se a porosidade do leito, que representa a fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente que pode ser expressa por:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (\text{Eq. 15})$$

Sendo:

ρ_E : Densidade de empacotamento.

ρ_{ap} : Densidade aparente.

V_L : Volume total interno da coluna vazia.

V_{ap} : Volume total de partículas do leito (volume aparente).

3.8.2.2 Tempo para o estabelecimento da zona de adsorção primária, ZAP, (t_x)

A porção compreendida entre C_x (ponto de exaustão) e C_b (ponto de ruptura) é conhecida como zona de adsorção primária (ZAP). O tempo que a ZAP leva para se movimentar ao longo da coluna é dado pela Equação 16 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad (\text{Eq. 16})$$

Sendo:

t_x : Tempo total para o estabelecimento da ZAP (min).

F_m : Vazão (mL/min).

V_x : Volume de exaustão (mL).

3.8.2.3 Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t_σ)

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela Equação 17 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$t_\sigma = \frac{(V_x - V_b)}{F_m} \quad (\text{Eq. 17})$$

Sendo:

t_σ : Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min).

V_x : Volume de exaustão (mL).

V_b : Volume de ruptura (mL).

F_m : Vazão (mL/min).

3.8.2.4 Tempo necessário para formação inicial da ZAP (t_f)

O tempo necessário para a formação da ZAP, é dado pela Equação 18 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$t_f = (1-f) \times t_{\sigma} \quad (\text{Eq. 18})$$

Sendo:

t_f : Tempo para a formação da ZAP, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão.

f : Capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura.

A capacidade fracional do adsorvente é dada pela Equação 19 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$f = \frac{\int_{V_b}^{V_x} (C_o - C) dv}{C_o (V_x - V_b)} \quad (\text{Eq. 19})$$

3.8.2.5 Razão de profundidade do leito adsorvente

A razão de profundidade (comprimento) do leito adsorvente pelo tempo é dado pela Equação 20 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$\frac{\delta}{D} = \left(\frac{t_{\sigma}}{t_x - t_f} \right) \quad (\text{Eq. 20})$$

Sendo:

δ : Comprimento da ZAP (cm).

D : Profundidade do leito (cm).

3.8.2.6 Percentual de saturação da coluna

O percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 21 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU e GUPTA, 2005):

$$\%S = \left(\frac{D + (f - 1) \times \delta}{D} \right) * 100 \quad (\text{Eq. 21})$$

3.8.2.7 Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela Equação 22 (GASPAR, 2003):

$$Q = \frac{C_o \times F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad (\text{Eq. 22})$$

Sendo:

Q: Capacidade máxima de adsorção na coluna (mg/g).

C_o: Concentração inicial da solução (mg/L).

C: Concentração do metal num determinado volume (mg/L).

m_s: Massa de adsorvente em gramas (g).

F_m: Vazão (L/min).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção do bagaço do pedúnculo de caju

Uma quantidade aproximada de três quilogramas de bagaço do pedúnculo de caju *in natura* foi coletada no Campo Experimental da Embrapa Agroindústria Tropical em Pacajus (CE).

O processo de obtenção do bagaço é descrito como segue: após a remoção da castanha, o pedúnculo é colocado em uma prensa tipo expeller INCOMAP 300 para a remoção do suco, tendo como resultado final o bagaço.

De posse do bagaço (aproximadamente três quilogramas), o mesmo foi seco a 50°C em estufa e triturado em liquidificador a fim de se obter partículas menores necessárias à realização dos ensaios de adsorção (MOREIRA *et al.*, 2008) (Figura 6). Este processo foi realizado no Laboratório de Análise de Traços (LAT) da Universidade Federal do Ceará.



Figura 6 – Bagaço do pedúnculo de caju triturado em liquidificador.

4.2 Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os sais dos metais chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cádmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) todos de grau analítico (MERCK, São Paulo, Brasil). Também foram utilizados os reagentes hidróxido de sódio (NaOH), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), acetato de sódio (CH_3COONa), ácido acético (CH_3COOH), ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3) e ácido fosfórico (H_3PO_4) (VETEC, São Paulo, Brasil).

4.3 Preparo das soluções

Através da dissolução dos sais $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada foi preparada uma solução estoque multielementar de 1000 mg/L dos íons metálicos. A partir da solução estoque de 1000 mg/L dos íons estudados foi preparada uma solução padrão multielementar (100 mg/L em pH 5,0) para o estudo de adsorção em batelada e coluna de leito fixo.

Ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de sódio (NaOH) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram usados para o estudo do tratamento químico no adsorvente.

Solução tampão de acetato de sódio e ácido acético glacial em pH 5,0 foi utilizada para remoção de traços de NaOH 0,1 mol/L do adsorvente após o tratamento.

Para o ajuste do pH das soluções foram preparadas soluções 0,1 mol/L e 1,0 mol/L de NaOH e HNO_3 , respectivamente.

4.4 Preparação do bagaço do pedúnculo de caju como adsorvente

As partículas trituradas do bagaço do pedúnculo de caju (BPC) foram ativadas com soluções ácidas (HCl 0,1 e 1,0 mol/L, HNO_3 0,1 e 1,0 mol/L e H_3PO_4 0,1 e 1,0 mol/L), solução básica (NaOH 0,1 mol/L) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2 0,1 e 1,0 mol/L) por 3 horas, 6 horas e 24 horas à temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$). Posteriormente foram lavadas com água destilada, solução tampão (pH 5,0) e colocadas para secar a temperatura ambiente. Em seguida, as frações foram deixadas no dessecador a vácuo até a realização dos experimentos de adsorção (SOUSA *et al.*, 2007).

4.5 Adsorção em batelada

Os processos descontínuos, também chamados de processos em batelada ou ainda, banho finito, são conduzidos em intervalos de tempo definidos, por meio de operações que têm suas propriedades variando com o tempo (SILVA,

2006). Todos os experimentos realizados em batelada foram mantidos sob agitação em *Shaker* (Figura 7) e realizados em duplicata.

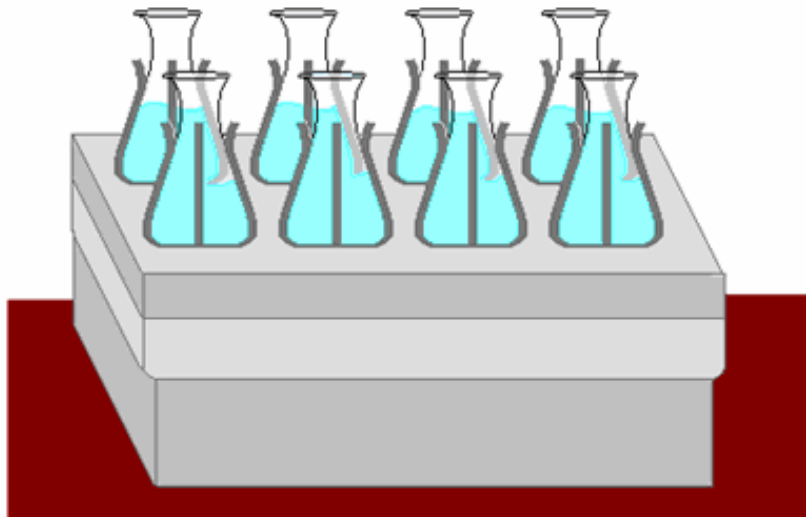


Figura 7 – Esquema experimental do sistema de adsorção em batelada.

4.5.1 Efeito do tratamento químico no adsorvente

O ensaio realizado para verificar o efeito de cada tratamento químico dado ao BPC foi realizado utilizando Erlenmeyers de 50 mL, contendo 0,3 g do material e 10 mL da solução multielementar (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) de concentração 100 mg/L em pH 5,0. Os Erlenmeyers foram mantidos sob agitação à temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$) durante 24 horas. A capacidade de adsorção, Q (mg do metal/ g do adsorvente), do material adsorvente tratado e não tratado foi determinada com base na diferença de concentração dos íons metálicos usando a Equação 07.

$$Q = \frac{V \times (C_o - C_{eq})}{M} \quad (\text{Eq. 07})$$

4.5.2 Efeito do tamanho das partículas

O BPC triturado foi submetido a um processo de separação granulométrica para a obtenção de diferentes tamanhos de partículas. As partículas

foram separadas em faixas granulométricas de 20 a 200 mesh (0,840 - 0,075 mm) utilizando-se peneiras adequadas (padrão ABNT) e um vibrador de peneiras.

Erlenmeyers contendo 2,0 g do adsorvente nos diferentes tamanhos de partículas (20 – 59; 60 – 99; 100 – 149 e 150 – 200 mesh) e 50 mL de NaOH 0,1 mol/L foram colocados sob agitação à temperatura ambiente durante 3 horas para aumentar a capacidade de adsorção do material. Após este procedimento cada uma das diferentes frações do adsorvente foi lavada com água deionizada e solução tampão (pH 5,0), para retirar o excesso e traços de NaOH remanescente. Em seguida 0,3 g de cada uma das diferentes frações do material tratado foi mantida em contato com 10 mL da solução multielementar de concentração 100 mg/L em pH 5,0 durante 24 horas e analisadas em seguida.

4.5.3 Efeito da concentração do adsorvente

O efeito da concentração do adsorvente na remoção dos íons metálicos foi verificado para as concentrações de 10 a 100 g/L do material tratado com NaOH 0,1 mol/L por 3 horas, tamanho de partícula 20-59 mesh e solução multielementar de 100 mg/L em pH 5. Para tal, foram adicionadas para cada concentração 10 mL da solução multielementar 100 mg/L e mantidas sob agitação durante 24 horas. Em seguida, foram analisadas e determinadas as capacidades de adsorção.

4.5.4 Influência do pH

Foram realizados ensaios para determinar a influência do pH no processo de adsorção. Em frascos de Erlenmeyers foram colocados 0,5 g do adsorvente tratado de tamanho de partícula 20-59 mesh em contato com 10 mL da solução multielementar (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) de concentração 100 mg/L e deixados sob agitação por 1 hora. O efeito do pH na adsorção dos íons metálicos foi estudado para a faixa de pH 2,0 – 8,0. O pH foi ajustado com soluções de NaOH e HNO_3 0,1 e 1,0 mol/L. Somente o pH inicial foi ajustado, não sendo feitas correções ao longo do processo de remoção. Após atingirem o equilíbrio de adsorção, as soluções foram filtradas e suas concentrações residuais foram determinadas.

4.5.5 Cinética de adsorção

Uma série de Erlenmeyers contendo 0,5 g do adsorvente tratado (20-59 mesh) foi colocada em contato com 10 mL da solução multielementar (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) de concentração 100 mg/L, em pH 5,0 sob agitação. Durante a agitação, amostras foram sendo retiradas nos intervalos de tempos de 5 min, 10 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min e 300 min. Em seguida, as amostras foram filtradas e suas concentrações residuais determinadas. Os dados experimentais obtidos nestes ensaios cinéticos foram aplicados de acordo com a seção 3.7.1 deste trabalho.

4.5.6 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida Q (mg/g) em função da concentração do soluto na fase líquida C_e (mg/L)) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir e de Freundlich de acordo com as equações mostradas nas seções 3.7.2.1 e 3.7.2.3, respectivamente.

As isotermas de adsorção foram obtidas pela adição de 0,5 g de adsorvente em frascos (Erlenmeyer) contendo 10 mL da solução multielementar em pH 5,0 numa faixa de concentração de 10 -1000 mg/L. Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação durante 1 hora até atingirem o equilíbrio sob temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$). A solução foi então filtrada, e a concentração residual determinada.

4.6 Adsorção em coluna de leito fixo

O sistema experimental consiste de uma coluna de polietileno de 30 cm de comprimento e 1,1 cm de diâmetro interno preenchida com adsorvente (BPC), intercalado com membranas porosas para evitar flutuações do material. A solução multielementar (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) de concentração 100 mg/L em pH 5,0 é bombeada para a coluna em fluxo descendente, usando uma bomba peristáltica modelo MINIPULS 3 da marca GILSON como ilustrado na Figura 8.

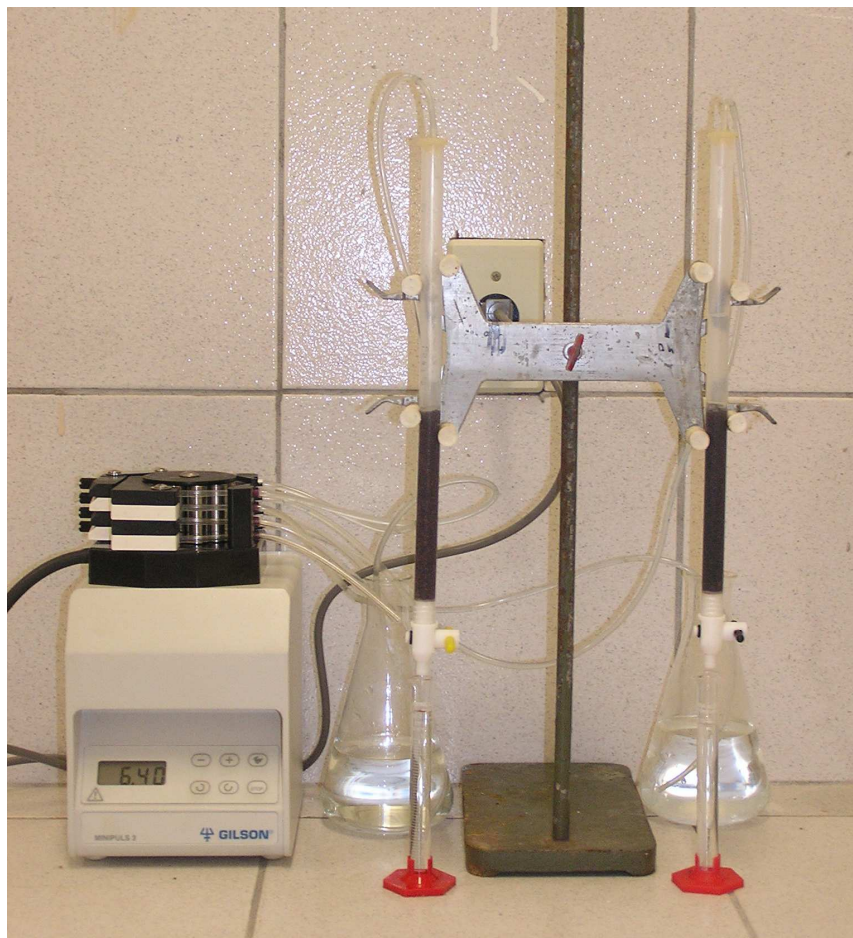


Figura 8 – Sistema operacional de adsorção em coluna de leito fixo.

4.6.1 Caracterização do leito adsorvente

O leito adsorvente corresponde à seção da coluna onde acontece a adsorção e é caracterizada pela presença do material adsorvente (BPC) na mesma, conforme visualizado na Figura 8. Segundo Gabai (2001), a determinação da densidade e da porosidade do leito é calculada inicialmente através da área e do volume da coluna vazia, utilizando os valores das suas dimensões, comprimento (L) igual a 30 cm e diâmetro interno (d_L) igual a 1,1 cm. Em seguida obtém-se a densidade aparente, que corresponde à relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito. A densidade aparente é determinada pelo método ASTM (*América Society for Testing and Materials*) D2854 no qual completa-se uma proveta graduada de 100 mL com o material adsorvente, e pesa-se o volume conhecido obtendo-se a relação massa/volume.

O leito adsorvente foi caracterizado através da determinação da densidade aparente, densidade de empacotamento, porosidade do leito e volume de partículas de acordo com as equações da seção 3.8.2.1 deste trabalho.

4.6.2 Parâmetros operacionais (vazão volumétrica e altura do leito)

Para o estudo da vazão volumétrica foi definida uma massa constante de 2,50 g do adsorvente (BPC), o que corresponde a uma altura do leito de 12,0 cm. As vazões de 3,0 mL/min e 6,0 mL/min foram testadas. Inicialmente, a coluna foi condicionada com água deionizada, em seguida foi percolada com a solução multielementar (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) de concentração 100 mg/L em pH 5,0. Alíquotas de 10 mL foram coletadas até que ocorresse a saturação (exaustão da coluna) do leito adsorvente.

Com a vazão estabelecida, foi estudada a influência da altura do leito na adsorção dos íons metálicos na coluna. Foram testadas as massas de 1,50 g e 2,50 g do adsorvente (BPC), o que corresponde às alturas de 8,0 cm e 12,0 cm, respectivamente. Alíquotas de 10 mL foram coletadas até que ocorresse a saturação do leito adsorvente.

4.6.3 Curvas de ruptura

As curvas de ruptura representam a eficiência do leito adsorvente na remoção dos íons metálicos em relação ao volume de efluente tratado, conforme visto na seção 3.8.1 deste trabalho.

Com a vazão e a altura do leito estabelecidos foram obtidas as curvas de ruptura para a solução multielementar, solução monoelementar e de efluente real. As curvas de ruptura na adsorção em coluna foram obtidas até que todo o leito adsorvente (BPC) fosse saturado pelos íons metálicos de cada solução estudada. E assim obtidas as respectivas curvas de ruptura (C/C_0 versus Volume).

4.6.4 Regeneração da coluna

Para o estudo de regeneração do adsorvente (BPC), foi realizada uma análise da dessorção dos íons metálicos utilizando os eluentes: HCl e HNO_3 1,0 mol/L.

Inicialmente a coluna foi saturada com 250 mL da solução multielementar de 100 mg/L, em seguida foi percolada com o eluente. Alíquotas de 10 mL foram coletadas até completa dessorção dos íons metálicos no adsorvente. Em seguida determinou-se o percentual de remoção de cada eluente, bem como o volume necessário de eluente.

Após a escolha do melhor eluente, realizou-se o estudo de ciclos de adsorção na mesma coluna. Foram analisados cinco ciclos, para cada ciclo foram percolados 50 mL de água deionizada, seguido de 250 mL de solução multielementar 100 mg/L e 50 mL de ácido clorídrico (HCl 1,0 mol/L). Através da concentração dos íons metálicos na saída do leito, determinou-se a percentagem de remoção para cada ciclo.

4.7 Procedência do efluente

O efluente industrial utilizado neste trabalho foi gerado na cadeia de processamento de uma empresa de galvanoplastia localizada em Fortaleza-CE. Foram utilizados 4 litros de amostra, estocadas em recipientes de plástico para posterior análise. Para verificação dos níveis de concentração de Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} do efluente, segundo os estudos deste trabalho, foi realizada a determinação dos mesmos por meio de espectrofotometria de absorção atômica.

4.8 Determinação das concentrações dos metais por espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

A determinação da concentração residual dos íons metálicos para o estudo de adsorção foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) modelo GBC 933 *plus* (Figura 9). A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se no princípio em que átomos livres no estado fundamental podem absorver luz em um determinado comprimento de onda. A quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração de átomos que estão absorvendo e presentes na amostra (SKOOG, 1992). Os padrões utilizados nas curvas de calibração e os comprimentos de onda de ressonância de cada metal, bem como, a faixa típica linear e o tipo de chama utilizada são mostrados na Tabela 11.

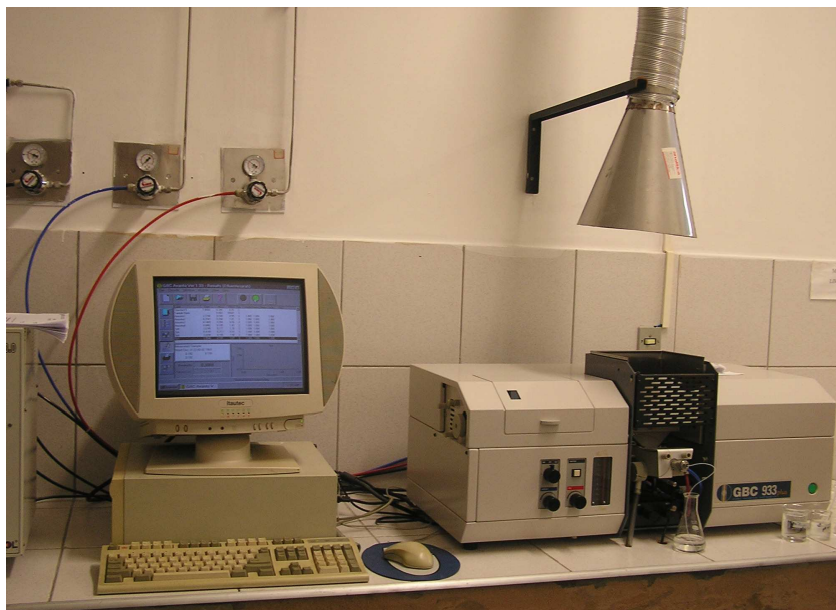


Figura 9 - Espectrofotômetro de Absorção Atômica utilizado para a determinação dos íons metálicos.

Tabela 11 – Condições operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa típica linear (mg/l)	Tipo de chama
Pb ²⁺	217,0	3 – 18	AA *
Ni ²⁺	232,0	3 – 7	AA
Cd ²⁺	228,8	0,5 - 2,5	AA
Zn ²⁺	213,9	0,5 - 3,0	AA
Cu ²⁺	324,7	1 – 5	AA

AA * - Chama do tipo ar/acetileno.

4.9 Caracterização do material

4.9.1 Estudo da superfície do adsorvente

A caracterização da superfície do material adsorvedor (BPC) foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Este equipamento gera imagens em preto e branco, com aumento de até 2×10^5 vezes a morfologia externa de uma amostra. A imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra

sob condições de vácuo. As amostras que não são condutoras de corrente elétrica para serem analisadas no MEV devem ser previamente metalizadas. A metalização consiste na precipitação a vácuo de uma película micrométrica de um material condutor (ouro ou carbono) sobre a superfície da amostra, possibilitando a condução da corrente elétrica (SOUSA, 2007).

As análises de MEV foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica da Embrapa Agroindústria Tropical-CE (EMBRAPA/CE).

4.9.2 Espectroscopia no infravermelho (FT - IR)

As análises de infravermelho foram realizadas com o objetivo de identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente. Esta técnica consiste de uma fonte de luz que emite radiação situada entre as regiões do visível e das microondas. Quando a luz emitida é absorvida por uma molécula ou por certos grupos de átomos dão origem a bandas (espectros) que ocorrem mais ou menos na mesma frequência (SILVERSTEIN, 1979).

As análises foram realizadas por um Espectrofotômetro de Infravermelho (aparelho FTIR Prestige da Shimadzu) no Laboratório de Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

4.9.3 Fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF)

Com o objetivo de identificar e determinar os elementos presentes no adsorvente foi realizada a análise de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF). A técnica consiste em incidir um feixe de raios-X em uma amostra e produzir radiações fluorescentes (transições eletrônicas dos elétrons das camadas mais internas dos átomos), que são características para cada elemento químico. Estas radiações são difratadas por um cristal analisador (de acordo com a Lei de Bragg) e captadas por um detector (CIENFUEGOS e VAITSMAN, 2000).

As análises foram realizadas utilizando um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda (modelo ZSM Mini II, Rigaku) no laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito do tratamento químico dado ao adsorvente

O tratamento químico dado ao bagaço do pedúnculo de caju (BPC) teve o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção (MOREIRA, *et al.*, 2008). Os resultados dos diferentes tratamentos químicos dado ao BPC são apresentados na Tabela 12. É possível constatar que os valores de capacidade de adsorção do material submetido ao tratamento T1 (NaOH 0,1mol/L) foi em geral mais eficaz que os outros tratamentos e também mais eficaz que o bagaço bruto. Também se observa que o tempo de tratamento (3 horas, 6 horas e 24 horas) não influenciou no desempenho de adsorção do material.

O percentual de remoção dos íons metálicos pelo BPC tratado e não tratado são mostrados nas Figuras 10, 11, 12, 13 e 14. Pode-se observar que o BPC, após o tratamento T1, apresentou os maiores percentuais de remoção para todos os íons metálicos, com valores de 99,9%, 98,6%, 98,5%, 98,9% e 95,1% para Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Sousa *et al.*, (2007) também constataram que a remoção dos metais Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} pela casca de coco verde tratada com NaOH 0,1 e 1,0 mol/L foi acima de 90%. Kumar e Bandyopadhyay (2006) também observaram que quando tratada com NaOH 0,5 mol/L, a casca de arroz produzia um aumento na remoção de Cd^{2+} de 75% para 97% quando comparada com a casca de arroz sem tratamento.

As Figuras 10 e 11 mostraram que o BPC, após os tratamentos T8 (H_2O_2 0,1 mol/L) e T9 (H_2O_2 1,0 mol/L), apresentou um percentual de remoção satisfatório para os íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . O tratamento T8 apresentou valores de 98,4% e 95,8% de remoção para Pb^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. No tratamento T9, os valores foram de 98,2% e 94,3% para Pb^{2+} e Cu^{2+} , respectivamente. Essa mesma relação não foi observada para os outros íons metálicos.

O tratamento T1 foi escolhido por apresentar as melhores capacidades de adsorção para todos os íons metálicos. O tempo selecionado para o tratamento do bagaço de caju foi de 3 horas, uma vez que não houve uma variação na adsorção dos íons metálicos em relação aos demais tempos de tratamento estudados.

Tabela 12 - Capacidade de adsorção (Q) dos íons metálicos pelo bagaço do pedúnculo de caju com diversos tratamentos químicos.

Tratamentos	Q (mg/g)														
	3h	Pb ²⁺			Cu ²⁺			Ni ²⁺			Cd ²⁺			Zn ²⁺	
		6h	24h	3h	6h	24h	3h	6h	24h	3h	6h	24h	3h	6h	24h
T1 NaOH 0,1M	3,077	3,071	3,251	2,768	2,745	2,941	3,293	3,276	3,371	3,275	3,701	3,462	2,492	2,344	2,053
T2 HCl 0,1M	2,622	2,992	2,730	1,856	2,421	2,185	0,985	1,537	1,097	1,755	1,823	2,012	0,045	0,108	0,537
T3 HCl 1,0M	2,627	3,018	2,848	1,844	2,448	2,439	0,996	1,497	1,445	1,646	1,860	2,013	0,351	0,099	0,214
T4 HNO ₃ 0,1M	2,859	2,716	2,795	2,140	2,138	2,309	1,248	1,602	1,257	1,937	2,004	2,303	0,960	0,303	0,736
T5 HNO ₃ 1,0M	2,570	2,996	3,009	1,884	2,391	2,274	1,048	1,512	1,078	1,643	1,877	2,098	0,269	0,020	0,549
T6 H ₃ PO ₄ 0,1M	2,561	2,955	2,786	2,304	2,214	2,239	1,362	1,532	1,279	2,004	1,967	2,196	0,508	0,2502	0,743
T7 H ₃ PO ₄ 1,0M	1,536	2,950	2,843	1,744	1,896	1,880	1,032	1,312	0,995	1,474	1,594	1,974	0,354	0,238	0,390
T8 H ₂ O ₂ 0,1M	2,462	2,996	3,026	2,643	2,577	2,689	1,795	1,925	1,798	2,417	2,322	2,509	1,019	0,772	0,652
T9 H ₂ O ₂ 1,0M	1,977	2,968	3,021	2,503	2,503	2,645	1,632	1,910	2,016	2,262	2,244	2,685	0,901	0,641	0,660
T10 Bruto	2,328	3,019	3,057	2,547	2,409	2,427	1,669	0,995	1,081	2,408	1,050	1,141	0,757	1,051	1,187

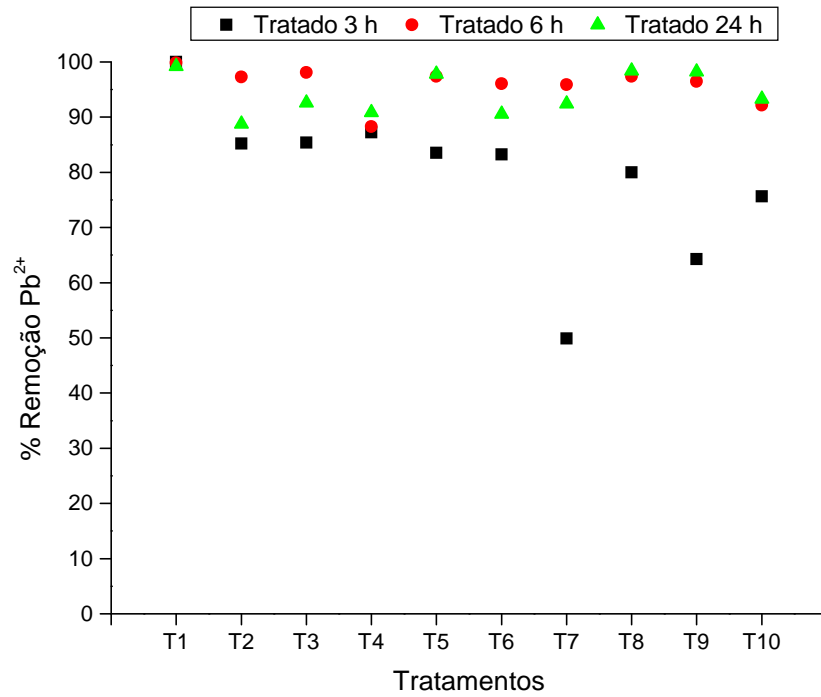


Figura 10 - Percentual de remoção do íon Pb^{2+} da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos.

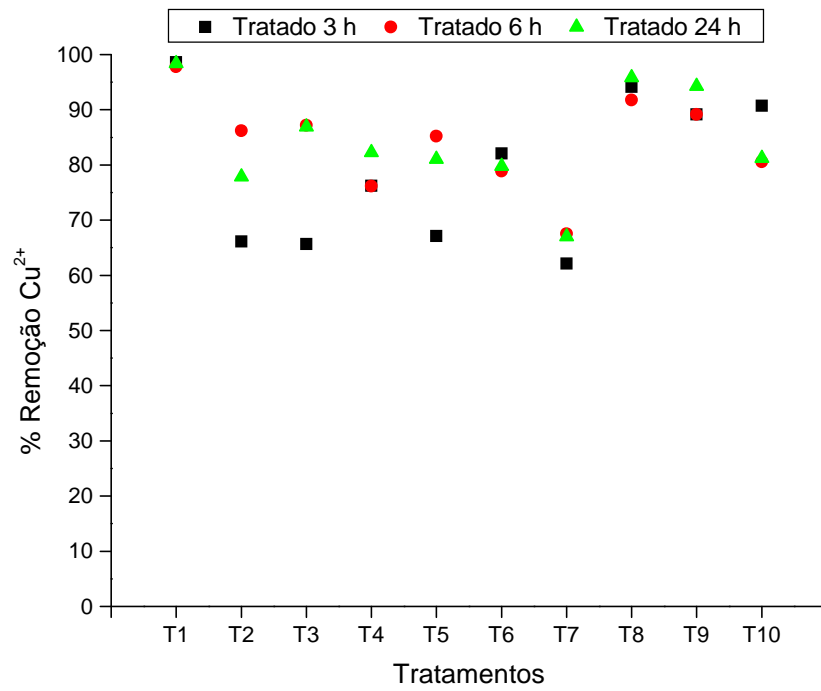


Figura 11 - Percentual de remoção do íon Cu^{2+} da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos.

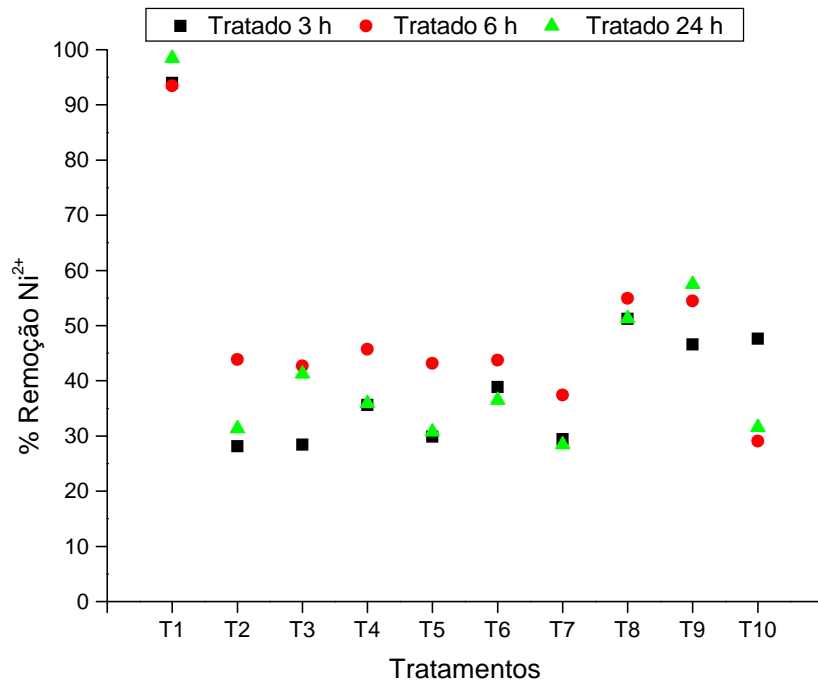


Figura 12 - Percentual de remoção do íon Ni^{2+} da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos.

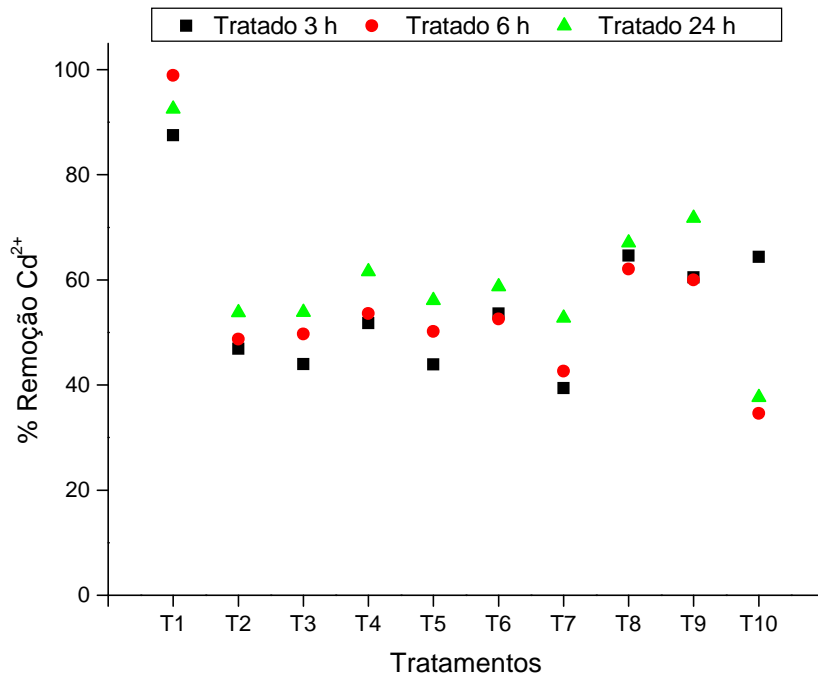


Figura 13 - Percentual de remoção do íon Cd^{2+} da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos.

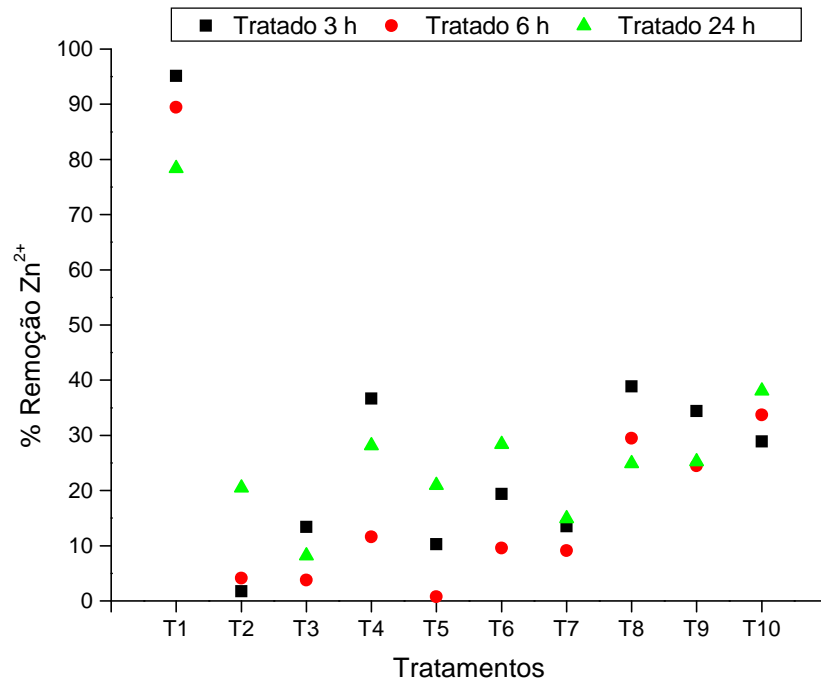


Figura 14 - Percentual de remoção do íon Zn^{2+} da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos.

5.2 Efeito do tamanho das partículas

De acordo com Rao *et al.*, (2002) o tamanho da partícula adsorvente tem uma influência significativa sobre a cinética de adsorção devido a mudança no número de sítios de adsorção. O estudo do efeito do tamanho da partícula do BPC foi verificado para quatro tamanhos de partícula, 20 – 59, 60 – 99, 100 – 149 e 150 – 200 mesh e os resultados são mostrados na Figura 15.

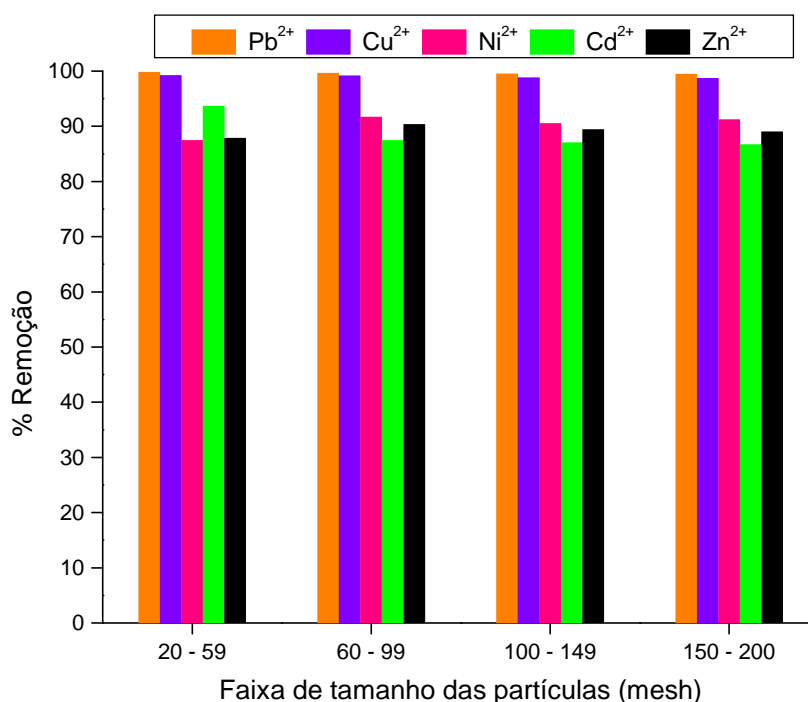


Figura 15 - Percentual de remoção dos íons metálicos pelo BPC tratado para diferentes faixas de tamanho de partículas. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, $C_{\text{biomassa}} = 30$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Observou-se que o tamanho das partículas do BPC pouco influenciou na eficiência de remoção dos íons Pb^{2+} e Cu^{2+} . Os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} apresentaram um aumento similar no percentual de remoção com a diminuição do tamanho das partículas. Segundo Leusch e Volesky (1995) e Tarley e Arruda (2004), quando o processo de adsorção dos íons de um metal em um adsorvente sólido é baseado na adsorção na superfície da partícula, observa-se uma maior adsorção em partículas menores.

No entanto, para o íon Cd^{2+} , observou-se uma pequena diminuição no seu percentual de remoção com a diminuição do tamanho das partículas. Segundo Pino *et al.*, (2006) é importante ressaltar que tanto a forma quanto a superfície das partículas influenciam na adsorção. Partículas maiores com formas esféricas, em geral, apresentam uma maior adsorção devido a uma maior transferência de massa do que as partículas pequenas. Neste caso a maior adsorção nestas partículas pode ser atribuída à transferência de massa para dentro das partículas do adsorvente. Pino *et al.*, (2006) e Sousa *et al.*, (2007) também observaram perda de eficiência de remoção dos seus íons metálicos com a diminuição do tamanho de partículas.

Como não houve um significativo efeito do tamanho das partículas (20 – 200 mesh) na eficiência de remoção dos íons metálicos, o tamanho de partícula 20 – 59 mesh foi escolhido para o desenvolvimento do trabalho, devido sua facilidade de obtenção e operação para o desenvolvimento da pesquisa.

Na Figura 16 está ilustrada a aparência física do bagaço do pedúnculo de caju após tratamento com NaOH 0,1 mol/L e no tamanho de partícula 20 – 59 mesh.



Figura 16 – Bagaço do pedúnculo de caju após tratamento com NaOH 0,1 mol/L e no tamanho de partícula 20 – 59 mesh.

5.3 Efeito da concentração de adsorvente

Para a determinação da quantidade mínima de material adsorvente necessária para a remoção máxima dos íons metálicos, foi realizado o estudo da concentração do adsorvente variando de 10 a 100 g/L (Figura 17).

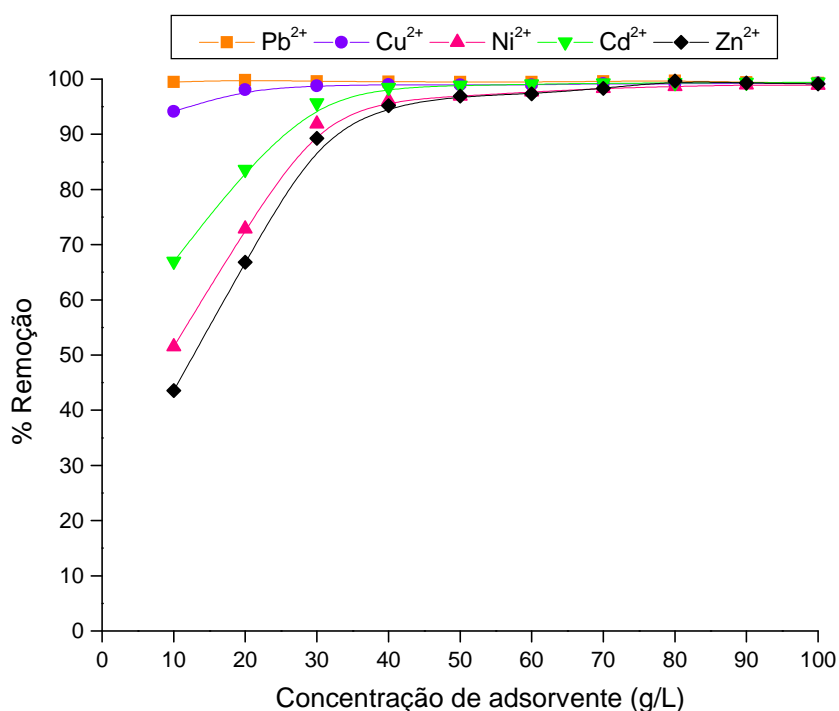


Figura 17 – Efeito da concentração de adsorvente na remoção dos íons metálicos pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Os resultados mostraram que para o íon Pb^{2+} , o aumento da concentração do adsorvente pouco influenciou na capacidade de remoção deste íon. Este mesmo comportamento foi observado por Sekhar *et al.*, (2003) quando utilizaram a casca da Sarsaparilla Indiana (*Hemidesmus indicus*) na remoção de Pb^{2+} em solução aquosa.

Entretanto, é observado o contrário para os outros íons metálicos, onde a remoção destes íons aumentou com o aumento da concentração do adsorvente. O percentual de remoção para os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} aumentou de 94,2 para 99,3%, 51,5 para 98,9%, 66,9 para 99,4% e 43,6 para 99,2%, respectivamente, quando a concentração do BPC variou de 10 para 100 g/L. De acordo com Espósito *et al.*, (2001) um aumento na concentração da biomassa geralmente aumenta a bioadsorção dos íons metálicos, devido a um aumento na quantidade de sítios ativos disponíveis.

Assim, foi considerada que uma dose de 50 g/L do BPC é suficiente para um máximo de remoção dos íons metálicos estudados.

5.4 Influência do pH na remoção dos íons metálicos

O pH é um dos parâmetros mais importantes no processo de biossorção de metais tóxicos, visto que a especiação do metal na solução e a carga dos sítios ativos na superfície podem mudar dependendo deste valor (SEKAR *et al.*, 2004; BLÁZQUEZ *et al.*, 2005).

Na Figura 18 são apresentados os resultados de sorção dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) em função do valor de pH da solução.

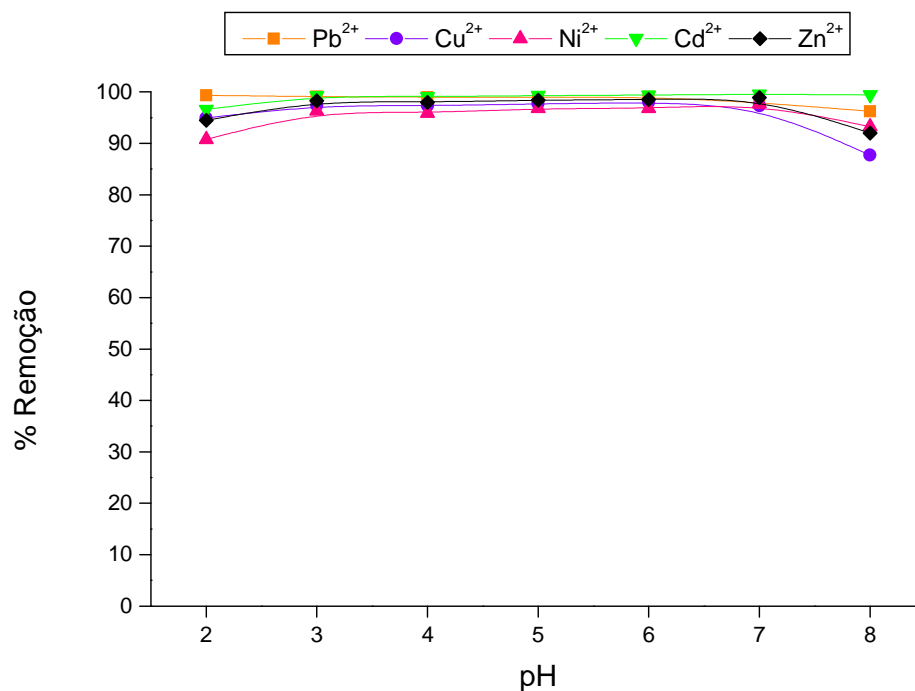


Figura 18 - Influência do pH na remoção dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Os resultados obtidos mostraram que para o íon Pb^{2+} o aumento no valor de pH pouco influenciou no seu percentual de remoção. Resultado semelhante a este foi encontrado por Sekhar *et al.*, (2003), que verificaram que a variação do pH (2,0 - 9,0) da solução também não influenciou no percentual de remoção do íon Pb^{2+} pela casca da Sarsaparilla Indiana (*Hemidesmus indicus*).

Para os íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} a remoção é favorecida pelo aumento do valor de pH da solução. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a dependência da disponibilidade do metal está estritamente ligada

aos grupos funcionais presentes na biomassa e a química do metal na solução. Em pH baixo, a superfície do adsorvente está estreitamente associada com os íons hidrônios (H_3O^+) que limitam a aproximação dos cátions metálicos como resultado das forças repulsivas, uma vez que estes íons competem com o cátion metálico pelos sítios ativos do adsorvente (AKSU, 2001; FIOL *et al.*, 2006; PINO *et al.*, 2006; SOUSA, 2007). No entanto, observou-se que o aumento no valor do pH de 3,0 para 7,0 não produz um aumento tão pronunciado no percentual de remoção dos íons metálicos da solução multielementar desta pesquisa.

Em pH 8,0, observou-se uma diminuição da percentagem de remoção para todos os íons metálicos. A baixa disponibilidade dos íons metálicos em valores alto de pH é, sobretudo, devido à formação de complexos de hidróxidos solúveis (MEENA *et al.*, 2005). Isso geralmente conduz a um erro de interpretação por parte de alguns autores, os quais associam a eficiência da remoção do íon metálico da solução aquosa ao processo de adsorção (SOUSA, 2007).

Desta forma, baseado nos resultados obtidos, escolheu-se trabalhar com pH 5,0, uma vez que este apresentou percentuais de remoção acima de 97% para todos os íons metálicos estudados e ainda, é o valor de pH inicial da solução multielementar preparada pela dissolução dos sais $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5.5 Cinética de adsorção

O estudo de cinética dos íons metálicos foi investigado para verificar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. Os resultados obtidos no ensaio cinético para a adsorção dos íons metálicos da solução multielementar pelo BPC tratado são apresentados na Figura 19.

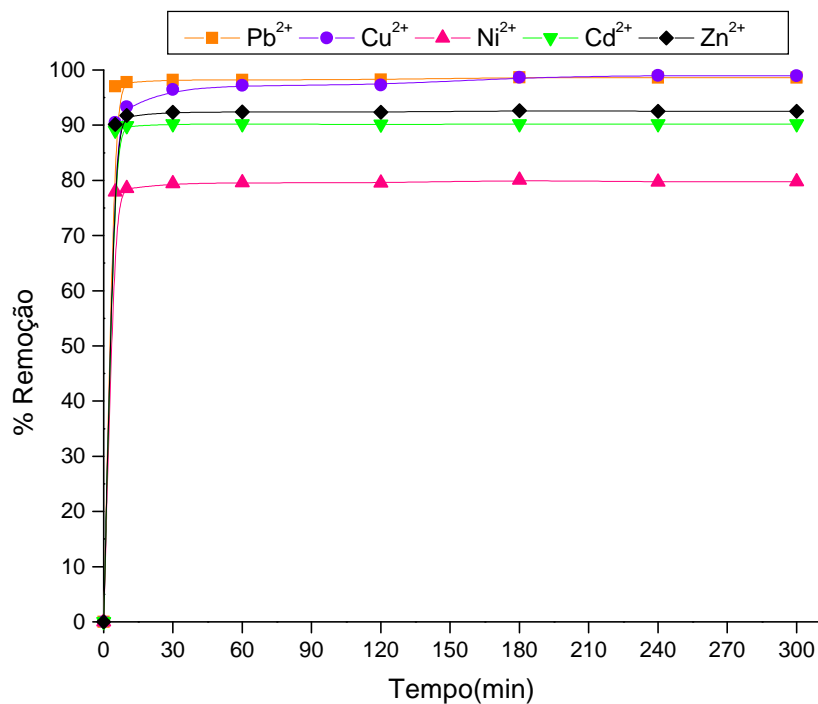


Figura 19 – Cinética de adsorção dos íons metálicos pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

A partir dos resultados obtidos no ensaio cinético foi verificado que o tempo de equilíbrio de adsorção foi rápido, ocorrendo em 60 minutos para todos os íons metálicos da solução multielementar. Segundo Fernandes (2005), a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma etapa lenta de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas do soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos.

A rápida cinética observada tem uma valiosa importância prática, uma vez que esta facilita a utilização de colunas de menor volume, assegurando uma boa eficiência e economia no processo (PINO, 2005). O curto período de tempo necessário para alcançar as condições de equilíbrio, além de ser vantajoso para o processo, é considerado como um indicador de que a biossorção dos íons metálicos estudados (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) pelo BPC tratado, seja controlada mais por interações químicas do que por um processo de difusão (LOUKIDOU *et al.*, 2004).

Resultados similares foram relatados por Sousa (2007), utilizando o pó da casca de coco verde tratada para a adsorção de metais tóxicos de efluente aquoso e por Pino *et al.*, (2006) empregando o pó da casca de coco verde sem tratamento químico para a adsorção de íons Cd^{2+} , os quais sugeriram que a adsorção foi devida às interações físico-químicas entre o adsorvente e o adsorvato (íons metálicos) em solução.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula foram testados com o objetivo de se determinar o comportamento cinético do processo de adsorção dos íons metálicos pelo BPC tratado, bem como o mecanismo que controla adsorção. Os parâmetros cinéticos foram obtidos através das Equações 02, 05 e 06 como vistas na seção 3.7.1 deste trabalho.

Na Figura 20 pode-se observar o modelo cinético de pseudo-primeira ordem segundo a Equação 02 para a adsorção dos íons metálicos no BPC tratado.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303} \right) t \quad (\text{Eq. 02})$$

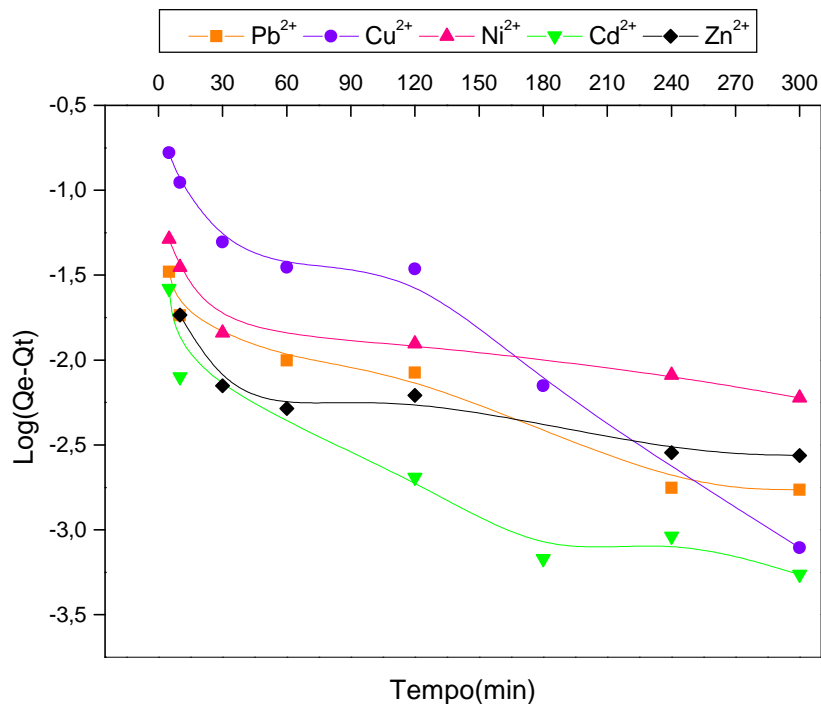


Figura 20 – Modelo cinético de pseudo-primeira ordem para adsorção dos íons metálicos pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Na Figura 21 pode-se observar o modelo cinético de pseudo-segunda ordem segundo a Equação 05 para a adsorção dos íons metálicos no BPC tratado.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 05})$$

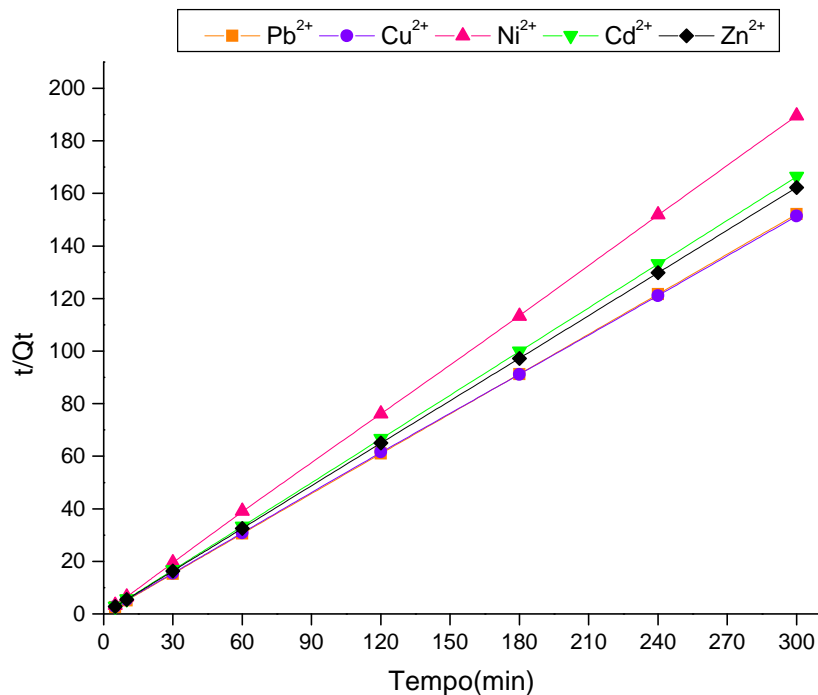


Figura 21 – Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção dos íons metálicos pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

O modelo cinético de difusão intrapartícula foi calculado segundo a Equação 06 para a adsorção dos íons metálicos no BPC tratado.

$$Q_t = K_f \times t^{0,5} \quad (\text{Eq. 06})$$

As constantes K_1 , K_2 e K_f mostradas na Tabela 13 foram calculadas através dos coeficientes angulares e lineares das retas obtidas.

Os resultados mostraram que os valores experimentais (Q_e) apresentaram concordância com os valores calculados (Q_c) para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Entretanto, a correlação linear de ambos os

modelos (R^2), indicaram que os resultados de pseudo-segunda ordem estão mais bem correlacionados que os de pseudo-primeira ordem. Assim, estes resultados sugerem que o processo de biossorção dos íons metálicos pelo bagaço do pedúnculo de caju tratado, para uma solução sintética multielementar, segue o modelo de pseudo-segunda ordem. O comportamento de cinética de pseudo-segunda ordem para os dados experimentais, indicou que o tipo principal de mecanismo que controla a adsorção dos metais sobre o BPC foi a interação química, que ocorreu entre estes metais e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (ALVES, 2007).

O modelo de difusão intrapartícula foi verificado para o gráfico de Q_t versus $t^{0.5}$ (gráfico não mostrado), o qual preconiza que se o gráfico é linear e passa pela origem o mecanismo de adsorção predominante é o de difusão (HO e MCKAY, 1999c). Neste estudo, o comportamento do gráfico de Q_t versus $t^{0.5}$ e o valor do coeficiente de correlação mostraram que não houve uma boa correlação linear, nem obstante, uma reta que passasse pela origem. Comportamento semelhante também foi constatado por Sousa *et al.*, (2007).

Tabela 13 - Parâmetros de cinética de adsorção no BPC tratado. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Íon	C_0 (mg/L)	$Q_{e(\text{exp})}$ (mg/g)	Primeira Ordem			Segunda Ordem			Difusão Intrapartícula	
			$Q_{c(\text{cal})}$ (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	$Q_{c(\text{cal})}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	K_f (g/mg.min ^{1/2})	R^2
Pb ²⁺	99,78	1,974	1,960	0,010	0,942	1,968	2,980	1,00	0,002	0,738
Cu ²⁺	102,18	1,982	1,933	0,016	0,956	1,954	0,518	1,00	0,009	0,779
Ni ²⁺	82,93	1,588	1,573	0,006	0,790	1,590	0,873	1,00	0,003	0,755
Cd ²⁺	90,70	1,803	1,800	0,012	0,852	1,803	0,022	1,00	0,001	0,909
Zn ²⁺	94,30	1,851	1,843	0,005	0,740	1,846	0,060	1,00	0,001	0,712

5.6 Isotermas de adsorção

5.6.1 Isotermas de adsorção em sistema monoelementar

O conhecimento do equilíbrio de adsorção através do estudo das isotermas é uma etapa importante na investigação do uso de um adsorvente em determinado processo de separação (MILHOME, 2006). Mediante a construção das isotermas de adsorção é possível observar a relação existente entre a quantidade de adsorvato presente na superfície da biomassa e a quantidade de adsorvato em equilíbrio com a solução (VÁSQUEZ, 2005).

As isotermas de adsorção dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) no bagaço do pedúnculo de caju (BPC) tratado com NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}/3\text{h}$ foram obtidas construindo-se as curvas de concentração do íon na fase sólida (Q) em função da concentração do íon na fase líquida (C_e) à temperatura ambiente. Os resultados das isotermas de adsorção em sistema monoelementar são mostrados nas Figuras 22 – 26.

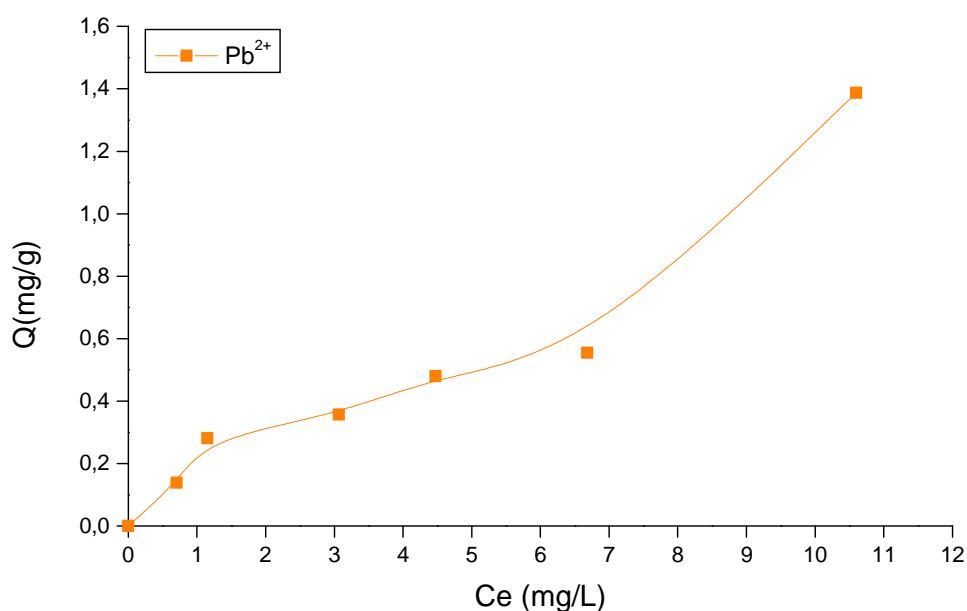


Figura 22 – Isoterma de adsorção monoelementar para o íon Pb^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

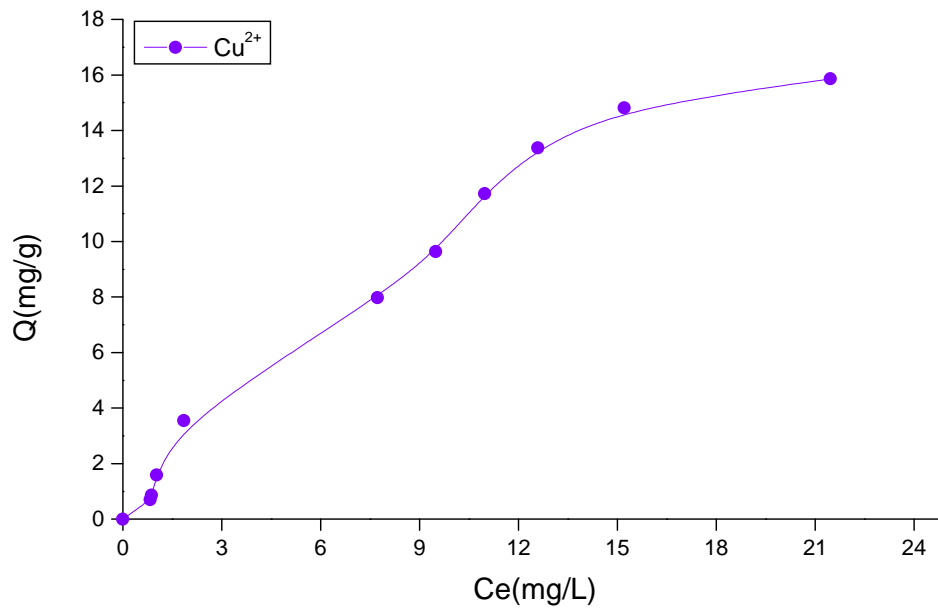


Figura 23 – Isoterma de adsorção monoelmental para o íon Cu^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

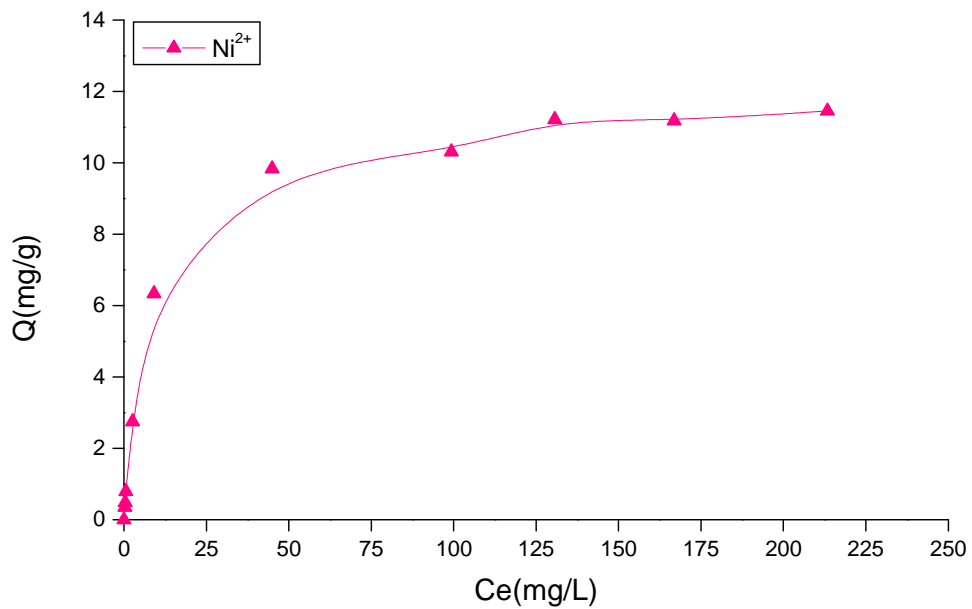


Figura 24 – Isoterma de adsorção monoelmental para o íon Ni^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

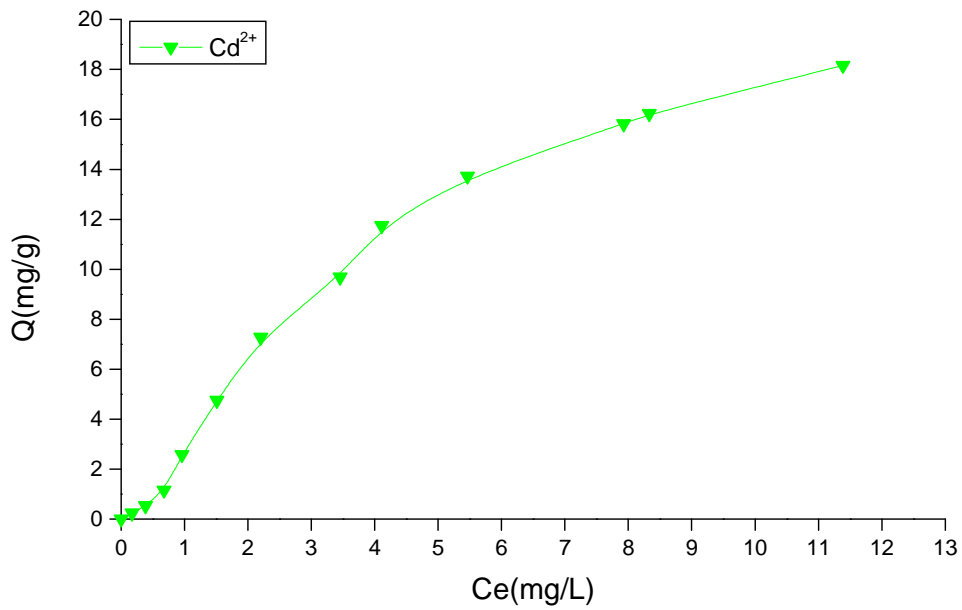


Figura 25 – Isoterma de adsorção monoelmental para o íon Cd^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

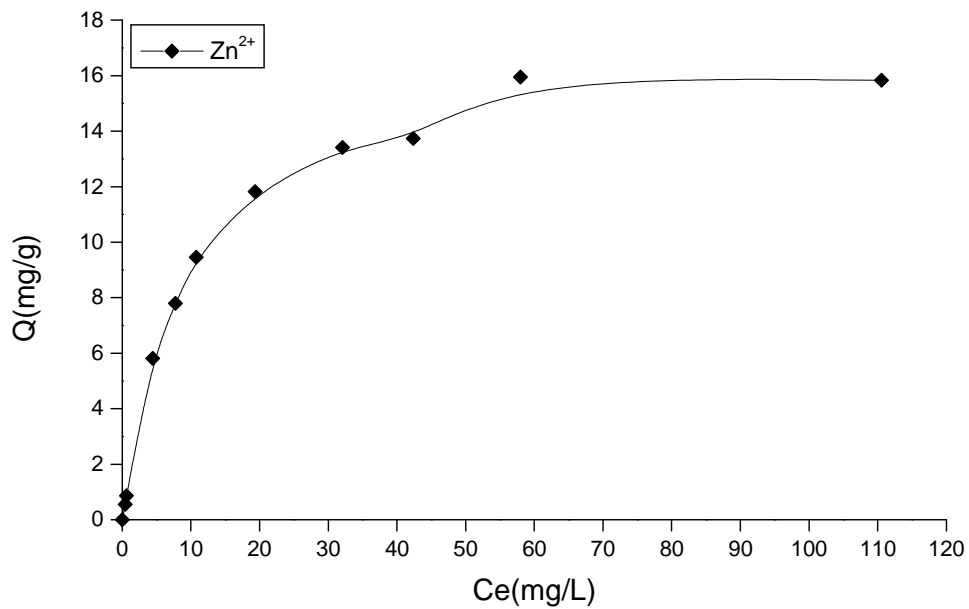


Figura 26 – Isoterma de adsorção monoelmental para o íon Zn^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

As isotermas obtidas para a adsorção dos íons metálicos pelo BPC tratado são exemplos de adsorção física com forças de interação adsorvente-

adsorvato fortes, observada em sólidos com ampla distribuição de tamanho de poro (BRANDÃO, 2006). De acordo com Sousa (2007) e Gomes (2000), as isotermas de adsorção monoelementar obtidas podem ser classificadas no formato do tipo L segundo a classificação dada por Giles (1974). As curvas do tipo L indicam que à medida que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos fica mais difícil a acomodação dos íons metálicos do adsorvente. Brandão (2006) relatou que as isotermas côncavas ao eixo da concentração, como as isotermas de Langmuir (tipo L), são favoráveis, e grandes quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações de soluto.

No entanto, a isoterma de adsorção obtida para o íon Pb^{2+} (Figura 22), é classificada ainda como sendo do tipo L-4, que representa adsorção em multicamadas. Os cinco primeiros pontos são característicos de isotermas côncavas ao eixo da concentração, como a isoterma de Langmuir. O ponto de inflexão na isoterma, como sugerido por Giles (1974), corresponde a conclusão da monocamada. A partir deste ponto, a adsorção prossegue em multicamada, porém em menor intensidade devido às menores forças de interação adsorvente – adsorvato, o que é mostrado pela menor inclinação da curva (BRANDÃO, 2006). Ainda em relação ao Pb^{2+} , a formação da multicamada pode ser explicada segundo Rorrer *et al.*, (1993). Os autores propuseram o mecanismo do poro-bloqueado quando observaram o mesmo comportamento da isoterma do Pb^{2+} em seu estudo na adsorção de Cd^{2+} em esferas de quitosana. Segundo os autores, a distribuição dos metais adsorvidos foi determinada pela velocidade de difusão intrapartícula dos íons metálicos na matriz dos poros, que por sua vez, foi determinada pelo gradiente de concentração do íon metálico e pela porosidade do adsorvente. Em baixas concentrações iniciais, o fluxo de íons metálicos através da matriz dos poros é lento e então os íons metálicos aderem aos sítios disponíveis próximos a superfície externa do adsorvente. À medida que os íons metálicos vão aderindo à sua superfície externa, uma crosta de metal adsorvido se forma, o que pode levar a obstrução ou bloquear completamente os poros, impedindo assim, a adsorção no interior das partículas.

Os dados experimentais apresentados nas Figuras 22 – 26 foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich, para melhor avaliação teórica dos mecanismos de adsorção.

O modelo de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção homogênea, assumindo a uniformidade da superfície do adsorvente e os sítios de adsorção energeticamente idênticos.

Mediante a linearização ($Y = A + Bx$) do modelo de Langmuir (Equação 09) podem ser obtidos os principais parâmetros envolvidos na adsorção metálica, Q_{\max} (capacidade máxima de adsorção do metal pelo biossorvente) e b (afinidade do biossorvente pelo metal). Q_{\max} é obtido através do coeficiente linear (A) e b através do coeficiente angular (B) da equação da reta resultante dos gráficos de $1/Q_{\max}$ versus $1/C_e$.

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} + \left(\frac{1}{Q_{\max} b} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Eq. 09})$$

O modelo de Freundlich, por sua vez, considera que os sítios de adsorção têm diferentes afinidades pelo adsorvato, ou seja, a adsorção é feita numa superfície heterogênea, os sítios de maior força atrativa são ocupados primeiro. Considera-se também que a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial, indicando que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração, pelo menos em sistemas suficientemente diluídos.

A linearização ($Y = A + Bx$) do modelo de Freundlich é dada pela Equação 13, onde P (medida da capacidade do adsorvente) é obtido através do coeficiente linear (A) e $1/n$ (medida da intensidade da adsorção) é obtido através do coeficiente angular (B) da equação da reta resultante dos gráficos de $\log Q$ versus $\log C_e$.

$$\text{Log}Q = \text{Log}P + \frac{1}{n} \text{Log}C_e \quad (\text{Eq. 13})$$

As isotermas de adsorção, em sistema monoelementar, de Langmuir e Freundlich dos íons metálicos estudados são mostradas nas Figuras 27 – 31. Os parâmetros determinados para cada modelo encontram-se na Tabela 14.

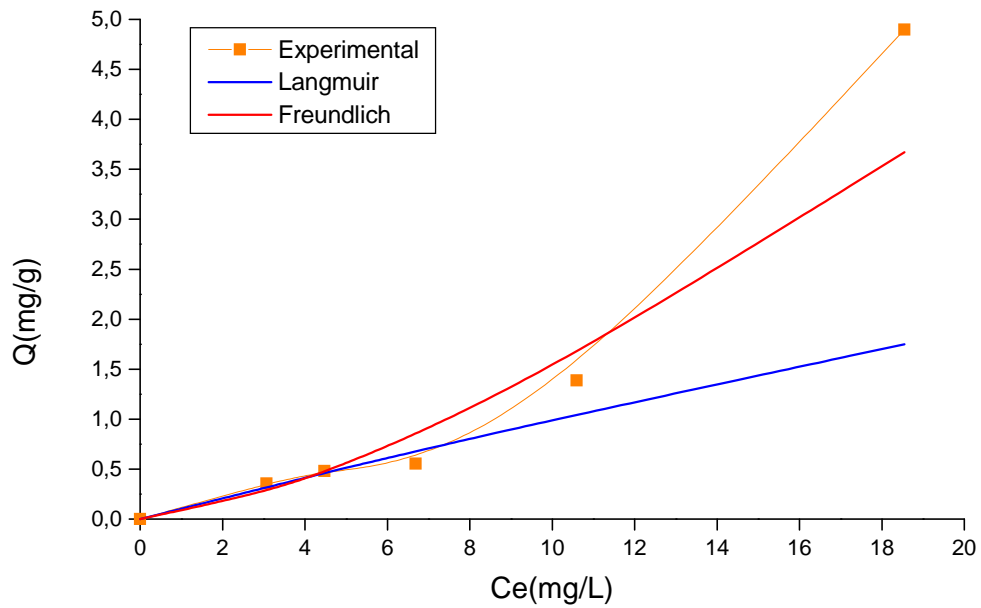


Figura 27 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelmental para o íon Pb^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).

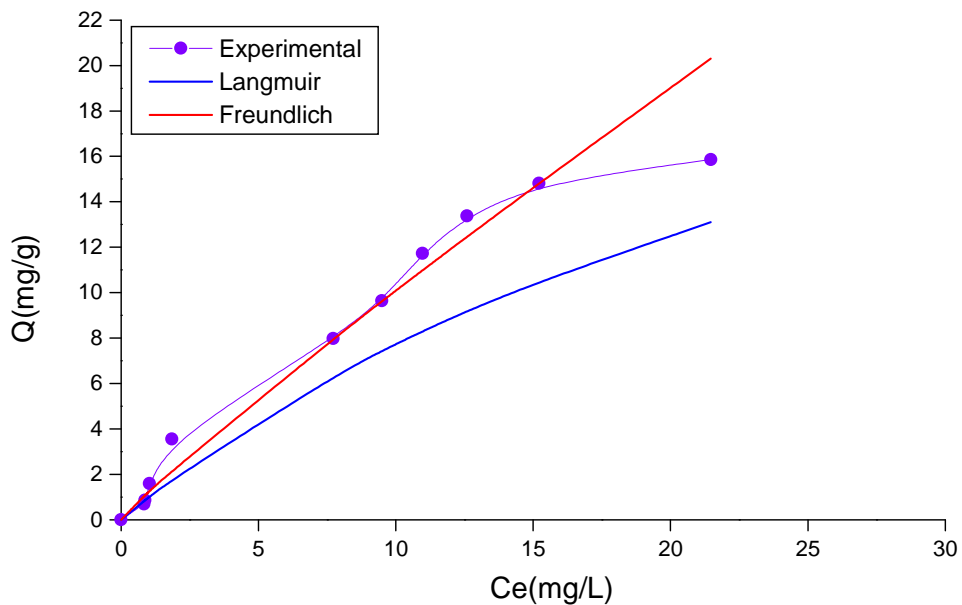


Figura 28 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelmental para o íon Cu^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).

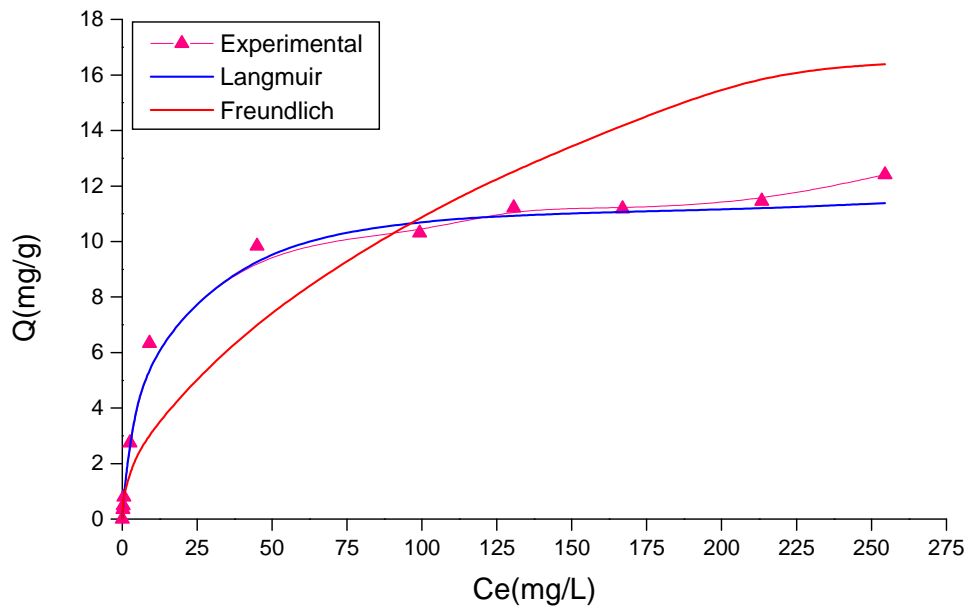


Figura 29 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelmental para o íon Ni^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

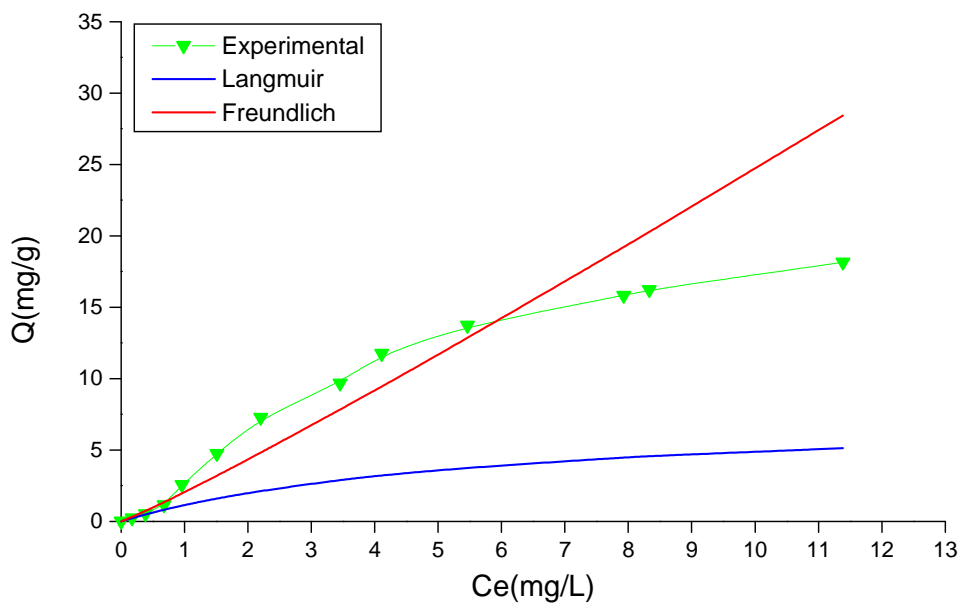


Figura 30 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelmental para o íon Cd^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

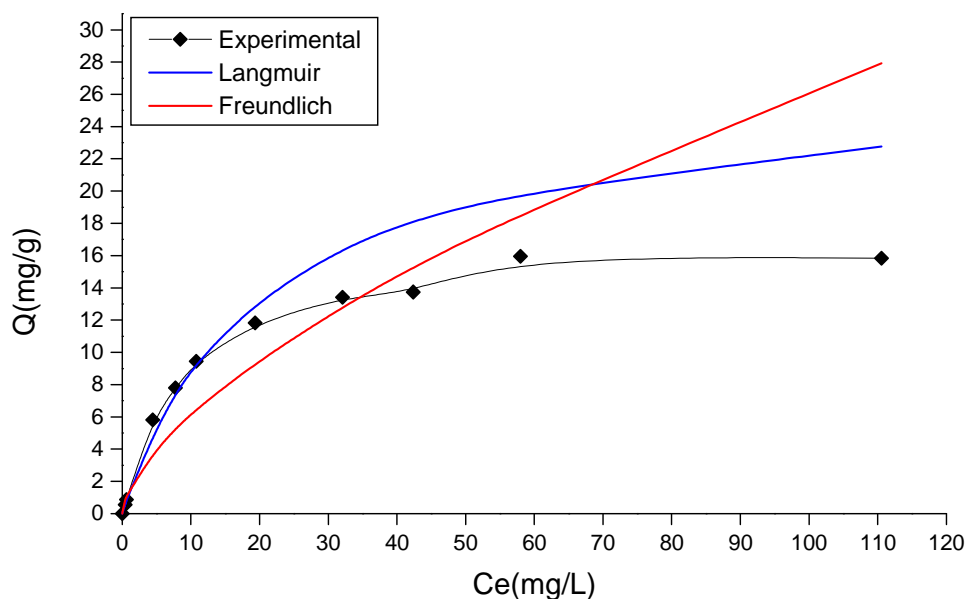


Figura 31 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelétrica para o íon Zn^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).

Tabela 14. Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação (R^2) em sistema monoelétrica.

Íon	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R^2	P (L/mg)	1/n	R^2
Pb²⁺	0,0066	16,0514	0,9278	0,0539	1,4455	0,9219
Cu²⁺	0,0305	33,1126	0,9009	1,2257	0,9155	0,956
Ni²⁺	0,1293	11,5875	0,9998	1,0745	0,5045	0,9372
Cd²⁺	0,1753	7,6983	0,9910	2,0450	1,0820	0,9588
Zn²⁺	0,04991	26,9542	0,9925	1,4545	0,6279	0,9119

A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich revela que a isoterma de Langmuir descreve adequadamente o mecanismo de adsorção para os íons Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , enquanto que o íon Cu^{2+} segue a isoterma de Freundlich, como pode ser observado pelos valores de coeficiente de correlação R^2 apresentados. No entanto, como já era previsto, o íon Pb^{2+} se ajusta bem a ambos os modelos.

A capacidade de adsorção (Q_{max}) dos metais tóxicos estudados seguiu a seguinte ordem: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$.

A natureza favorável de um modelo de equilíbrio de adsorção pode ser expressa em termos de um parâmetro chamado fator de separação (R_L), o qual é definido como:

$$R_L = \left(\frac{1}{1 + bC_o} \right) \quad (\text{Eq. 10})$$

O parâmetro R_L pode ser usado para predizer a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato de acordo com os critérios mostrados na Tabela 9 da seção 3.7.2.1.

De acordo com Nghah *et al.*, (2002) valores de R_L entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável. Os valores de R_L obtidos para todos os íons metálicos estudados, encontraram-se entre 0 e 1, indicando que a adsorção destes metais no BPC tratado foi favorável (Tabela 15).

Tabela 15. Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons metálicos em estudo para uma concentração monoelementar entre 10 e 1000 mg/L.

Íon metálico	Faixa de R_L
Pb ²⁺	0,8788 – 0,3652
Cu ²⁺	0,4784 – 0,0387
Ni ²⁺	0,3038 – 0,0097
Cd ²⁺	0,3213 – 0,0062
Zn ²⁺	0,4198 – 0,0221

5.6.2 Isotermas de adsorção em sistema multielementar

As isotermas de adsorção para um sistema multielementar no BPC tratado são mostradas nas Figuras 32 - 36. Assim como no sistema monoelementar

as isotermas multielementar também mostram um formato do tipo L segundo a classificação de Giles.

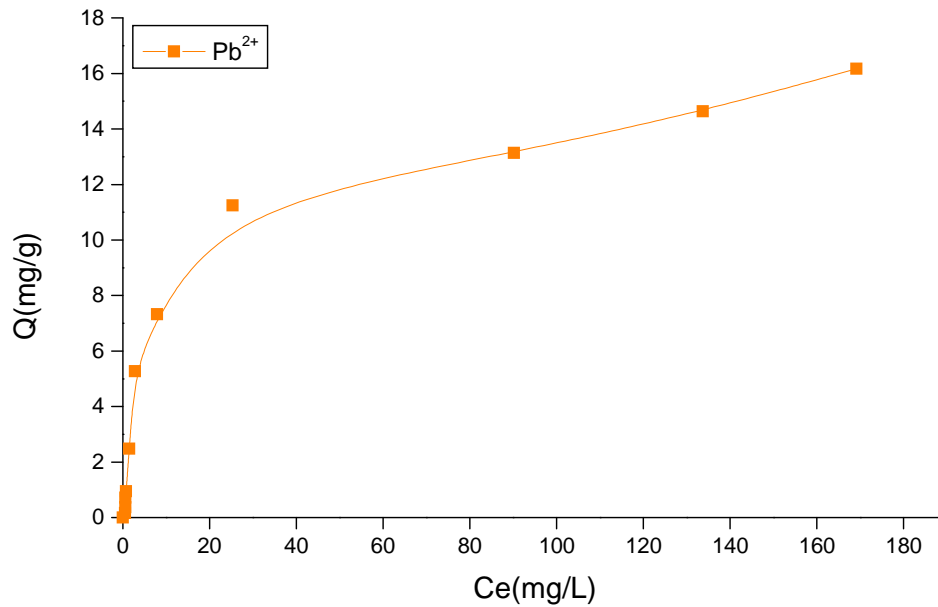


Figura 32 – Isoterma de adsorção multielementar para o íon Pb^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).

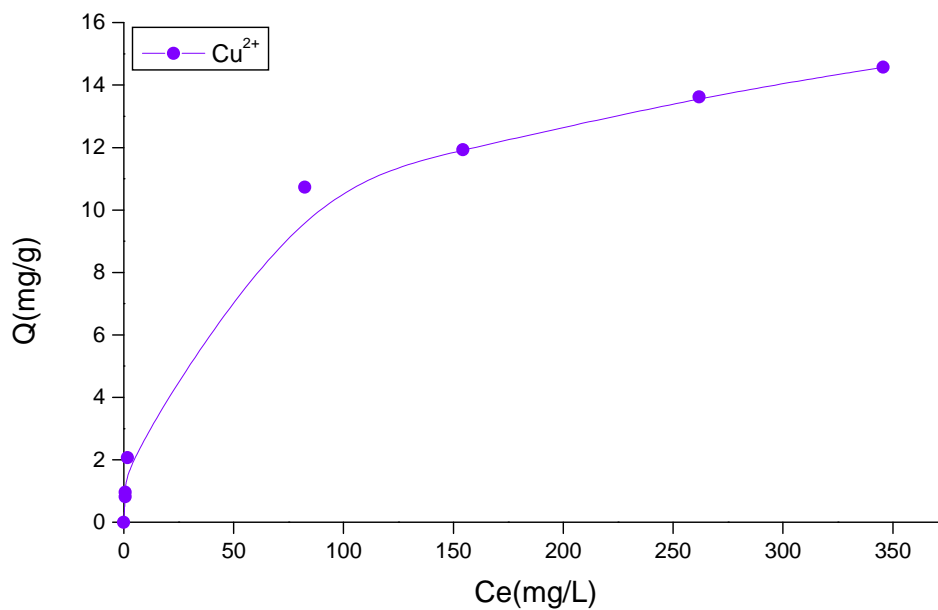


Figura 33 – Isoterma de adsorção multielementar para o íon Cu^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).

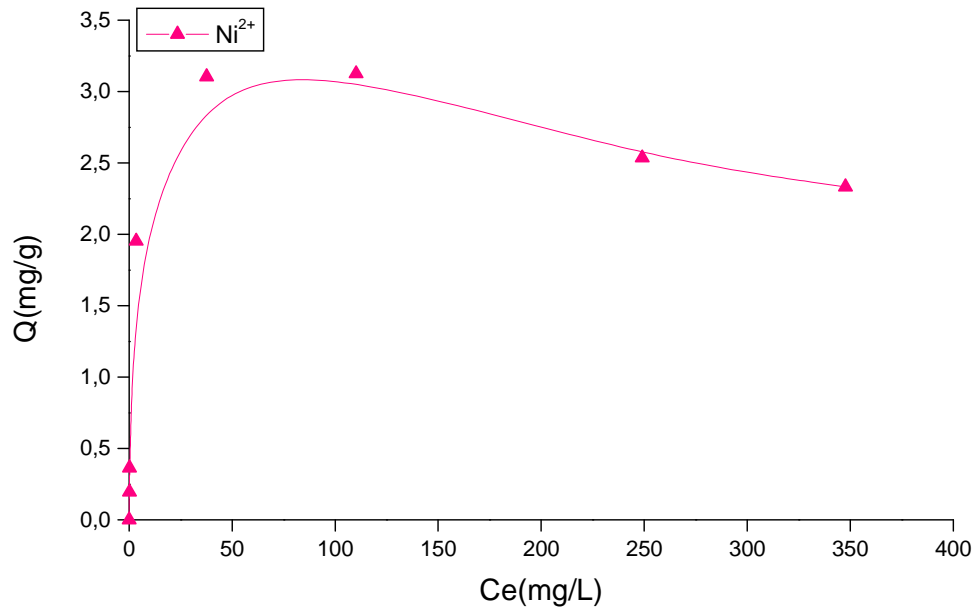


Figura 34 – Isoterma de adsorção multielementar para o íon Ni^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

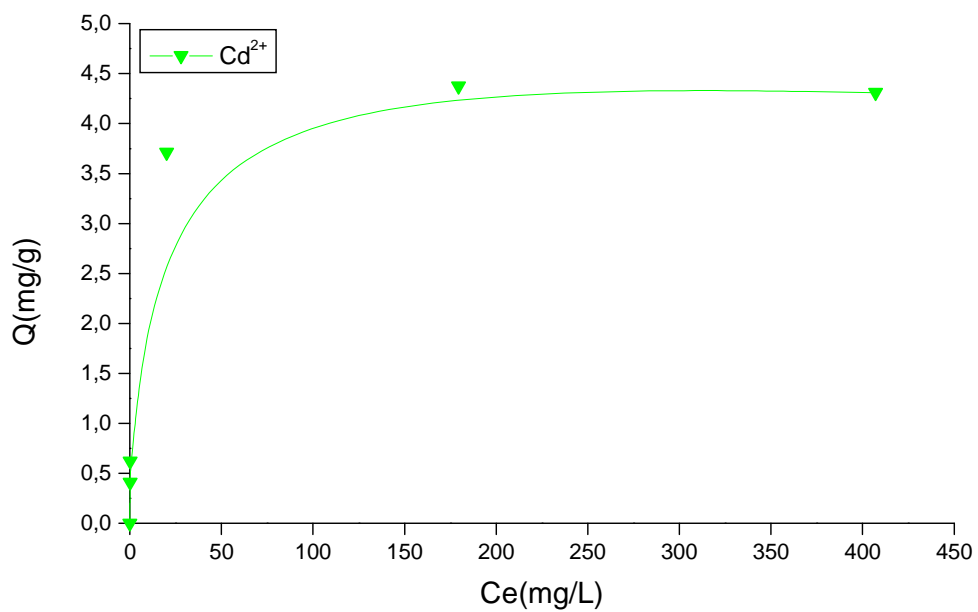


Figura 35 – Isoterma de adsorção multielementar para o íon Cd^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

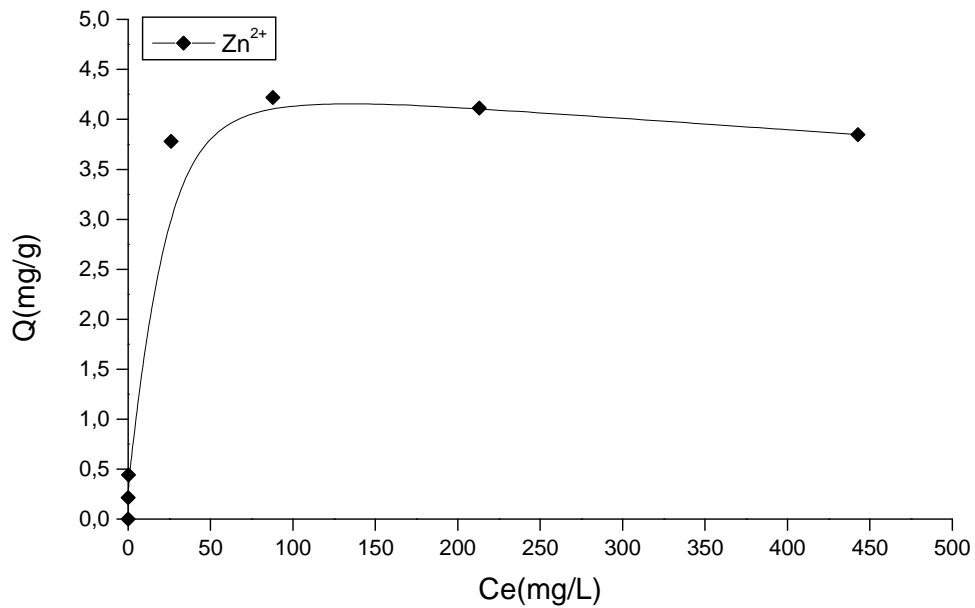


Figura 36 – Isoterma de adsorção multielementar para o íon Zn^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).

Os dados experimentais apresentados nas Figuras 32 - 36 foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich, para melhor avaliação teórica do mecanismo de adsorção através de suas equações linearizadas, Eq. 09 e Eq. 13, respectivamente. As isotermas multielementar de Langmuir e Freundlich para BPC tratado para os íons metálicos estudados são mostradas nas Figuras 37 - 41. Os parâmetros determinados para cada modelo encontram-se na Tabela 16.

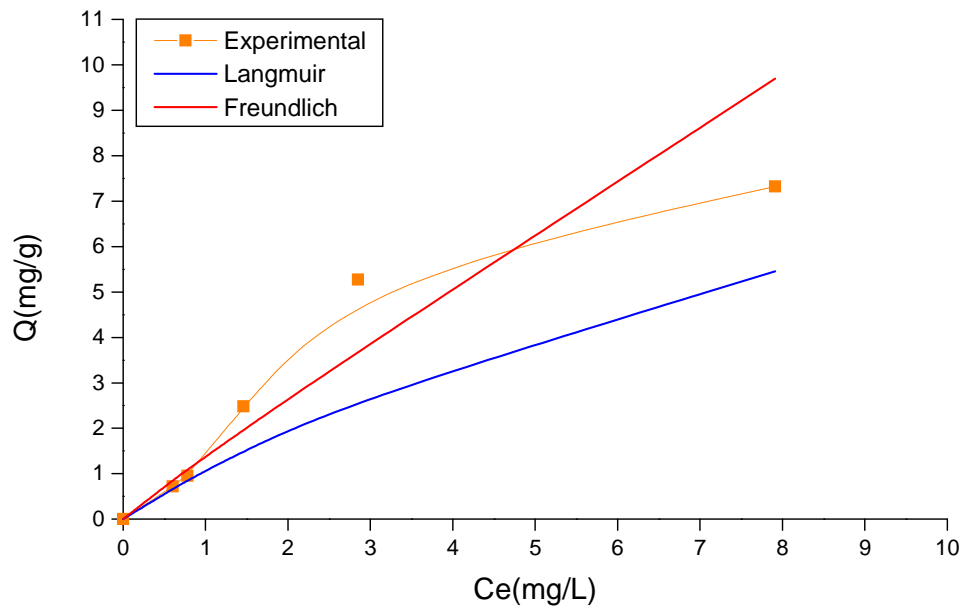


Figura 37 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielementar para o íon Pb^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).

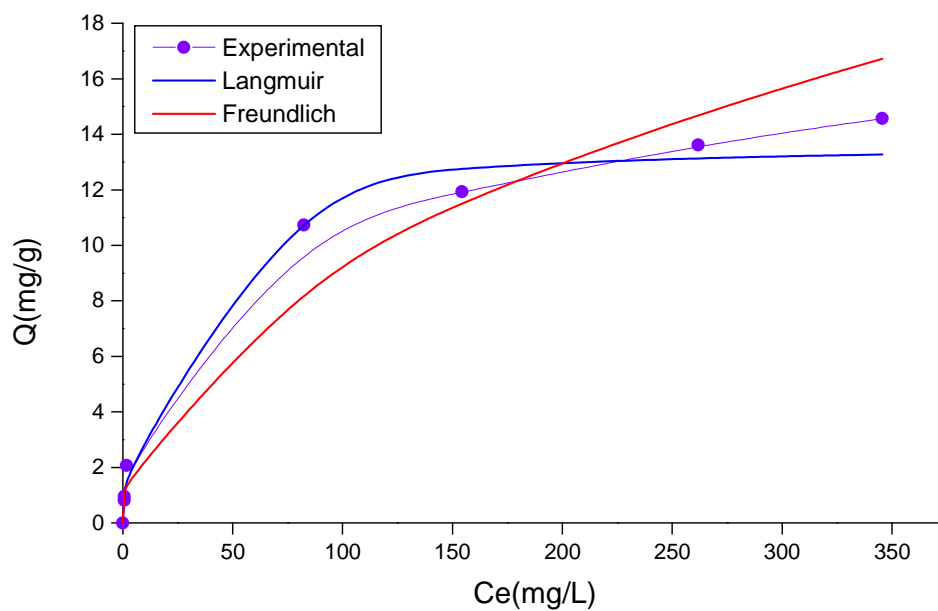


Figura 38 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielementar para o íon Cu^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).

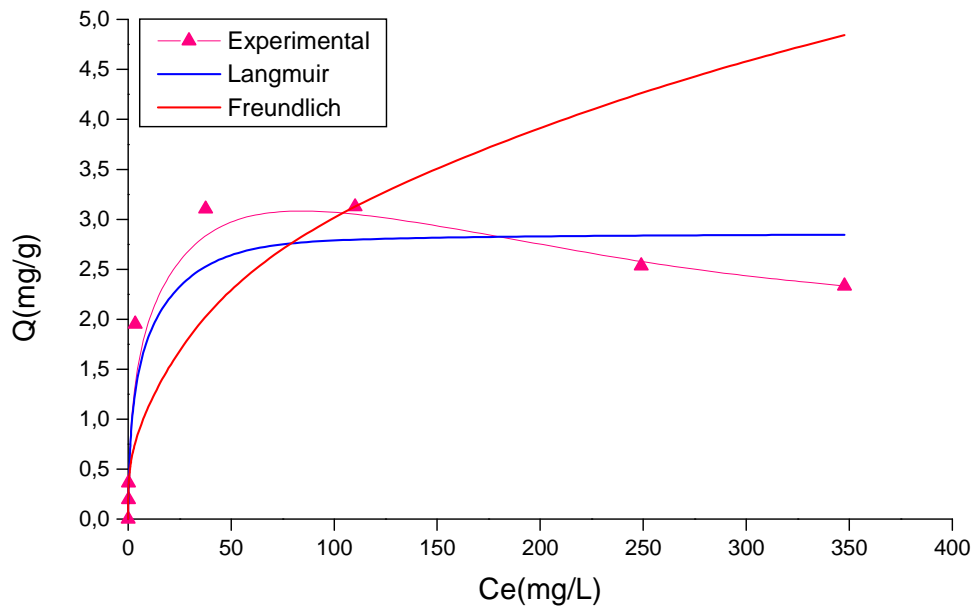


Figura 39 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielementar para o íon Ni^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

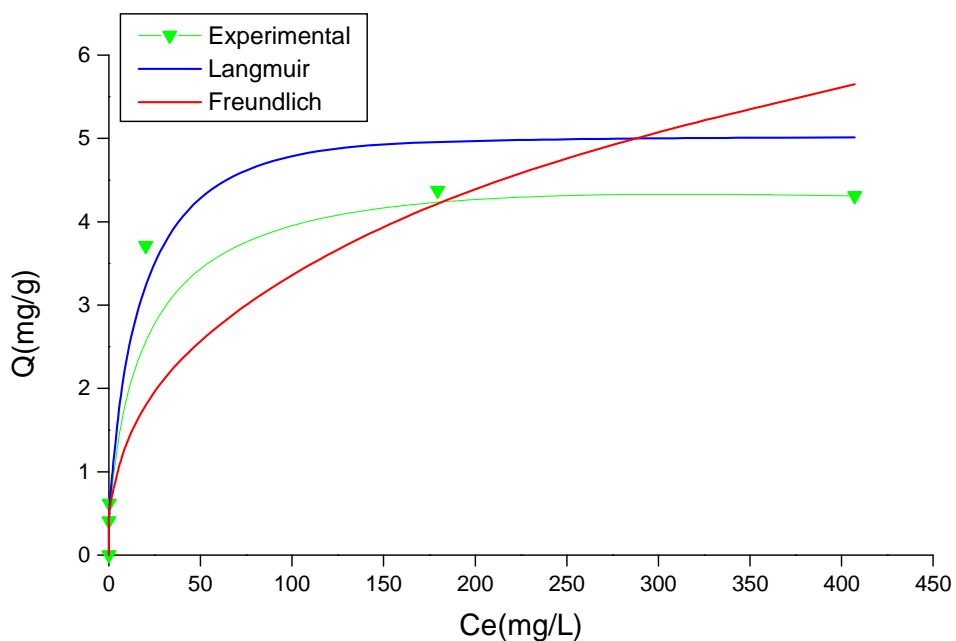


Figura 40 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielementar para o íon Cd^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g/L}$ e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

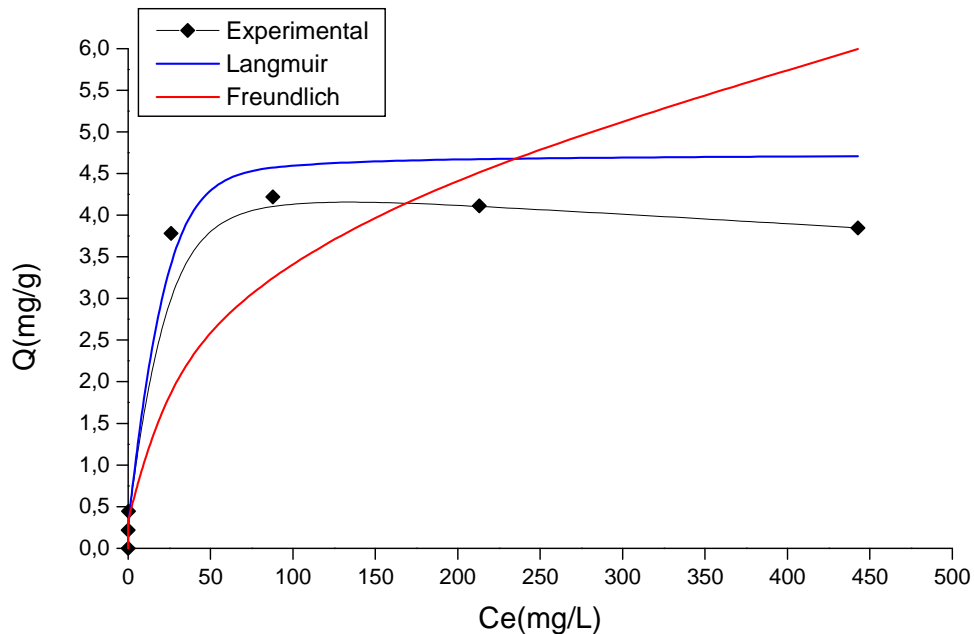


Figura 41 – Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielementar para o íon Zn^{2+} no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 - 59 mesh, $C_{biomassa} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^{\circ}C$).

Tabela 16 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação (R^2) em sistema multielementar.

Íon	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	Q_{max} (mg/g)	R^2	P (L/mg)	1/n	R^2
Pb²⁺	0,0860	13,4771	0,9788	1,3772	0,9436	0,9265
Cu²⁺	0,1033	13,6426	0,9993	1,2235	0,4474	0,9808
Ni²⁺	0,539	2,8612	0,9994	0,6152	0,3527	0,8467
Cd²⁺	1,2680	3,9510	0,9970	1,0046	0,2874	0,9418
Zn²⁺	0,4776	4,7304	0,9926	0,6893	0,355	0,9214

A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich revelou que a isoterma de Langmuir descreveu adequadamente o mecanismo de adsorção para todos os íons metálicos da solução multielementar, como pode ser observado pelos valores de coeficientes de correlação R^2 apresentados. A capacidade de adsorção dos metais tóxicos em estudo seguiu a seguinte ordem: $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$, a qual pode ser atribuída à especificidade dos sítios ativos, a diferentes afinidades de adsorção ou ao efeito

competição. Sekhar *et al.*, (2003) relatou que em sistemas multicomponente algumas interações como carga iônica, raio iônico e potencial de eletrodo influenciam na remoção dos metais tóxicos, porém uma ordem baseada nestes fatores é muito difícil (Tabela 17).

O aumento constante de Q_{\max} observado para a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ se correlaciona com o raio iônico de Pauling, exceto para os íons Pb^{2+} e Ni^{2+} , onde se observou uma mudança de ordem. No entanto, propriedades como a eletronegatividade e o potencial de eletrodo padrão não se relacionaram com esta ordem. Na Tabela 17 estão listados algumas propriedades que podem influenciar a adsorção destes cátions no bagaço do pedúnculo de caju tratado.

Tabela 17 – Propriedades da tabela periódica dos íons metálicos em estudo (Atkins e Jones, 2001).

Íon metálico	Raio iônico (Å)	Eletronegatividade de Pauling	Potencial de eletrodo Padrão E^0 Volts (25°C, 1atm)
Pb^{2+}	1,32	2,30	-0,13
Cu^{2+}	0,72	1,90	+0,34
Ni^{2+}	0,78	1,90	-0,23
Cd^{2+}	1,03	1,70	-0,40
Zn^{2+}	0,83	1,60	+0,76

Os valores de R_L obtidos para todos os íons metálicos estudados encontraram-se entre 0 e 1, indicando que a adsorção destes metais no bagaço do pedúnculo de caju tratado foi favorável para um sistema multielementar, Tabela 18.

Tabela 18. Faixa de valores do fator de separação (R_L) calculados para os íons metálicos em estudo para uma concentração multielementar entre 10 e 1000mg/L.

Íon metálico	Faixa de R_L
Pb^{2+}	0,2414 – 0,0301

Cu^{2+}	0,1887 – 0,0089
Ni^{2+}	0,1576 – 0,0040
Cd^{2+}	0,0465 – 0,0016
Zn^{2+}	0,1609 – 0,0033

5.6.3 Efeito de competição na adsorção dos íons metálicos

Para investigar o efeito de competição na adsorção dos íons metálicos foi utilizada a equação estendida de Langmuir (Eq. 11), (DEOSARKAR e PANGARKAR, 2004).

$$q_i = \frac{Q_i K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (\text{Eq.11})$$

Para $i = 1, 2, \dots, n$, onde i e j representam os íons metálicos, q e Q_i são a capacidade de adsorção e capacidade máxima de adsorção em mono-sistema (mg metal/ g adsorvente) e K constante de Langmuir.

Os resultados do estudo são apresentados nas Figuras 42, 43 e 44. A comparação entre os resultados das capacidades de adsorção experimental e predito pela teoria mostraram uma diferença substancial entre estes valores, indicando neste caso, que o efeito competição está presente.

O efeito da interação iônica no processo de adsorção de um sistema multielementar pode ser representado pela razão da capacidade de adsorção de cada metal na presença de outros íons, Q_{Mix} , pela capacidade do mesmo metal quando este está sozinho na solução, Q , de tal forma que (MOHAN e CHANDER, 2001):

Quando $Q_{\text{Mix}}/Q > 1$ a sorção é promovida pela presença de outros íons metálicos;

Quando $Q_{\text{Mix}}/Q = 1$ não existe interação observável;

Quando $Q_{\text{Mix}}/Q < 1$ a sorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos.

Os resultados das interações iônicas observadas para o sistema multielementar através do quociente Q_{Mix}/Q revelaram que todos os íons metálicos em estudo são suprimidos pela presença de outros íons metálicos ($Q_{\text{Mix}}/Q < 1$).

A Tabela 19 apresenta uma comparação entre diferentes biomassas e o bagaço do pedúnculo de caju tratado na adsorção de metais tóxicos. Uma comparação direta entre os adsorventes é difícil, devido à utilização de diferentes condições experimentais.

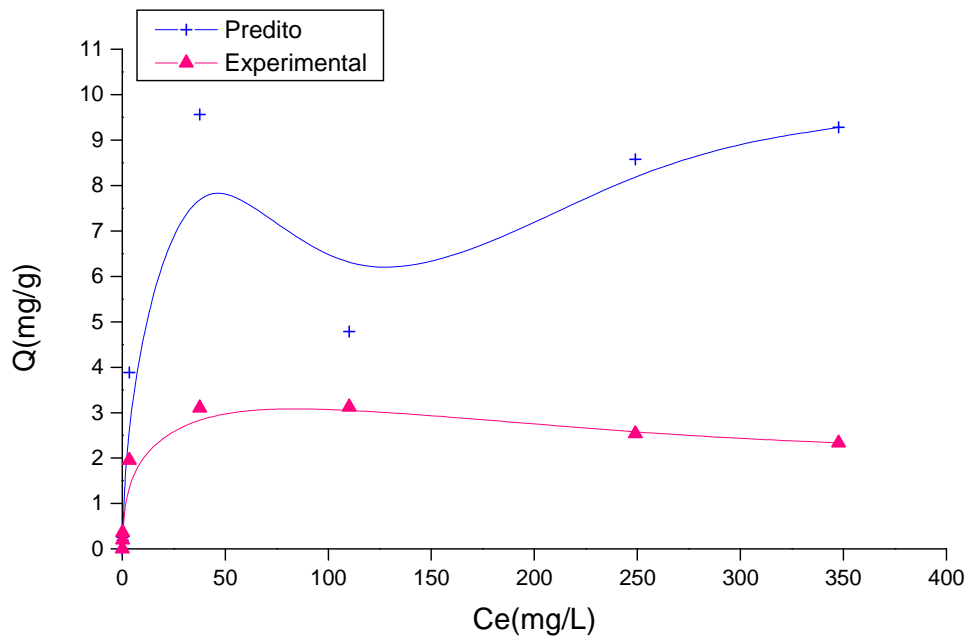


Figura 42 – Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Ni^{2+} numa solução multielementar. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

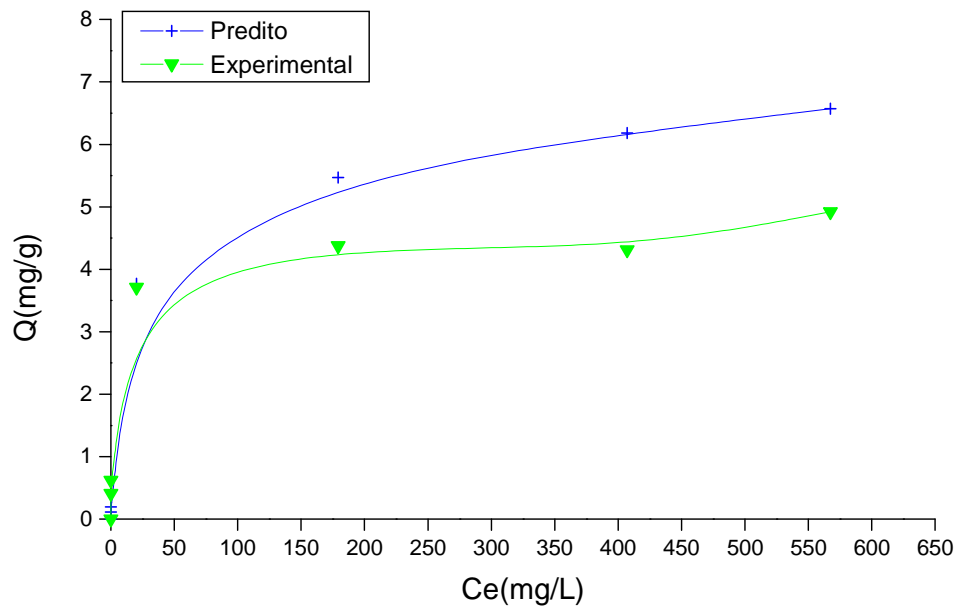


Figura 43 – Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Cd^{2+} numa solução multielementar. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

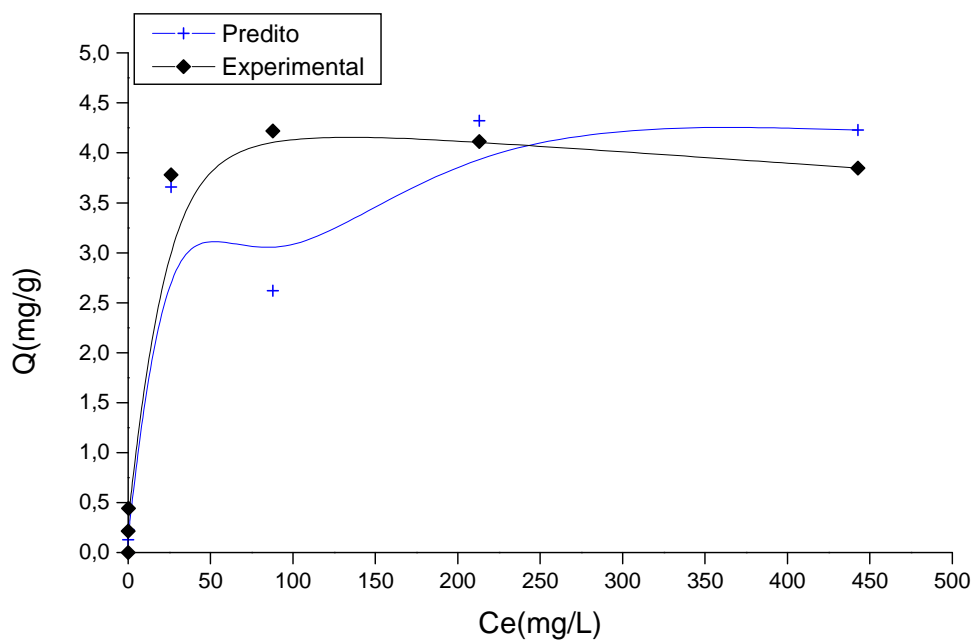


Figura 44 – Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon Zn^{2+} numa solução multielementar. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, $C_{\text{biomassa}} = 50$ g/L e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Tabela 19. Comparação da capacidade de adsorção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} com alguns resíduos agrícolas e carvão ativado em sistema de batelada.

Adsorvente	Q_{max} (mg/g)					pH	T($^{\circ}$ C)	$C_{Biomassa}$ (g/L)	Referência
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}				
Bagaço do pedúnculo de caju	16,05	33,11	11,59	7,70	26,95	5,0	28	50	Presente trabalho
Bagaço do pedúnculo de caju (Multielementar)	13,47	13,64	2,86	3,95	4,73	5,0	28	50	Presente trabalho
Polpa de beterraba	43,50	-	-	46,10	-	5,0	25	40	PEHLIVAN <i>et al.</i> , 2008
Casca de arroz tratada	54,00	10,80	5,40	14,40	7,47	6,0	32	3	KRISHNANI <i>et al.</i> , 2008
Pó da casca de coco verde tratado	8,32	10,45	6,71	17,51	11,78	5,0	30	40	SOUSA, 2007
Pó da casca de coco verde tratado (Multielementar)	7,89	5,09	1,72	3,24	13,26	5,0	30	40	SOUSA, 2007
Pó da casca de coco verde	-	-	-	285,70	-	7,0	27	5	PINO <i>et al.</i> , 2006

Madeira de Papaya	-	19,90	-	17,35	14,44	5,0	30	5	SAEED <i>et al.</i> , 2005
Carvão derivado de cana de açúcar	-	-	-	38,03	31,11	4,5	25	6	MOHAN e SINGH, 2002
Carvão derivado de cana de açúcar (Multielementar)	-	-	-	29,77	19,02	4,5	25	6	MOHAN e SINGH, 2002

5.7 Adsorção em coluna de leito fixo

5.7.1 Caracterização física do leito adsorvente

A determinação de algumas propriedades físicas do leito adsorvente na coluna foi realizada para posterior tratamento dos dados experimentais e os resultados são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros físicos do adsorvente (bagaço do pedúnculo de caju) e do sistema de coluna.

Propriedade	Bagaço do pedúnculo de caju tratado
Diâmetro da coluna (d_L) (cm)	1,100
Comprimento do leito (cm)	12,00
Área total da coluna (cm^2)	105,5
Volume da coluna vazia (V_L) (cm^3)	28,50
Massa de adsorvente na coluna (g)	2,500
Densidade aparente (g/cm^3)	0,596
Densidade de empacotamento (ρ_E) (g/cm^3)	0,087
Volume de partículas (V_{ap}) (cm^3)	4,190
Porosidade do leito (ϵ)	0,853

5.7.2 Caracterização química do adsorvente

5.7.2.1 Estudo da superfície do adsorvente

Realizou-se a análise por MEV com o propósito de verificar a morfologia do bagaço do pedúnculo de caju (BPC) antes e depois do tratamento com NaOH 0,1 mol.L⁻¹/3 h. O tamanho das partículas analisadas para o BPC bruto e tratado foi a de 20-59 mesh. As micrografias (aumento de 500X) obtidas são apresentadas nas Figuras 45 e 46.

Em geral, observou-se que o material apresentou diferente morfologia ao longo de sua superfície, mostrando bastante poros e com tamanhos variados, caracterizando uma superfície heterogênea. Na Figura 45, que representa o BPC bruto, observou-se que os poros de sua superfície são maiores do que os poros

observados na superfície do BPC tratado, (Figura 46). Assim, os poros menores observados na superfície do BPC tratado favoreceram uma maior retenção dos íons metálicos, devido a uma maior área superficial de contato.

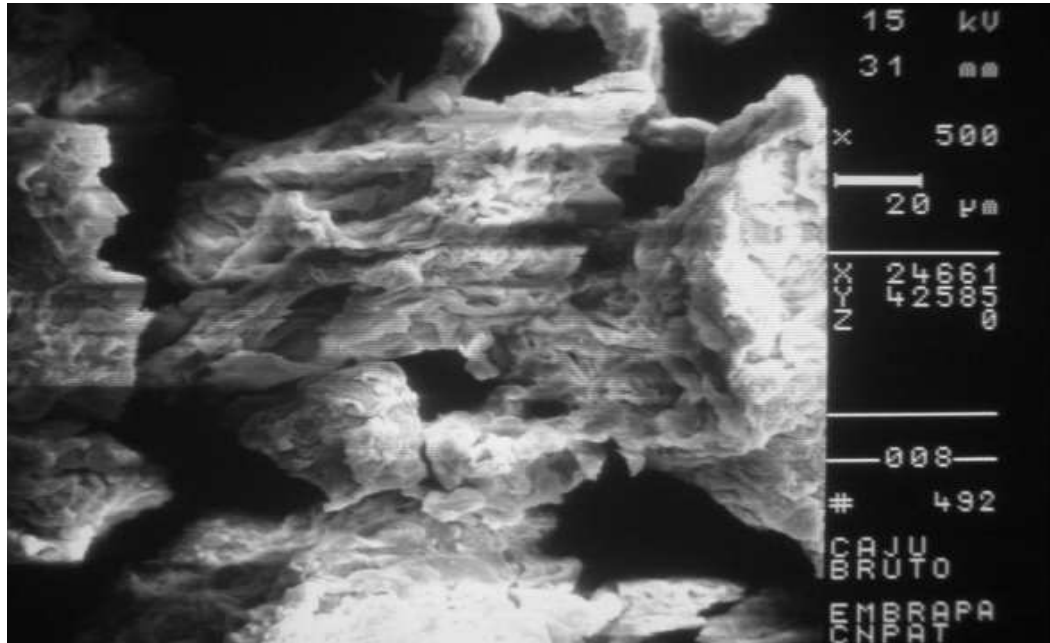


Figura 45 – Micrografia do BPC bruto com tamanho de partícula de 20 – 59 mesh (500X).

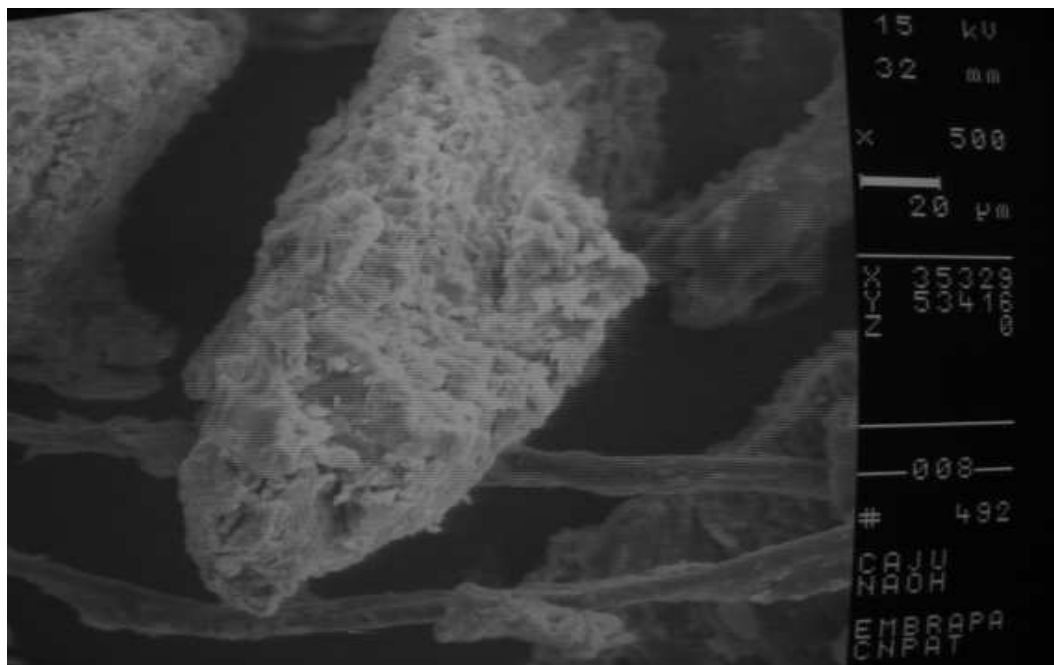


Figura 46 – Micrografia do BPC tratado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹/3 h com tamanho de partícula de 20 – 59 mesh (500X).

5.7.2.2 Análise de infravermelho

Com o objetivo de identificar os grupos funcionais constituintes no bagaço do pedúnculo de caju antes e após o tratamento com NaOH 0,1 mol/L obtiveram-se os espectros de absorção na região do infravermelho. O biossorvente é um polímero natural constituído principalmente de celulose, hemicelulose e lignina em proporções variadas, conforme visto na seção 3.6.

Dada à mistura de compostos, os espectros de absorção no infravermelho são bastante complexos (Figura 47). Verificaram-se vários grupos funcionais característicos entre as regiões de 400 - 4000 cm^{-1} e um breve resumo de atribuições das bandas de absorção observadas são apresentados na Tabela 21.

Pode-se observar uma região de absorção comumente encontrada em polissacarídeos, uma banda larga entre 3100 e 3500 cm^{-1} (MOTHÉ e CORREIA, 2002). As bandas em 3535 e 3371 cm^{-1} são indicativos da existência de grupos -OH e -NH, as bandas em 2921 e 2928 cm^{-1} são características de estiramento de grupos C - H da celulose, hemicelulose e lignina. A banda de absorção em 1650 a 1736 cm^{-1} é atribuída a grupos C=O de ácido carboxílico, cetonas, aldeídos, éster, e carbonilas. A banda observada em 1557 cm^{-1} pode ser atribuída a grupos aminas e amidas e as bandas em 1036 e 1072 cm^{-1} são características de grupos C - O de álcool. As bandas do grupo C=O são mais intensas do que as do grupo C - O, isso se dá possivelmente devido a maior quantidade de grupos C=O presentes no biossorvente.

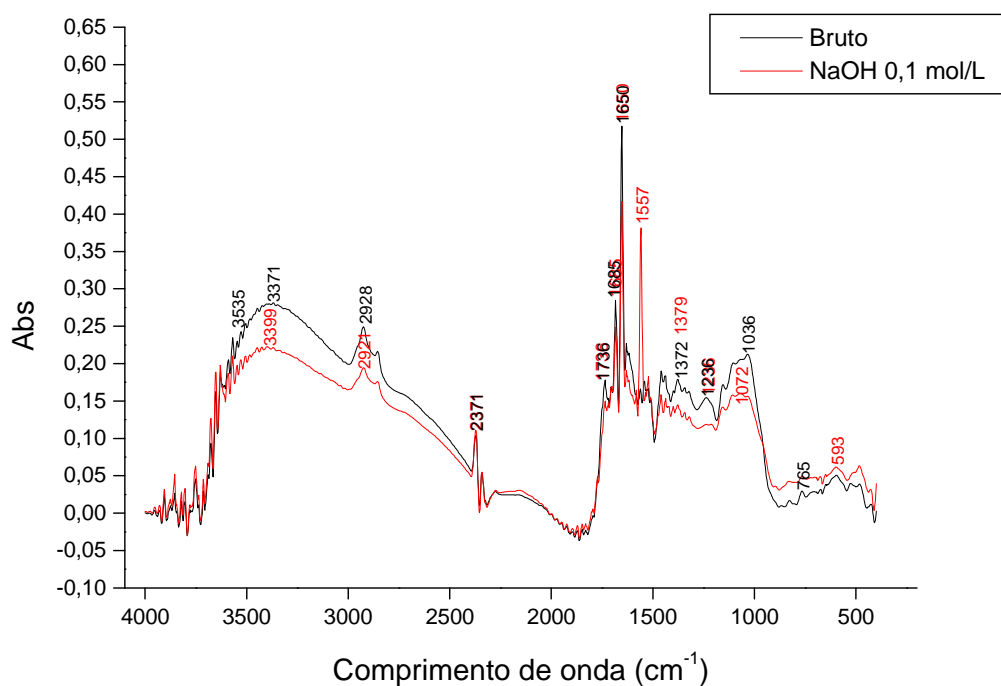


Figura 47 – Espectros no infravermelho do bagaço do pedúnculo de caju tratado e não tratado.

Tabela 21 – Atribuições das bandas de absorção na região do infravermelho do bagaço do pedúnculo de caju tratado e não tratado.

Frequência cm^{-1}	Grupos funcionais
3535 e 3371	Estiramento de -OH de álcool ou fenol, e de -NH de aminas aromáticas
2921 e 2928	Estiramento de grupos C – H
1736	Estiramento de C=O de ácidos carboxílico e cetonas
1685 e 1650	Estiramento de C=O de aldeídos, ésteres e carbonilas
1557	Deformação de N – H de aminas e amidas
1379 e 1236	Deformação C – N de aminas e amidas, e estiramento de C=O da lignina
1036 e 1072	Estiramento de C – O de álcool, e de C – N

Os grupos funcionais observados no material tratado e não tratados são os principais responsáveis pela adsorção dos íons metálicos em solução.

5.7.2.3 Análise por Fluorescência de raios-X

A análise de fluorescência de raios-X foi realizada com o propósito de identificar e determinar os elementos presentes no adsorvente. Foram analisados os bagaço do pedúnculo de caju bruto e bagaço tratado adsorvido com os íons metálicos em estudo. A Tabela 22 apresenta os elementos identificados e suas percentagens em massa no BPC bruto e no bagaço tratado adsorvido com os metais.

Tabela 22 – Percentuais em massa (% m/m) dos elementos encontrados do BPC.

Elementos	BPC bruto	BPC tratado adsorvido com os metais
K	35,42	1,63
Ca	27,19	0,83
S	11,32	0,93
Fe	6,96	0,26
Si	5,07	0,52
Al	4,82	-
P	4,50	0,40
Zn	1,84	10,69
Cu	1,78	29,21
Cl	1,11	0,10
Pb	-	37,40
Cd	-	7,55
Ni	-	10,51

Com os dados apresentados na Tabela 22 verificou-se que o BPC possui numerosos elementos em sua composição bruta, apresentando inclusive dois dos metais em estudo, Cu e Zn. O percentual dos elementos naturais do BPC bruto diminuiu consideravelmente após a adsorção dos metais, mostrando assim que o BPC adsorveu os íons metálicos. A fluorescência de raios-X identificando os íons metálicos em estudo no bagaço do pedúnculo de caju é apresentada na Figura 48.

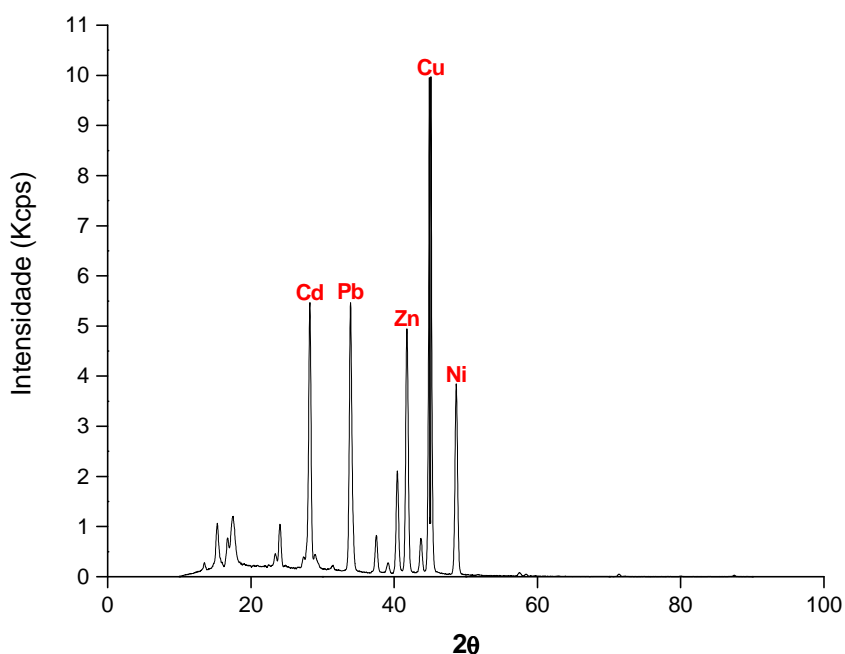


Figura 48 – WDXRF dos íons metálicos adsorvidos no bagaço do pedúnculo de caju tratado.

5.7.3 Escolha dos parâmetros operacionais da coluna (vazão e altura do leito)

Os experimentos iniciais para investigar o efeito da vazão e altura do leito na adsorção dos metais tóxicos (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) foram inicialmente realizados para otimização das condições operacionais da coluna.

O primeiro ensaio realizado foi para determinar a melhor vazão na remoção dos íons metálicos. Foram testadas as vazões de 3,0 mL/min e 6,0 mL/min com altura de leito constante igual a 12,0 cm (equivalente a massa de 2,50 g do BPC tratado). As curvas de ruptura obtidas com solução multielementar são apresentadas nas Figuras 49 e 50.

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 49 e 50, observou-se que tanto o volume de ruptura quanto o volume de saturação diminuíram consideravelmente quando a vazão variou de 3,0 mL/min para 6,0 mL/min (Tabela 23). Este comportamento deveu-se ao fato de que o aumento da vazão causou uma diminuição no tempo de residência dos íons metálicos no leito adsorvente, e assim uma diminuição na eficiência de remoção dos metais. Assim, diminuindo a vazão, o volume de solução tratada aumentará eficientemente até o ponto de ruptura e, portanto o tempo de serviço do leito adsorvente aumentará (KUNDU e GUPTA, 2005; HAN *et al.*, 2006; MALKOC e NUHOGLU, 2006).

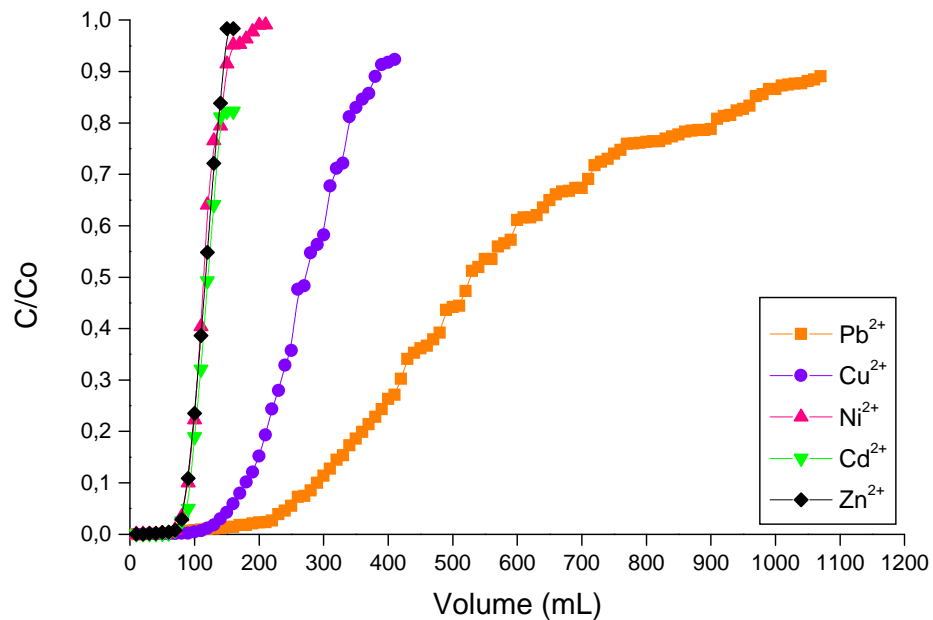


Figura 49 – Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 3,0 mL/min. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

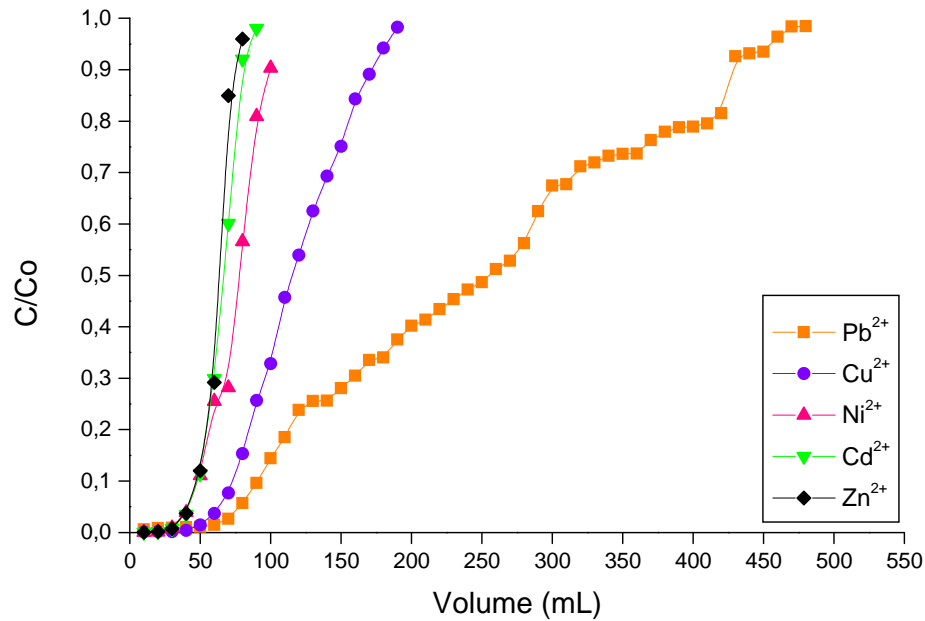


Figura 50 – Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 6,0 mL/min. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Tabela 23 – Volumes de ruptura (V_b) e volumes de saturação (V_x) obtidos para as vazões estudadas. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Íon metálico	Vazão			
	3,0 mL/min		6,0 mL/min	
	V_b (mL)	V_x (mL)	V_b (mL)	V_x (mL)
Pb²⁺	240	1060	70	470
Cu²⁺	150	400	60	190
Ni²⁺	80	160	40	100
Cd²⁺	90	140	40	90
Zn²⁺	80	150	40	80

Na Tabela 24 estão apresentados os tempos de detenção hidráulica para cada vazão estudada. Como pode ser observado, o maior tempo de detenção

hidráulica foi verificado para a vazão de 3,0 mL/min, devido ao maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato para todos os íons metálicos estudados.

Tabela 24 - Tempo de detenção hidráulico observado (TDH) para o sistema de coluna nas diferentes vazões estudadas. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Vazão (mL/min)	Carga hidráulica (mL/min.cm ²)	TDH (min)
3,0	3,16	366,6
6,0	6,31	83,3

Com a vazão estabelecida de 3,0 mL/min, foi feito o estudo para verificar a influência da variação da altura do leito na adsorção dos íons metálicos na coluna. Foram testadas as alturas de leito de 8,0 e 12,0 cm, o que representa uma massa de 1.50 g e 2,50 g do BPC tratado, respectivamente. As curvas de ruptura obtidas são apresentadas nas Figuras 51 e 52.

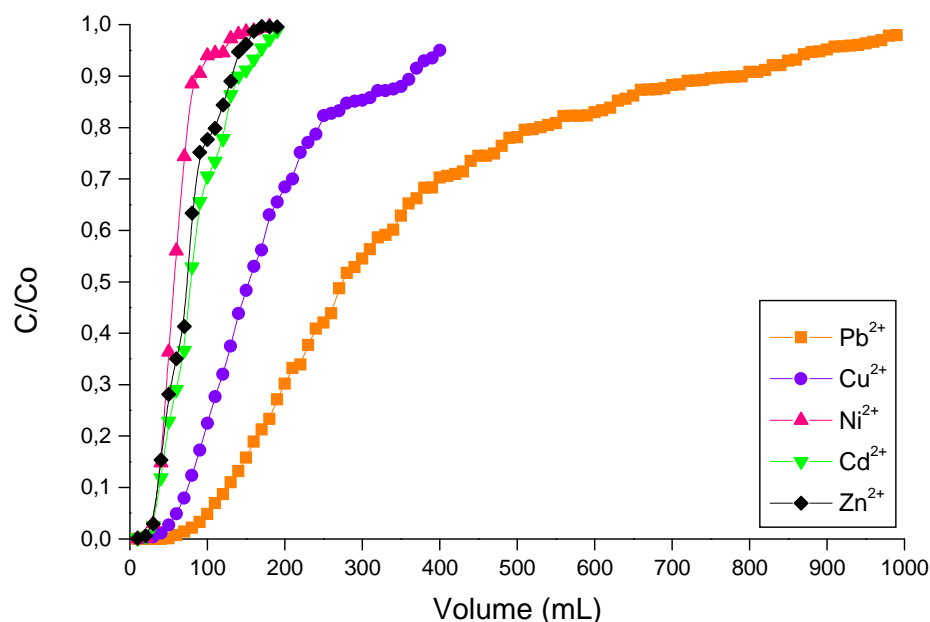


Figura 51 – Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 8,0 cm. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, vazão = 3,0 mL/min e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

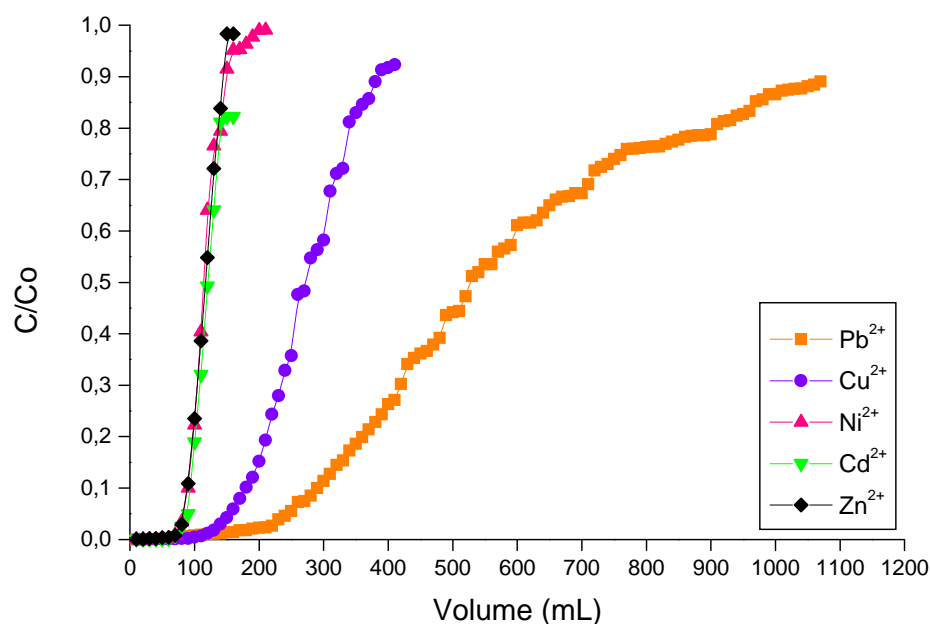


Figura 52 – Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 12,0 cm. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, vazão = 3,0 mL/min e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

A partir dos resultados apresentados nas Figuras 51 e 52, observou-se que com o aumento na altura do leito adsorvente os volumes de ruptura também aumentaram (Tabela 25). A literatura relata que quanto maior a altura do leito maior será o tempo de serviço da coluna, devido ao aumento da área superficial do adsorvente, bem como, da quantidade de sítios ativos de ligação disponíveis (HAN *et al.*, 2006). Além disso, com o aumento da altura do leito (massa do adsorvente) há um aumento da capacidade máxima de adsorção da coluna (MALKOC e NUHOGLU, 2006).

Tabela 25 – Volumes de ruptura (V_b) e volumes de saturação (V_x) obtidos para as alturas de leito estudadas. Condições: solução multielementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, vazão = 3,0 mL/min e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Íon metálico	Altura do leito adsorvente			
	8,0 cm		12,0 cm	
	V_b (mL)	V_x (mL)	V_b (mL)	V_x (mL)
Pb^{2+}	90	900	240	1060
Cu^{2+}	60	400	150	400

Ni^{2+}	30	160	80	160
Cd^{2+}	30	130	90	140
Zn^{2+}	30	140	80	150

Assim, para os demais experimentos utilizou-se uma altura de leito de 12,0 cm e uma vazão de 3,0 mL/min.

5.7.4 Curvas de ruptura - sistema monoelementar

Com as condições de operação da coluna otimizadas (vazão 3,0 mL/min e altura do leito 12,0 cm) realizou-se experimentos para determinação da capacidade de adsorção do leito.

Na Figura 53 são mostradas as curvas de ruptura para cada íon metálico em solução monoelementar de 100 mg/L em pH 5,0. A avaliação das curvas de ruptura de cada metal estudado mostrou que a coluna saturou com um volume aproximado de 1500 mL de solução para o íon Pb^{2+} , 855 mL para o íon Cu^{2+} , 510 mL para o íon Ni^{2+} , 750 mL para o íon Cd^{2+} e 555 mL para o íon Zn^{2+} (Tabela 26).

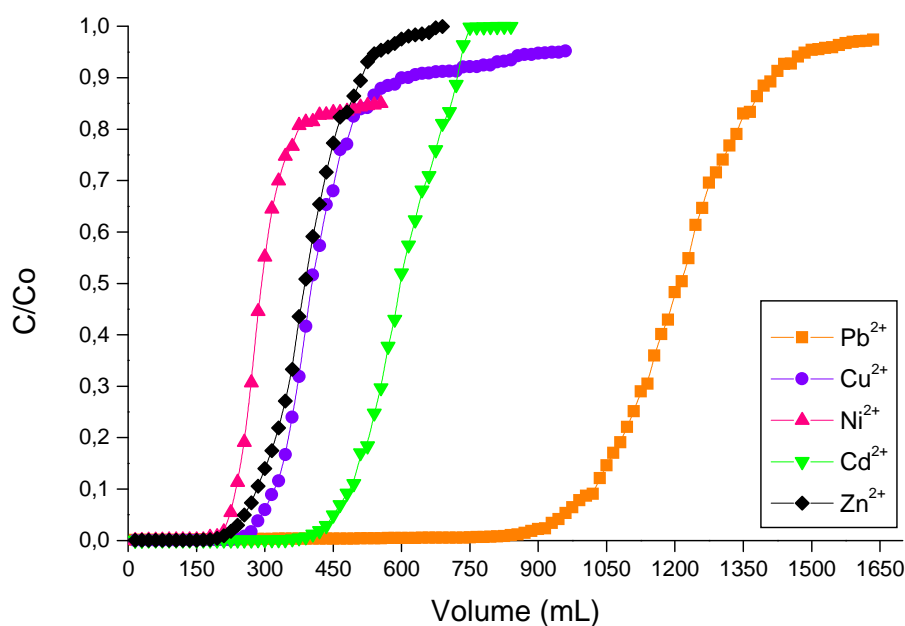


Figura 53 – Curvas de ruptura monoelementar dos íons (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) no bagaço do pedúnculo de caju tratado. Condições: solução monoelementar $C_0 = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, vazão = 3,0 mL/min, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Tabela 26 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução monoelementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Íon metálico	C_b (mg/L)	C_x (mg/L)	V_b (mL)	V_x (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	F_m (mL/min)
Pb^{2+}	4,47	79,65	915	1500	585	3,0
Cu^{2+}	4,67	73,54	300	855	555	3,0
Ni^{2+}	5,01	77,72	225	510	285	3,0
Cd^{2+}	4,89	98,95	450	750	300	3,0
Zn^{2+}	4,40	84,90	255	555	300	3,0

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos foram usados para calcular os parâmetros t_x , t_σ , t_f , f e o percentual de saturação da coluna como mostrado na seção 3.8.2. Os resultados estão apresentados na Tabela 27.

Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) foi máximo para o íon Pb^{2+} (500 min) e mínimo para o Ni^{2+} (170 min), enquanto que para os íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , t_x situa-se entre estes valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_σ) encontrou-se entre 95 – 195 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária (t_f) situou-se entre 51 – 98 min. A capacidade fracional da coluna (f), na zona de adsorção no momento do ponto de ruptura (breakpoint) foi 0,496; 0,484; 0,448; 0,480 e 0,491 para Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente.

Tabela 27 - Parâmetros t_x , t_σ , t_f , f , δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução monoelementar.

Íon metálico	t_x (min.)	t_σ (min.)	t_f (min.)	f	δ (cm)	% Saturação
Pb^{2+}	500	195	98	0,496	5,8	75,52
Cu^{2+}	285	185	96	0,484	11,7	49,64
Ni^{2+}	170	95	52	0,448	9,7	55,46
Cd^{2+}	250	100	52	0,480	6,1	73,76
Zn^{2+}	185	100	51	0,491	9,0	62,07

A capacidade de adsorção da coluna foi determinada pela Equação 22 da seção 3.8.2 quando $C/C_0 = 0,5$. Os valores obtidos das capacidades de adsorção (Q) do sistema de batelada e coluna em solução monoelementar são mostrados na Tabela 28.

As capacidades de adsorção dos íons estudados seguiram a seguinte ordem: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Verificou-se que os valores das capacidades de adsorção para o sistema de coluna apresentaram melhor desempenho que as capacidades de adsorção do sistema em batelada. Gupta *et al.*, (2000) e Krishnani *et al.*, (2008) relataram que as maiores capacidades de adsorção nas operações de coluna deve-se ao fato do aumento contínuo do gradiente de concentração na interface da zona de adsorção que passa através da coluna, enquanto que o gradiente de concentração nos experimentos em batelada diminui com o tempo.

Tabela 28 - Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas monoelementar de batelada e coluna. Condições: 100 mg/L em pH 5,0.

Íon metálico	Q (mg/g)	
	Batelada	Coluna
Pb ²⁺	16,05	49,71
Cu ²⁺	33,11	35,83
Ni ²⁺	11,58	16,86
Cd ²⁺	7,690	39,58
Zn ²⁺	26,95	29,43

5.7.5 Curvas de ruptura – sistema multielementar

As curvas de ruptura multielementar de 100 mg/L em pH 5,0, obtidas para a remoção dos íons metálicos são mostradas na Figura 54. A avaliação das curvas de ruptura mostraram que a coluna saturou com um volume de aproximadamente 1060 mL de solução para o íon metálico Pb²⁺, 400 mL para o íon Cu²⁺, 160 mL para os íon Ni²⁺, 140 mL para o Cd²⁺ e para o íon Zn²⁺ 150 mL (Tabela 29).

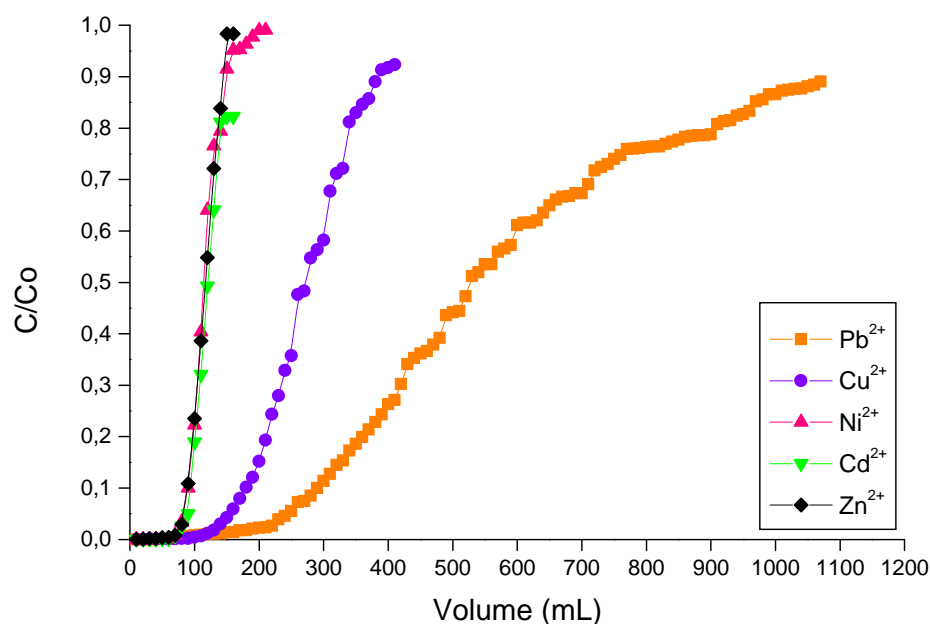


Figura 54 – Curvas de ruptura multi-elementar dos íons (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+}) no bagaço do pedúnculo de caju tratado. Condições: solução multi-elementar $C_o = 100 \text{ mg/L}$, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, vazão = 3,0 mL/min, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Tabela 29 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução multi-elementar $C_o = 100 \text{ mg/L}$, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Íon metálico	C_b (mg/L)	C_x (mg/L)	V_b (mL)	V_x (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	F_m (mL/min)
Pb^{2+}	3,22	62,21	240	1060	820	3,0
Cu^{2+}	2,74	58,97	150	400	250	3,0
Ni^{2+}	2,55	70,59	80	160	80	3,0
Cd^{2+}	3,16	51,33	90	140	50	3,0
Zn^{2+}	2,20	74,07	80	150	70	3,0

Com os dados apresentados na Tabela 29 observou-se que os volumes de ruptura e de saturação obtidos para a solução multi-elementar foram menores que os obtidos para a solução mono-elementar, indicando que uma maior quantidade de efluente pode ser tratada quando a solução é mono-elementar e que o efeito competição está presente para todos os íons metálicos (SOUSA, 2007).

Os valores obtidos das curvas de ruptura, que são apresentados na Tabela 29, foram utilizados para calcular os parâmetros t_x , t_σ , t_f , f e o percentual de saturação da coluna como mostrado na seção 3.8.2, os resultados estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Parâmetros t_x , t_σ , t_f , f , δ e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.

Íon metálico	t_x (min.)	t_σ (min.)	t_f (min.)	f	δ (cm)	% Saturação
Pb ²⁺	353	273	74	0,728	11,8	73,41
Cu ²⁺	133	83	40	0,517	10,7	56,75
Ni ²⁺	53	27	13	0,500	8,0	66,75
Cd ²⁺	47	17	8	0,507	5,2	78,71
Zn ²⁺	50	23	13	0,452	7,5	65,66

Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) foi máximo para o íon Pb²⁺ (353 min) e mínimo para Cd²⁺ (47 min), enquanto que os íons Cu²⁺, Zn²⁺ e Cd²⁺ situam-se entre estes valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_σ) encontrou-se entre 17 – 273 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária (t_f) situou-se entre 8 – 74 min. A capacidade fracional da coluna (f), na zona de adsorção no momento do “breakpoint”, de continuar removendo soluto da solução foi 0,728; 0,517; 0,500; 0,507 e 0,452 para Pb²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, respectivamente.

As observações mencionadas acima fornecem uma relação direta entre o comprimento da zona de adsorção (δ) e o percentual de saturação no ponto de ruptura quando $C/C_0 = 0,5$. Os resultados revelaram que a maior percentagem de saturação é obtida para o íon Cd²⁺ com um menor comprimento da zona de adsorção, enquanto que para os demais íons a presença de um maior comprimento da zona de adsorção verificou-se menores valores de saturação. De acordo com Gupta, *et al.* (1997) e Sousa (2007), as menores zonas de adsorção (δ) darão as melhores percentagens de remoção, quando sua capacidade fracional (f) for grande.

A capacidade de adsorção da coluna foi determinada pela Equação 22 da seção 3.8.2 quando $C/C_0 = 0,5$. Os valores obtidos das capacidades de adsorção

(Q) do sistema de batelada e coluna para a solução multielementar são mostrados na Tabela 31.

Tabela 31 - Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas multielementar de batelada e coluna. Condições: 100 mg/L em pH 5,0.

Íon metálico	Q (mg/g)	
	Batelada	Coluna
Pb ²⁺	13,48	29,83
Cu ²⁺	13,64	14,63
Ni ²⁺	2,86	6,74
Cd ²⁺	3,95	4,59
Zn ²⁺	4,73	5,10

As capacidades de adsorção dos íons estudados seguiram a seguinte ordem: Pb²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺. Verificou-se que a capacidade de adsorção da coluna apresentou melhor desempenho que a capacidade de adsorção do sistema de batelada. Gupta *et al.*, (2000) relataram que uma maior capacidade de adsorção nas operações de colunas é estabelecida por um aumento contínuo do gradiente de concentração na interface da zona de adsorção que passa através da coluna, enquanto que o gradiente de concentração nos experimentos em batelada diminui com o tempo.

Os resultados de capacidade de adsorção obtidos com o bagaço do pedúnculo de caju tratado na adsorção de metais tóxicos, para os sistemas de leito fixo multielementar e monoelementar, foram comparados com diferentes biomassas utilizadas para tratamento de soluções aquosas contendo metais tóxicos, (Tabela 32).

Dessa forma, verificou-se a viabilidade e o potencial de uso do bagaço de caju tratado como um material de fonte renovável e de baixo custo para uso no tratamento de efluentes industriais. Vale ressaltar que uma comparação direta entre os adsorventes é difícil, devido às diferentes condições experimentais utilizadas.

Tabela 32 - Comparação da capacidade de adsorção dos íons metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} com alguns bioadsorventes para sistemas de leito fixo.

Adsorvente	Q(mg/g)					pH	Vazão (mL/min)	Altura do leito (cm)	Referência
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}				
Bagaço do pedúnculo de caju tratado	49,71	25,83	16,86	28,58	19,43	5,0	3	12	Presente trabalho
Bagaço do pedúnculo de caju tratado (multi)	29,83	10,63	4,74	3,59	4,10	5,0	3	12	Presente trabalho
Casca de coco verde tratada	54,62	41,36	16,34	37,78	17,08	5,0	2	10	SOUSA, 2007
Casca de coco verde tratada (multi)	17,90	20,26	3,12	11,96	7,32	5,0	2	10	SOUSA, 2007
Resíduo de chá	65,00	48,00	-	-	-	5,0-6,0	20	10	AMARASINGHE e WILLIAMS, 2007
<i>Sargassum muticum</i>	-	-	-	88,00	-	3,5-4,5	5	13	LODEIRO <i>et al.</i> , 2006
Carvão ativo de resíduo de	1110,6	-	-	-	-	4,0	-	7	GUPTA <i>et al.</i> , 1997

fertilizante

5.7.6 Curvas de ruptura para amostra de efluente real

Os mesmos ensaios realizados para a determinação das curvas de ruptura das soluções sintéticas mono e multielementar, também foram realizados no efluente industrial de uma empresa de galvanoplastia.

As concentrações encontradas de Cu^{2+} (61,16 mg/L), Ni^{2+} (3,97 mg/L) e Zn^{2+} (47,70 mg/L) apresentaram-se acima do permitido pela Resolução CONAMA 357/2005 e Portaria SEMACE 154/2002. Não foram encontrados traços de Pb^{2+} e Cd^{2+} nas amostras do efluente adquirido. O pH encontrado da amostra foi igual a 7,0.

As curvas de ruptura obtidas para a remoção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em pH 7,0 e pH ajustado 5,0 podem ser vistas nas Figuras 55 e 56.

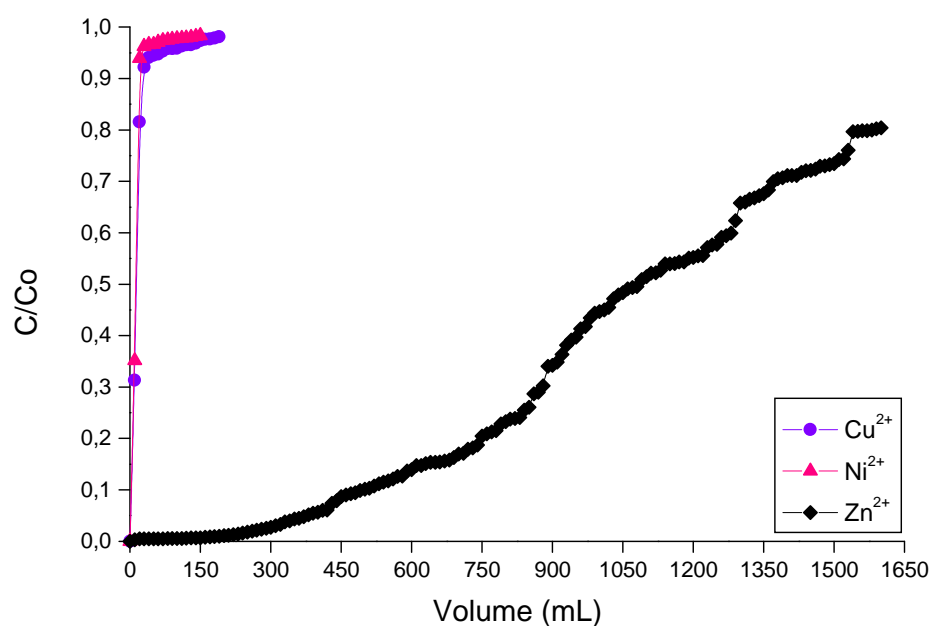


Figura 55 – Curva de ruptura para amostra de efluente real no bagaço do pedúnculo de caju. Condições: pH 7,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, vazão = 3,0 mL/min, altura do leito= 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

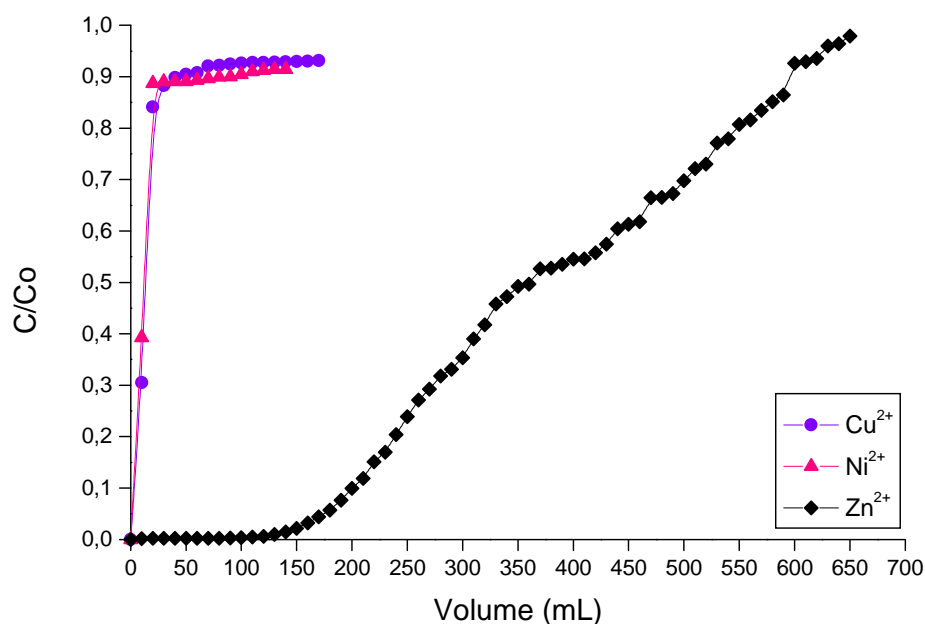


Figura 56 – Curva de ruptura para amostra de efluente real no bagaço do pedúnculo de caju. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, vazão = 3,0 mL/min, altura do leito= 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

A partir das curvas obtidas observou-se que em pH 7,0 a coluna satura com um volume aproximado de 40 mL para o Cu^{2+} , 30 mL para o Ni^{2+} e somente com 1530 mL para o Zn^{2+} . Observou-se que essa quantidade de efluente tratado, permite que o Zn^{2+} , ao alcançar o ponto de ruptura, apresente um valor de concentração em torno de 2,3 mg/L, ou seja, um limite permitido para o descarte deste elemento. O Ni^{2+} , mesmo com um pequeno volume de efluente tratado, até o ponto de ruptura, também alcançou um nível permitido para seu descarte, aproximadamente 1,4 mg/L. O CONAMA através da Resolução 357/2005, estabelece que o lançamento de efluentes líquidos nos corpos d'água não ultrapasse o limite de 5,0 mg/L de Zn^{2+} e 2,0 mg/L de Ni^{2+} . No entanto, para o íon Cu^{2+} não se observa o mesmo comportamento, Tabela 33.

Tabela 33 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura para amostra de efluente real. Condições: pH 7,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Íon metálico	C_b (mg/L)	C_x (mg/L)	V_b (mL)	V_x (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	F_m (mL/min)
Cu^{2+}	19,20	57,50	10	40	30	3,0
Ni^{2+}	1,40	3,80	10	30	20	3,0
Zn^{2+}	2,3	36,20	370	1530	1160	3,0

Quando o pH da amostra de efluente real é ajustado para pH 5,0, observou-se que há uma diminuição no volume de efluente tratado, nos pontos de ruptura e saturação, para o íon Zn^{2+} . Entretanto, para o íon Cu^{2+} a diminuição no volume tratado, foi somente 10 mL, só é observado no ponto de saturação. Para o íon Ni^{2+} não há alterações (Tabela 34).

Tabela 34 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura para amostra de efluente real. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

Íon metálico	C_b (mg/L)	C_x (mg/L)	V_b (mL)	V_x (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	F_m (mL/min)
Cu^{2+}	18,03	53,10	10	30	20	3,0
Ni^{2+}	1,50	3,50	10	30	20	3,0
Zn^{2+}	2,20	49,30	170	650	480	3,0

Observou-se que mesmo com a diminuição do volume de efluente tratado, a concentração de íons Zn^{2+} ainda encontrou-se dentro do limite estabelecido pelo CONAMA 357/2005, no momento do ponto de ruptura.

Desta forma, concluiu-se que tanto em pH 7,0 como em pH 5,0, o bagaço do pedúnculo de caju removeu satisfatoriamente os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} . Uma observação que pode ser feita quanto aos íons Cu^{2+} , é que um aumento na altura do leito adsorvente poderia favorecer uma maior quantidade de volume de efluente tratado, e assim, alcançar o limite estabelecido para o descarte deste elemento, que segundo CONAMA 357/2005 é 1,0 mg/L.

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos foram usados para calcular os parâmetros t_x , t_σ , t_f , f e o percentual de saturação da coluna, os resultados estão apresentados nas Tabelas 35 e 36.

Os resultados obtidos a partir das curvas de ruptura dos elementos contidos na amostra de efluente real em pH 7,0 mostraram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) ficou entre 10 – 510 min, e para amostra em pH 5,0, ficou entre 10 – 217 min. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_σ), em pH 7,0 ficou entre 7 – 387 min e em pH 5,0 entre 7 – 160 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária (t_f) em pH 7,0, encontrou-se entre 3 – 117 min, e para pH 5,0 entre 2 – 57 min. O percentual de saturação da amostra em pH 7,0 para os íons Cu^{2+} e Zn^{2+} ficou em torno de 70%, e para o íon Ni^{2+} em torno de 50%. Enquanto que a amostra com pH corrigido para 5,0 apresentou 50% de saturação para Cu^{2+} e Ni^{2+} , e em torno de 64,71% para Zn^{2+} .

Ao analisarmos uma solução com pH 5,0, concluímos que a concentração de íons hidrônios [H_3O^+] é maior do que a concentração de íons hidroxila [OH^-], ou seja, [H_3O^+] > [OH^-] e temos uma solução aparentemente ácida. Da mesma forma, se temos uma solução em pH 7,0, a concentração dos íons hidrônios [H_3O^+] é igual a concentração dos íons hidroxila [OH^-], ou seja, [H_3O^+] = [OH^-] e temos uma solução aparentemente neutra. Assim, o efeito de competição entre os íons metálicos e os íons H_3O^+ , pelos sítios de adsorção disponíveis no bagaço do pedúnculo de caju tratado, será mais acentuado em pH 5,0 do que em pH 7,0. Sendo esse o motivo de haver diminuição do percentual de saturação dos íons metálicos observados na amostra de efluente real com pH ajustado para 5,0.

Tabela 35 - Parâmetros t_x , t_σ , t_f , f , δ e o percentual de saturação da coluna (%S) para amostra de efluente real em pH 7,0.

Íon metálico	t_x (min.)	t_σ (min.)	t_f (min.)	f	δ (cm)	% S
Cu^{2+}	13	10	3	0,686	11,7	69,26
Ni^{2+}	10	7	3	0,500	12	50,10
Zn^{2+}	510	387	117	0,695	11,8	70,21

Tabela 36 - Parâmetros t_x , t_σ , t_f , f , δ e o percentual de saturação da coluna (%S) para amostra de efluente real em pH 5,0.

Íon metálico	t_x (min.)	t_σ (min.)	t_f (min.)	f	δ (cm)	% S
Cu^{2+}	10	7	2	0,695	10,13	50,08
Ni^{2+}	10	7	3	0,500	12	50,08
Zn^{2+}	217	160	57	0,647	12	64,71

5.8 Regeneração do adsorvente

O estudo de regeneração (dessorção) do adsorvente na coluna foi investigado testando-se os eluentes HCl e HNO_3 1,0 mol/L. Os parâmetros operacionais, vazão e altura do leito, foram mantidos constantes, 3,0 mL/min e 12,0 cm, respectivamente.

Os resultados são apresentados nas Figuras 57 e 58. Segundo Vijayaraghavan *et al.* (2006), considera-se um bom eluente aquele que consegue retirar todo o soluto adsorvido na coluna no menor volume possível.

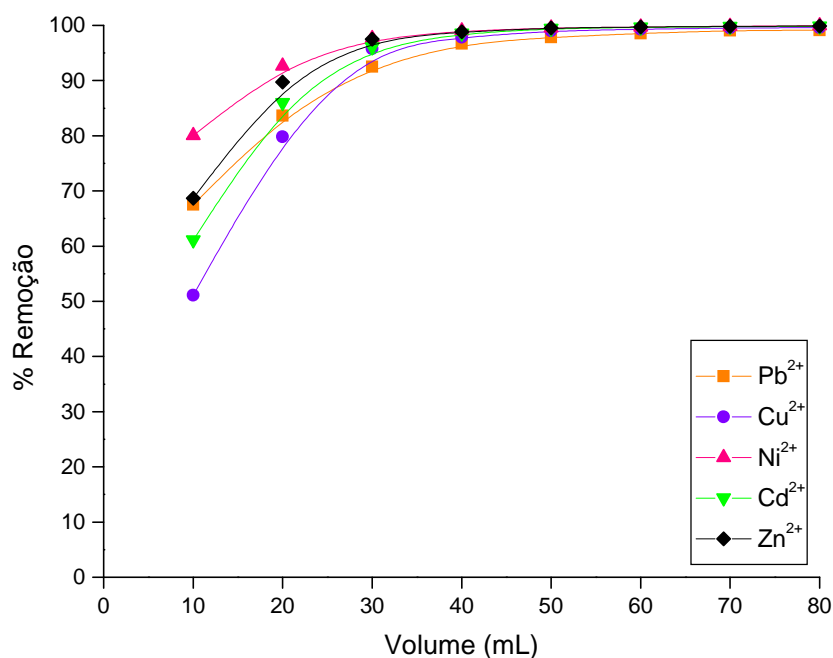


Figura 57 – Percentagem de remoção dos íons metálicos do leito adsorvente utilizando HCl 1,0 mol/L como eluente. Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

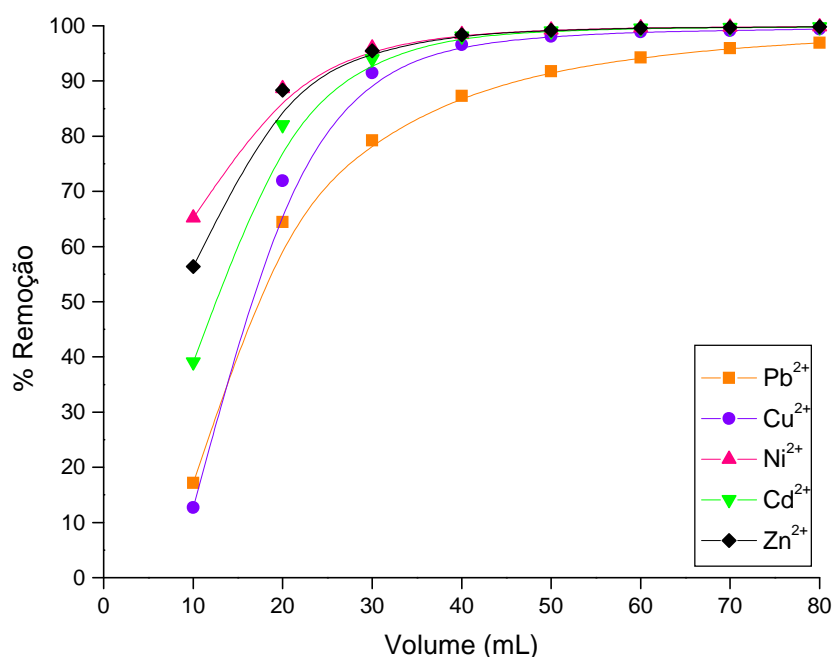


Figura 58 – Percentagem de remoção dos íons metálicos do leito adsorvente utilizando HNO₃ 1,0 mol/L como eluente. Condições: solução multielementar C₀ = 100 mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh e temperatura ambiente (28 ± 2°C).

De acordo com as Figuras 57 e 58, observou-se que os dois eluentes investigados apresentaram excelentes performances de remoção. Porém, HCl 1,0 mol/L foi mais eficiente na remoção dos íons metálicos do leito adsorvente quando 50 mL foram suficientes para um percentual de remoção acima de 95% para todos os íons metálicos estudados. Desta forma, o eluente HCl 1,0 mol/L foi adotado para os estudos de regeneração da coluna.

5.9 Ciclos de reutilização da coluna

Após a escolha do melhor eluente para a regeneração do adsorvente, foi realizado os ensaios para os ciclos de adsorção na mesma coluna. Foram realizados cinco ciclos de adsorção na mesma coluna e os resultados são apresentados na Figura 59.

Verificou-se que o leito adsorvente para o íon Pb²⁺ da solução multielementar apresentou um percentual de remoção máximo no primeiro ciclo de 90%, perdendo eficiência no segundo ciclo (68%) e mantendo-se constante do terceiro ciclo em diante (65%). Os outros íons metálicos, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺

apresentaram percentual máximo de remoção no primeiro ciclo de, 44%; 99%; 81% e 74%, respectivamente. Do segundo ciclo em diante, suas eficiências diminuíram consideravelmente. Dessa forma, verificou-se que o leito adsorvente só pode ser utilizado para um ciclo de adsorção.

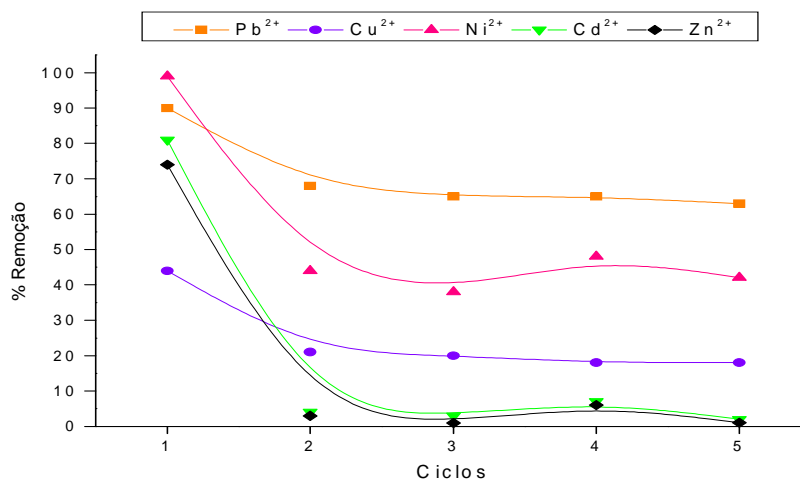


Figura 59 – Eficiência de remoção dos íons metálicos em função do número de ciclos de utilização do leito adsorvente (BPC tratado). Condições: solução multielementar $C_o = 100$ mg/L, pH 5,0, tamanho de partícula 20 – 59 mesh e temperatura ambiente ($28 \pm 2^\circ\text{C}$).

6 CONCLUSÕES

A bioadsorção vem sendo uma nova alternativa no tratamento de efluentes contendo metais pesados. Considerando essa necessidade, este trabalho teve o intuito de estudar esta nova tecnologia e verificar a viabilidade de sua utilização nas indústrias.

Este estudo avaliou a remoção de cinco espécies de metais pesados (chumbo, cobre, níquel, cádmio e zinco) usando bagaço do pedúnculo de caju como bioadsorvente. Estes metais foram selecionados por seu grau de periculosidade à saúde humana, ao ambiente e por serem descartados em diversos efluentes industriais.

Do ponto de vista experimental na utilização da biomassa, observou-se que:

O BPC apresenta uma superfície bastante heterogênea com bastante poros em toda sua extensão.

Com a análise do infravermelho verificou-se que grupos funcionais como carbonilas, carboxilas, hidroxilas, aminas, fenóis estão presentes no BPC e são os principais responsáveis pela adsorção dos íons metálicos.

A composição química do bagaço do pedúnculo de caju é bastante variada, apresentando numerosos elementos como K, Ca, S, Fe, entre outros. Após a adsorção dos íons metálicos o percentual destes elementos diminui consideravelmente, dando lugar aos íons metálicos adsorvidos.

O tratamento químico com NaOH 0,1 mol/L dado a BPC favoreceu a remoção dos íons metálicos em 99%.

O estudo do tamanho de partículas mostrou que a faixa de 20 – 59 mesh e uma dose de 50 g/L do bioadsorvente são suficientes para uma eficiente remoção dos íons metálicos em solução.

O estudo da influência do pH, uma variável importante, mostrou que os íons metálicos apresentaram excelentes percentuais de remoção numa faixa de pH de 3,0 a 7,0.

A cinética de adsorção indicou que o equilíbrio de adsorção multielementar foi atingido em 60 minutos, em pH 5,0 e segue um modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

As isotermas obtidas apresentaram formas favoráveis para a adsorção dos íons metálicos. Os dados de equilíbrio do sistema monoelementar, mostraram que o mecanismo de adsorção para os íons Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} segue o modelo de Langmuir, enquanto que o íon Cu^{2+} segue o modelo de Freundlich, e o íon Pb^{2+} se ajusta bem a ambos os modelos. Para o sistema multielementar, observou-se que o efeito de competição está presente para todos os íons metálicos e que o modelo de Langmuir se ajusta bem a todos os íons metálicos.

Os estudos de coluna mostraram que a vazão de 3,0 mL/min e uma altura de leito de 12,0 cm favoreceram consideravelmente a remoção de todos os íons metálicos estudados.

As curvas de ruptura para os sistemas monoelementar e multielementar revelaram que uma maior quantidade de efluente pode ser tratada quando a solução é monoelementar.

A aplicação do sistema de coluna, nas condições testadas, em uma amostra de efluente de indústria de galvanoplastia, indicou que remoção dos íons Ni^{2+} e Zn^{2+} foram satisfatórias, adequando-se aos limites estabelecidos pelo CONAMA e SEMACE.

O melhor eluente para a dessorção dos íons metálicos no BPC, entre os que foram testados, é o HCl 1,0 mol/L. Os ensaios de reciclagem de adsorção na mesma coluna mostraram que o adsorvente pode ser utilizado em apenas um ciclo, pois do segundo ciclo em diante há perda na eficiência de remoção para todos os íons metálicos.

O bagaço do pedúnculo de caju (BPC) possui um grande potencial para ser aplicado como material adsorvedor no tratamento de efluentes contendo os íons tóxicos: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} .

7 SUGESTÕES

A realização de uma pesquisa é usualmente pressuposta por uma continuidade. Desse modo, as seguintes sugestões são dadas para elaboração de novos trabalhos:

- Realizar a caracterização textural do bagaço do pedúnculo de caju, como: área superficial, porosidade e volume dos poros;
- Realizar ensaios de adsorção com outros metais tóxicos, como o cromo e o mercúrio, e com compostos orgânicos;
- Realizar estudos termodinâmicos da adsorção;
- Realizar o processo de adsorção em sistema contínuo com colunas de maiores dimensões e em série.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGRAWAL, A.; SAHU, K. K.; PANDEY, B. D. Removal of zinc from aqueous solutions using sea nodule residue. **Colloids and surfaces A**, v. 237, p. 133-140, 2004.
2. AGUIAR PALERMO, M. R. M.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, p. 1145-1554, 2002.
3. AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 14–24, 2005.
4. AJMAL, M.; KHAN, A.H.; AHMAD, S.; AHMAD, A. Role of sawdust in the removed of copper (II) from industrial wastes. **Water Research**, v. 32, p. 3085–3091, 1998.
5. AKHTAR, N.; IQBAL, J.; IQBAL, M. Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. B108, p. 85-94, 2004.
6. AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, p. 285–294, 2001.
7. ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soil**, Glasgow: Chapman & Hall, 1990.
8. ALVES, A. C. M. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Alagoas, Brasil, 2007.
9. AMARASINGHE, B. M. W. P. K; WILLIAMS, R. A. Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater. **Chemical engineering Journal**, v. 132, p. 299-309, 2007.
10. ARAÚJO, J. P. P.; SILVA, V. V. **Cajucultura: modernas técnicas de produção**. EMBRAPA/CNPAT, Fortaleza, 1995.
11. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Editora Bookman, Porto Alegre, 2001.

12. AZEREDO, H. M. C.; ABREU, F. A. P.; SOUSA, L. L.; SOUSA, A. C. R.; BRITO, E. S. Avaliação do impacto de pré-tratamentos sobre a extração de carotenóides por prensagem seqüencial de bagaço de caju. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, v. 24, p. 397-404, 2006.
13. BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, v. 54, p. 951-967, 2004.
14. BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. B97, p. 219-243, 2003.
15. BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water research**, v. 33, p. 2469-2479, 1999.
16. BAIRD, C. **Química Ambiental**. Editora Bookman, Porto Alegre, 2002.
17. BARROS, A. R. B. Remoção de Íons Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2001.
18. BARROS, F. C. F.; SOUSA, F. W.; CAVALCANTE, R. M.; CARVALHO, T. V.; DIAS, F. S.; QUEIROZ, D. C.; VASCONCELLOS, L. C.; NASCIMENTO, R. F. Removal of Copper, Nickel and Zinc Ions from Aqueous Solution by Chitosan-8-Hydroxyquinoline Beads. **CLEAN - Soil, Air, Water**, v. 36, p. 292-298, 2008.
19. BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F. “**Problemas Ambientales con Soluciones Catalíticas**”, CYTED – Ciência y Tecnología para el Desarrollo, España, 2001.
20. BASCI, N.; KOCADAGISTAN, E.; KOCADAGISTAN, B. Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell. **Desalination**, v. 164, p. 135-140, 2004.
21. BATALHA, B. L.; PARLATORE, A. C. **Controle e qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais**, São Paulo, CETESB, 1977.
22. BECKER, T.; SCHLAACK, M.; STRASDEIT, H. Adsorption of nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) by new chitosan derivatives. **Reactive & Functional Polymers**, v. 44, p. 289–298, 2000.

23. BEOLCHINI, F.; PAGNANELLI, F.; REVERBERI, A. P.; VEGLIO, F. Copper biosorption onto *Rhizopus Oligosporus*: pH-Edge tests and related kinetic and equilibrium modeling, **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 42, p. 4881-4887. 2003
24. BLÁZQUEZ, G.; HERNÁNDEZ, F.; CALERO, M.; RUIZ-NÚÑEZ, L.F. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2649–2654, 2005.
25. BORBA, C. E. Modelagem de remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.
26. BRAGA, B.; HESPAHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**, Editora Prentice Hall, São Paulo, 2002.
27. BRAILE, P. M.; CAVALCANTE, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, CETESB, 1993.
28. BRANDÃO, P. C. Avaliação do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Uberlândia, Brasil, 2006.
29. BROWN, P.; JEFcoat, I. A.; PARRISH, D.; GILL, S.; GRAHAM, E. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. **Adv. Environmental Research**, v. 4, p. 19-29, 2000.
30. CAMPOS, A. R. N. Enriquecimento protéico do bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale L.*) por fermentação semi-sólida. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2003.
31. CAMPOS, A. R. N.; SANTANA, R. A. C.; DANTAS, J. P.; OLIVEIRA, L. S. C.; SILVA, F. L. H. Enriquecimento protéico do bagaço do pedúnculo de caju por cultivo semi-sólido. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 5, 2005. Disponível em <http://www.uepb.edu.br/eduep/rbct/sumarios/pdf/avaliacaoplantio.pdf>, acessado em 27 de maio de 2008.
32. CHANDRA, K.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International journal of mineral processing**, v. 68, p. 37-45, 2003.

33. CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**, editora Interciência Ltda, Rio de Janeiro, 2000.
34. CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.
35. COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1999.
36. COSTA, T. S. A.; VIEIRA, R. F.; NAVES, R. V. **Caju, identidade tropical que exala saúde**, 2005. Disponível em <http://www.embrapa.gov.br/imprensa/artigos/2005/artigo.2005-12-29.6574944222/>, acessado em 26 de maio de 2008.
37. CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**. v. 30, p. 38-70, 2005.
38. DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135-224, 2001.
39. DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials** (2008), doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.
40. DEOSARKAR, S. P.; PANGARKAR, V. G. Adsorptive separation and recovery of organics from PHBA and AS plant effluents. **Separation and purification technology**, v. 38, p. 241-254, 2004.
41. ECKENFELDER Jr., W. W. **Industrial Water Pollution Control**, McGraw-Hill Book Company, New York, 1989.
42. ESPOSITO, A.; PAGNANELLI, F.; LODI, A.; SOLISIO, C.; VEGLIO, F. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. **Hydrometallurgy**, v. 60, p. 129-141, 2001.
43. FAO - Food and Agricultural Organization. **Food and fruit-bearing forest species. 3. Examples from Latin America**. FAO-Forestry Paper 44/3. Rome, 1986.
44. FARAJZADEH, M. A.; MONJI, A. B. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. **Separation and purification technology**, v. 38, p. 97-207, 2004.
45. FELLEBERG, G. **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**, Editora Pedagógica e Universitária Ltda, São Paulo, 1980.

46. FERNANDES, R. Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.
47. FERREIRA, A. C. H.; NEIVA, J. N. M.; RODRIGUEZ, N. M.; CAMPOS, W. E.; BORGES, I. Características químicas e fermentativas do capim-elefante ensilado com níveis crescentes de subproduto da agroindústria do caju. **Ciência Animal Brasileira**, v. 8, p. 723-731, 2007b.
48. FERREIRA, J. M.; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S.; OLIVEIRA, L. S. C.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C. Estudo do equilíbrio e cinética da bioissorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, p. 1188-1193, 2007a.
49. FIOL, N.; VILLAESCUSA, I.; MARTINEZ, M.; MIRALLES, N.; POCH, J.; SERAROLS, J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu (II), and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste. **Separation and Purification technology**, v. 50, p. 132-140, 2006.
50. FORNARI, P.; ABBRUZZESE, C. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. **Hydrometallurgy**, v. 52, p. 209-222, 1999.
51. FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**. LTC - Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, Rio de Janeiro, 1982.
52. FRANCISCHETTI, J. Remoção de Metais Pesados em Efluentes Líquidos Através da Filtração Adsorativa. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2004.
53. FREIRE, S. R; ZAMORA, P. P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.
54. GABAI, B. Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2000.
55. GABALLAH, I.; GOY, D.; ALLAIN, E.; KILBERTUS, G.; THAURONT, J. Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28, p. 13-23, 1997.
56. GARCIA, E. M. M. Aproveitamento do bagaço de caju (*Anacardium occidentale*, L.) na elaboração de alimentos obtidos por

extrusão termoplástica. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

57. GASPAR, A. T. F S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.

58. GOMES, L. M. B. Remoção do cádmio de soluções aquosas utilizando fibra de coco da baía visando o tratamento de efluentes. **Tese de doutorado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2000.

59. GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from waste water using bagasse fly ash – a sugar industry waste. **Journal of colloid and interface science**, v. 271, p. 321-328, 2004.

60. GUPTA, V. K.; ALI, I. Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. **Separation and purification technology**, v. 18, p. 131-140, 2000.

61. GUPTA, V. K.; GUPTA, M.; SHARMA, S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud- na aluminium industry waste. **Water research**, v. 35, p. 1125-1134, 2001.

62. GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; TYAGI, R. Design parameters for the treatment of phenolic wastes by carbon columns (obtained from fertilizer waste material). **Water research**, v. 34, p. 1543-1550, 2000.

63. GUPTA, V. K.; SRIVASTAVA, S. K.; MOHAN, D.; SHARMA, S. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste management**, v. 17, p. 517-522, 1997.

64. HAN, R.; ZOU, W.; LI, H.; LI, Y.; SHI, J. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. **Journal of Hazardous materials B137**, p. 934-942, 2006.

65. HELFFERICH, F. **Ion exchange**. Dover Publications INC., New York, 1995.

66. HINES, A. L.; MADDIX, R. N. **Mass Transfer: Fundamentals and Applications**, Prentice-Hall PTR, New Jersey, 1985.

67. HO, Y. S.; MCKAY, G. A kinetic study of dye sorption by biosorbent waste product pith. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 25, p. 171-193, 1999a.

68. HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 451-465, 1999b.
69. HO, Y. S.; MCKAY, G. The sorption of lead (II) ions on peat. **Water research**, v. 33, p. 578-584, 1999c.
70. HOMEM, E. M. Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado. **Dissertação de Mestrado**, UNICAMP, Brasil, 2001.
71. HORSFALL JR., M.; ABIA, A. A.; SPIFF, A. I. Kinetic studies on the adsorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 283-291, 2006.
72. HUNT, S. Diversity of biopolymer structure and its potential for ion-binding applications, In: **Immobilization of ions by bio-sorption**, Ed. H. Eccles and S. Hunt, Ellis Horwood Limited publishers, 1986.
73. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). The IARC Monographs Series: Overall Evaluations of Carcinogenicity to Humans. Disponível em <http://monographs.iarc.fr/monoeval/grlist.html>, acessado em 19 de maio de 2008.
74. JOHNSON, P. D.; WATSON, M. A.; BROWN, J.; JEFcoat, I. A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. **Waste Management**, v.22, p. 471-480, 2002.
75. JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v. 22, p. 47-52, 1999.
76. Jr. CAVALCANTE, C. L. Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial. **Tese submetida a concurso público para professor titular** do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, Brasil, 1998.
77. JUNIOR, O. K.; GURGEL, A. L. V.; MELO, J. C. P.; BOTARO, V. R.; SACRAMENTO, T. M. M.; GIL, R. P. F.; FREDERIC GIL, L. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1291-1297, 2007.
78. KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 471-478, 2003.

79. KEFALA, M. I.; ZOUBOULIS, A.I.; MATIS, K.A. Biosorption of cadmium ions by Actinomycetes and separation by Flotation. **Environmental pollution**, v. 104, p. 283-293, 1999.
80. KESENCI, K.; SAY, R.; DENIZLI, A. Removal of heavy metal ions from water by using poly (ethyleneglycol dimethacrylate-co-acrylamide) beads. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 397-400, 2002.
81. KIM, J W.; SOHN, M. H.; KIM, D. S.; SOHN, S. M.; KNOW, Y. S. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion. **Journal hazardous materials B85**, p. 301-315, 2001.
82. KIRK, R.; OTHMER, D. **Enciclopédia de Tecnologia Química**. Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, México, 1962.
83. KLEINÜBING, S. J. Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.
84. KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B.; DEMOPOULOS, G. Optimizing Cu removal/recovery in a biosorption column, **Water Research**, v. 31, p. 2327-2339, 1997.
85. KRISHNANI, K. K.; MENG, X.; CHRISTODOULATOS, C.; BODDU, V. M. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 1222-1234, 2008.
86. KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 104-109, 2006.
87. KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto ion oxide-coated cement (IOCC). **Journal of colloid and interface science**, v. 290, p. 52-60, 2005.
88. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 4th, Editora Edgard Blucher, São Paulo, 1996.
89. LEUSCH, A.; VOLESKY, B. The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass. **Journal Biotechnology**, v. 43, p. 1-10, 1995.

90. LO, S. L.; TSAO, Y. C. Economic analysis of waste minimization for electroplating plants. **Water Science Technology**, v. 36, n. 2-3, p. 383-390, 1997.
91. LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE, M. E. The use of protonated *Sargassum muticum* biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column. **Journal hazardous materials B** 137, p. 244-253, 2006.
92. LOUKIDOU, M. X.; ZOUBOULIS, A. I.; KARAPANTSIOS, T. D.; MATIS, K. A. Equilibrium and kinetics modeling of chromium (VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. **Colloids and surfaces A**, v. 242, p. 93 – 104, 2004.
93. LUZ, D. A.; RODRIGUES, A. K. O.; SILVA, F. R. C.; TORRES, A. E. B.; CAVALCANTE JR., C. L.; BRITO, E. S.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorptive separation of fructose and glucose from an agroindustrial waste of cashew industry. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2455-2465, 2008.
94. MACCHI, G.; MARANI, D.; PAGANO, M.; BAGNUOLO, G. A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation. **Water Research**, v. 30, n. 12, p. 3032-3036, 1996.
95. MAEDA, S.; OHKI, A.; SAIKOJI, S.; NAKA, K. Iron III hydroxide loaded coral limestone as an adsorbent for arsenic III and arsenic V. **Separation Science and Technology**, v. 27, p. 681-689, 1992.
96. MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Fixed bed studies for the sorption of chromium (VI) onto tea factory waste. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 4363-4372, 2006.
97. MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994.
98. MATLOCK, M. M.; HOWERTON, B. S.; ATWOOD, D. A. Irreversible precipitation of mercury and lead. **Journal of Hazardous Materials**, v. B84, p. 73-82, 2001.
99. MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; JORDÃO, C.P.; DA COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista brasileira de ciências do solo**, v. 20, p. 379-386, 1996.
100. MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.

101. MEENA, A. K.; MISHRA, G. K.; RAÍ, P. K.; RAJAGOPAL, C.; NAGAR, P. N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. B122, p. 161-170, 2005.
102. MILHOME, M. A. L. Estudo da adsorção de fenol em quitina e quitosana visando o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2006.
103. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessado em 12 de janeiro de 2008.
104. MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multicomponent metal ions adsorption by activated carbons. **Colloids surf A**, v. 177, p. 183-196, 2001.
105. MOHAN, D.; SINGH, K. P. Single-multi component adsorption of cadmium and zinc activated carbon derived from bagasse- an agricultural waste. **Water research**, v. 36, p. 2304-2318, 2002.
106. MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Trivalente chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material activated carbon fabric cloth. **Journal of hazardous materials**, v. 135, p. 280-295, 2006.
107. MOREIRA, C. S.; Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.
108. MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; SOUSA, F. W.; NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. Utilização do bagaço de caju como adsorvente na remoção de metais pesados de efluente industrial, **II Congresso de pesquisa e inovação da rede norte nordeste de educação tecnológica (CONNEPI)**, João Pessoa, Brasil, 2007a. Disponível em http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080220_104937_MEIO-160.pdf, acessado em 26 de maio de 2008.
109. MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A. G.; SOUSA, F. W.; NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. Uso de bagaço de caju como adsorvente na remoção de metais tóxicos de solução aquosa. **VII Encontro de pesquisa e pós-graduação (VII ENPPG)/ VII Encontro de iniciação científica e tecnológica(VII ENICIT)/ I Simpósio de inovação tecnológica (I SIMPIT) do CEFET-CE**, Fortaleza, Brasil, 2007b.

110. MOREIRA, S. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; NASCIMENTO, R. F.; BRITO, E. S. Estudo da remoção de metais pesados por bagaço de caju. **Química Nova**, submetido, 2008.
111. MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z. Caracterização reológica de blendas de gomas de cajueiros e xantana em suco. **Revista Analytica**, v.1, p. 59-64, 2002.
112. MOURA, C. F. H. Qualidade de pedúnculos de clones de cajueiro-anão precoce (*Anacardium occidentale* L. var. *nanum*) irrigados. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Ceará, Brasil, 1998.
113. MOZAMMEL, H. M.; MASAHIRO, O.; BHATTACHARYA SC. Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, p. 397-400, 2002.
114. MURALEEDHARAN, T. R.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C. Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery, **Current Science**, v. 61, p. 379-385, 1991.
115. NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Adsorption removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon. **Journal of hazardous materials**, v. B98, p. 257-274, 2003.
116. NASERNEJAD, B.; ZADEH, T. E.; POUR, B. B.; BYGI, M. E.; ZAMANI, A. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. **Process Biochemistry**, v. 40, p.1319-1322, 2005.
117. NGAH, W. S.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive and Functional Polymers**, v. 50, p. 81-190. 2002.
118. NIPERA – NICKEL PRODUCERS ENVIRONMENTAL RESEARCH ASSOCIATION. **Effects of high level exposure to nickel compounds**. 1998. Disponível em www.nipera.org/effects.htm, acessado em 24 de maio de 2008.
119. ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. **Water Science Technology**, v. 28, p. 247–255. 1993.
120. ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} em solução. **Tese de Doutorado**. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Brasil, 2000.

121. PANSINI, M. Natural zeolites as cation exchangers for environmental protection. **Mineralium Deposita**, v. 31, p. 563-575, 1996.
122. PAREY, V. P., **Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados às águas correntes**, Fundação Nacional do Meio Ambiente - FATMA, Florianópolis, p.13-62 (1999).
123. PEHLIVAN, E.; YANIK, B. H.; AHMETLI, G.; PEHLIVAN, M. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3520-3527, 2008.
124. PERGHER, S. B. C.; CAOVILO, M.; DETONI, C. Remoção de Cu^{+2} de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria. **Química Nova**, v. 28, p.397-401, 2005.
125. PICHTEL, J.; KUROIWA, K.; SAWYERR, H. T. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. **Environmental Pollution**, v. 110, p. 171-178, 2000.
126. PINO, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*). **Dissertação de Mestrado**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
127. PINO, G. H.; MESQUITA, L. M. S.; TOREM, M. L.; PINTO, G. A. S. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 380-387, 2006.
128. PORTARIA 1469 DE 29 DE DEZEMBRO DE 2000 DO MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Aprova a Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano**. Disponível em http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_1469-00.pdf, acessado em 22 de maio de 2008.
129. QUINTELAS, C. M. C. Recuperação e reutilização de metais pesados, **Dissertação de Mestrado**, Universidade do Minho, Portugal, 2001.
130. RAMALHO, R. S. **Introduction to wastewater treatment process**. Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.
131. RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G. Removal of Cr^{6+} and Ni^{2+} from aqueous solution using bagasse and fly ash . **Waste management**, v. 22, p. 821-830, 2002.
132. ROCHA, A. J. D., **Perfil analítico do chumbo**, Rio de Janeiro, 1973.

133. RORRER, G. L.; HSIEN, T. Y.; WAY, J. D. Synthesis of porous magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. **Ind. Eng. Chem.Res.**, v. 32, p. 2170-2178, 1993.
134. RUPP, M. T. C. Utilização de zeolitas no tratamento de efluentes inorgânicos. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1996.
135. RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. Editora John Wiley & Sons, New York, 1984.
136. SAEED, A.; AKHTER, M. W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metal from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and purification technology**, v. 45, p. 25-31, 2005.
137. SALGADO, P. E. T. Em *Fundamentos de toxicologia*; Oga, S., ed.; 2ª ed., Atheneu: São Paulo, 2003.
138. SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. Adsorção de metais pesados Pb^{2+} e Ni^{2+} em uma coluna de leito fixo de biomassa. **3º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás**. Salvador, Brasil, 2005.
139. SANTOS, R. P.; SANTIAGO, A. A. X.; GADELHA, C. A. A.; CAJAZEIRAS, J. B.; CAVADA, B. S.; MARTINS, J. L.; OLIVEIRA, T. M.; BEZERRA, G. A.; SANTOS, R. P.; FREIRE, V. N. Production and characterization of the cashew (*Anacardium occidentale* L.) peduncle bagasse ashes. **Journal of food Engineering**, v. 79, p. 1432-1437, 2007.
140. SCHULTZ, D. R. Recuperação de metais pesados (Pb, Cu e Ni) de efluentes industriais utilizando reator eletroquímico de leito particulado. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2003.
141. SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of colloid and interface science**, v. 279, p. 307 – 313, 2004.
142. SEKHAR, K. C.; KAMALA, C. T.; CHARY, N. S.; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**, v. 68, p. 37-45, 2003.
143. SELBORNE, LORD. **A ética do Uso da Água Doce: um levantamento**. Brasília, UNESCO, 2001.

144. SENGIL, I. A.; OZACAR, M. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 565-572, 2005.
145. SHUKLA, S. S.; YU, L. J.; DORRIS, K. L.; SHUKLA, A. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust. **Journal of hazardous materials**, v. B121, p. 243-246, 2005.
146. SILVA, E. A. Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.* **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001b.
147. SILVA, J. F. Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum sp.* **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.
148. SILVA, J. F. Modelagem para remoção de metais pesados através de algas: análise para um componente em processo batelada e contínuo. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2001a.
149. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**, 3th, editora Guanabara dois S. A., Rio de Janeiro, 1979.
150. SIMÕES, A. N.; MENEZES, J. B.; ANDRADE, J. C.; FREITAS, D. F.; COSTA, F. B.; SOUSA, P. A. Caracterização química de pedúnculos de caju CCP-76 em diferentes estádios de desenvolvimento. **Caatinga**, v. 4, p. 75-78, 2001.
151. SINGH, K. K.; HASAN, S. H.; RASTOGI, R. J. HAZARD. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste rice polish. **Journal of hazardous materials** A121, p.51-58, 2005.
152. SKOOG D. A., HOLLER F. J., NIEMAN T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5th, editora Concepción Fernández Madrid, Espanha, 1992.
153. SLEJKO, F. L. **Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application**. Marcel Dekker Inc., New York, 1985.
154. SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A.G.; ROSA, M. F.; MOREIRA, S. A.; NASCIMENTO, R. F. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais pesados. **VI Encontro de pesquisa e pós-**

graduação/ VI Encontro de iniciação científica e tecnológica do CEFET-CE. Fortaleza, Brasil, 2006.

155. SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. **Dissertação de Mestrado.** Universidade Federal do Ceará, Brasil, 2007.

156. SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA, A.G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, v. 30, p. 1153-1157, 2007.

157. SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, I. R. N.; OLIVEIRA A. G.; CAVALCANTE, R.M.; NASCIMENTO, R.F. Remoção de metais pesados de efluentes aquoso de processo galvanoplástico usando adsorventes naturais. **Resumos do VII curso-Taller Iberoamericano sobre adsorventes para proteção ambiental**, Fortaleza, Brasil, 2005.

158. SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr(VI), Mo(VI) e Se(VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 218-223, 2005.

159. STEPHEN, J. A.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, A. Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls. **Industrial Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 1942-1949, 2005.

160. SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. P. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review. **Bioresource Technology** (2008), doi:10.1016/j.biotech.2007.11.064.

161. SUH, J. H.; KIM, D. S.; SONG, S. K. Inhibition effect of initial Pb²⁺ concentration on *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureo Basidium pollulans*. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 99-102, 2001.

162. SUPERINTENDÊNCIA ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO CEARÁ (SEMACE). Disponível em <http://www.semace.ce.gov.br/biblioteca/legislacao/inconteudo.asp?cd=95>, acessado em 12 de janeiro de 2008.

163. TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: Potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluente de laboratório. **Analytica**, v. 2, p. 25-31, 2003.

164. TARLEY, C.R.; ARRUDA, M.A.; Biosorption of heavy metals using rice milling by-products: characterization and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987 -995, 2004.
165. TORRES, C. Selecção e Manutenção de Sistemas de Biossorção de Metais Pesados, **Dissertação de Mestrado**, Universidade do Minho, Portugal, 1996.
166. VASCONCELOS, V. R.; NEIVA, J. N. M.; PIMENTEL, J. C. M. Utilização de resíduos do processamento de frutas na alimentação de caprinos e ovinos. **Anais do Seminário Nordestino de Pecuária – PECNORDESTE**, p. 83-99, FAEC, Fortaleza, 2002.
167. VÁSQUEZ, T. G. P. Avaliação da remoção de Cd e Zn de solução aquosa por biossorção e bioflotação com *Rhodococcus opacus*, **Dissertação de Mestrado**, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
168. VIEIRA, R. H.; VOLESKY, B. Biosorption: a solution to pollution? **International microbiology**, v. 3, p. 17-24, 2000.
169. VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource technology**, v. 97, p. 1411- 1419, 2006.
170. VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. Boston: CRC Press, Inc., 1990.
171. VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 179–190, 2003.
172. VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.
173. VULLO, D. L. Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente. **Química Viva**, v. 2, 2003.
174. WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3935-3948, 2008.
175. WILLIAMS, P. L.; JAMES, R.C.; ROBERTS, S. M. **Principles of toxicology: enviromental and industrial application**, 2th, editora John Wiley & Sons, New york, 2000.

176. ZAMBON, G. A. Remoção de chumbo (Pb^{2+}) utilizando zeólita natural clinoptilolita. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
177. ZHAI, Y.; WEI, X.; ZENG, G.; ZHANG, D.; CHU, K. Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd^{+2} , Ni^{+2} in aqueous solutions. **Separation and purification technology**, v. 38, p. 191-196, 2004.
178. 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, p. 909–916, 2004.