

Ronaldo Ferreira do Nascimento  
Vicente de Oliveira Sousa Neto  
Diego de Quadros Melo  
Francisco Wagner de Sousa  
Rivelino Martins Cavalcante

# Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos



USO DE BIOADSORVENTES  
LIGNOCELULÓSICOS NA REMOÇÃO DE  
POLUENTES DE EFLUENTES AQUOSOS

**Presidente da República**

Dilma Vana Rousseff

**Ministro da Educação**

Henrique Paim

**Universidade Federal do Ceará - UFC**

**Reitor**

Prof. Jesualdo Pereira Farias

**Vice-Reitor**

Prof. Henry de Holanda Campos

**Pró-Reitor de Pesquisa e Pós-Graduação**

Prof. Gil de Aquino Farias

**Pró-Reitora de Administração**

Profª. Denise Maria Moreira Chagas Corrêa

**Imprensa Universitária**

**Diretor**

Joaquim Melo de Albuquerque

**Editora UFC**

**Diretor e Editor**

Prof. Antonio Cláudio Lima Guimarães

**Conselho Editorial**

**Presidente**

Prof. Antonio Cláudio Lima Guimarães

**Conselheiros**

Profª Adelaide Maria Gonçalves Pereira

Profª Angela Maria R. Mota Gutiérrez

Prof. Gil de Aquino Farias

Prof. Ítalo Gurgel

Prof. José Edmar da Silva Ribeiro

USO DE BIOADSORVENTES  
LIGNOCELULÓSICOS  
NA REMOÇÃO DE POLUENTES DE  
EFLUENTES AQUOSOS

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Vicente de Oliveira Sousa Neto

Diego de Quadros Melo



Fortaleza  
2014

# **Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos**

Copyright © 2014 by Ronaldo Ferreira do Nascimento

Todos os direitos reservados

IMPRESSO NO BRASIL / PRINTED IN BRAZIL

Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)

Av. da Universidade, 2932 – fundos, Benfica – Fortaleza – Ceará

## **Coordenação Editorial**

Ivanaldo Maciel de Lima

## **Revisão de Texto**

Antídio Oliveira

## **Normalização Bibliográfica**

Luciane Silva das Selvas

## **Programação Visual**

Sandro Vasconcellos / Thiago Nogueira

## **Diagramação**

Thiago Nogueira

## **Capa**

Heron Cruz

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Bibliotecária Luciane Silva das Selvas CRB 3/1022

---

N244u

Nascimento, Ronaldo Ferreira do

Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos / Ronaldo Ferreira do Nascimento, Vicente de Oliveira Sousa Neto, Diego de Quadros Melo – Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

274 p. : il. ; 21 cm. (Estudos da Pós-Graduação)

ISBN: 978-85-7485-204-1

1. Adsorção. 2. Gases - Absorção e adsorção. 3. Engenharia Química. I. Sousa Neto, Vicente de Oliveira. II. Melo, Diego de Quadros. III. Título.

---

CDD 660.284

## PREFÁCIO

A atividade industrial está, inevitavelmente, associada a uma degradação do meio ambiente uma vez que não existem processos industriais totalmente limpos. Notadamente, os efluentes industriais têm contribuído para a contaminação de nossas águas e solos por poluentes inorgânicos (metais pesados) e orgânicos (BTEX, HPAs, corantes, etc). Nesse contexto, um dos graves problemas das indústrias químicas é a grande quantidade de efluentes produzidos, requerendo um elevado investimento para o tratamento e minimização dos efeitos poluidores dos corpos hídricos. O reaproveitamento de compostos orgânicos e inorgânicos dos efluentes industriais, além de reduzir o gasto com a matéria-prima, reduz o custo na unidade de tratamento de efluentes.

Por isso, a legislação ambiental em vigor que dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, amparada na portaria pertinente, estabelece limites cada vez mais baixos para os valores permissíveis dos poluentes a serem despejados nos rios e oceanos.

Nesse contexto, o processo de adsorção (seguido de lavagem e eluição) é uma alternativa atual no tratamento e purificação de águas residuais. Além de proporcionar a recuperação de produtos de alto valor agregado em escala industrial. Os principais adsorventes co-

merciais utilizados são o carvão ativado, alumina, argila e resina orgânica. Desses, o carvão ativado é um dos mais usados, devido a suas propriedades (filtrabilidade, dureza e tamanho das partículas) que influenciam altamente na capacidade de adsorção. Atualmente, existe um crescente interesse na utilização de materiais bioadsorventes de baixo custo, com destaque para os resíduos lignocelulósicos.

Este livro pretende apresentar, do modo didático e compreensivo, os fundamentos teóricos e práticos envolvendo pesquisas com resíduos lignocelulósicos, em particular, bagaço de caju, bagaço de coco e de cana-de-açúcar quando aplicados como bioadsorventes na remoção de poluente ambientais inorgânicos e orgânicos de efluentes aquosos.

Assim, sempre que pertinentes dados experimentais e modelos obtidos e desenvolvidos nos próprios projetos de pesquisa do Laboratório de Análises de Traços (LAT) do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará serão utilizados para ilustração e exemplificação dos itens abordados. Esses projetos de pesquisas vêm sendo desenvolvidos ao longo dos últimos quatorze anos (2000-2014), contando com a colaboração de inúmeros colegas pesquisadores, docentes, alunos de pós-graduação e alunos de iniciação científica.

Após uma breve introdução (capítulo I), feita de modo a familiarizar o leitor com alguns aspectos importantes da adsorção, os capítulos II e III abordam os pontos fundamentais dos poluentes inorgânicos e orgânicos, da legislação e dos materiais lignocelulósicos. O capítulo IV aborda os aspectos teóricos de modelagem de adsorção, relacionados com o equilíbrio e cinética de adsorção em nível de partícula de adsorvente. No capítulo V, pretende-se abordar relevantes aplicações de diversos materiais lignocelulósicos na remoção de poluentes ambientais inorgânicos (metais pesados) e orgânicos (benzeno, tolueno, fenóis clorados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) usando sistema em mono- e multi-componentes investigados em sistema de batelada e leito fixo.

Ao final da leitura deste livro, espera-se que o pesquisador interessado em processos de tratamento por adsorção tenha adquirido conhecimentos teóricos e práticos na aplicabilidade de bioadsorventes lignocelulósicos no tratamento de água residual.

### **AUTORES**

Ronaldo Ferreira do Nascimento

Vicente de Oliveira Sousa Neto

Diego de Quadros Melo

### **COLABORADORES**

Francisco Wagner de Sousa

Rivelino Martins Cavalcante

Sarah de Abreu Moreira

André Gadelha de Oliveira



# SUMÁRIO

<b>ADSORÇÃO</b> .....	15
<b>História</b> .....	15
<b>Adsorção: abordagem concisa</b> .....	16
<b>Quimissorção e fisissorção</b> .....	18
Adsorção física .....	19
Adsorção química .....	20
<b>Fatores que influenciam o processo de adsorção</b> .....	20
Área superficial .....	21
Propriedades do adsorvente .....	21
Propriedades do adsorbato .....	21
Temperatura .....	22
pH e o potencial de carga zero (PZC) .....	22
Equilíbrio das espécies .....	23
Constante de estabilidade .....	24
<b>Termodinâmica da adsorção</b> .....	28
<b>Heterogeneidade da superfície do adsorvente</b> .....	30
<b>Equação de Arrhenius aplicada à adsorção</b> .....	31
<b>POLUENTES INORGÂNICOS E ORGÂNICOS</b> .....	33
<b>Poluentes inorgânicos e legislação ambiental</b> .....	33
Chumbo .....	36
Níquel .....	37
Cádmio .....	39
Zinco .....	41
Cobre .....	43
<b>Contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs)</b> .....	45
Toxicidade e exposição por COHs .....	49
Legislação ambiental aplicada aos COHs .....	50

<b>ADSORVENTES LIGNOCELULÓSICOS</b> .....	55
<b>Abordagem geral</b> .....	55
<b>A estrutura dos materiais lignocelulósicos</b> .....	56
Celulose .....	56
Hemicelulose .....	57
Lignina .....	58
<b>Bioadsorventes</b> .....	59
Cana-de-açúcar .....	61
Coco nucíferas .....	61
Caju ( <i>Anacardium occidentale</i> L.) .....	63
<b>Modificações químicas aplicadas a materiais lignocelulósicos</b> .....	66
Pré-tratamentos .....	66
<i>Pré-tratamento físico</i> .....	66
<i>Pré-tratamento químico</i> .....	67
<i>Pré-tratamento ácido</i> .....	67
<i>Pré-tratamento alcalino</i> .....	68
Tipos de modificação .....	69
<b>Aplicação de técnicas analíticas para caracterização de superfície de adsorvente</b> .....	72
Espectroscopia no infravermelho .....	72
Análise de microscopia de varredura eletrônica (MEV) .....	81
Análise elementar .....	82
Efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorventes (potencial de carga zero, PZC) .....	84
Efeito da funcionalização na adsorção de íons metálicos .....	86
Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de íons metálicos .....	87
<b>MODELAGEM DE ADSORÇÃO</b> .....	91

<b>Isotermas de adsorção</b> .....	91
<b>Modelo de Langmuir</b> .....	92
<b>Os parâmetros de Langmuir</b> .....	94
<b>O fator de separação <math>R_L</math></b> .....	95
<b>Modelo de Freundlich</b> .....	96
Os parâmetros de Freundlich .....	97
<b>Modelos de Temkin</b> .....	97
<b>Modelo de Dubinin Radushevich (D-R)</b> .....	98
<b>Cinética de adsorção</b> .....	100
<b>Modelos cinéticos</b> .....	101
Modelo de Lagergren – Pseudo-primeira ordem .....	102
Modelo de Ho-McKay – Pseudo-segunda ordem .....	103
Equação de Elovich.....	104
<b>Modelos de difusão</b> .....	106
Modelo de Webber – Morris.....	106
Modelo de Difusão de Boyd .....	107
<b>Função erro e modelos não lineares</b> .....	108
Alguns aspectos do uso de modelos não lineares.....	109
<b>As funções erro no estudo de adsorção</b> .....	110
Desvio do erro realtivo médio (DERM).....	110
Função de erro fracionário híbrido (FEFH) .....	111
<b>Estudo de adsorção em coluna de leito fixo</b> .....	111
<b>Adsorção em coluna de leito fixo</b> .....	112
<b>Curva de ruptura “breakthrough”</b> .....	114
<b>Parâmetros para o design de colunas em leito fixo</b> .....	116
Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e densidade de empacotamento ( $\rho_e$ ) .....	116

Tempo para o estabelecimento da zona de adsorção primária ZAP (tx).....	117
Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (t $\delta$ ) .....	117
Razão de profundidade do leito do adsorvente .....	118
Tempo necessário para formação inicial da ZAP (tf).....	118
Percentual de saturação da coluna .....	119
Capacidade de remoção da coluna .....	120
Tempo de contato do leito vazio .....	120
Taxa de uso do adsorvente .....	121
<b>Modelos de adsorção em leito fixo .....</b>	<b>121</b>
Modelo de Thomas – Previsão da curva de ruptura.....	121
Modelo de Yoon & Nelson.....	123
Modelo BDST de Adam-Bohard.....	124
<b>APLICAÇÕES DE ADSORVENTES LIGNOCELULÓSICOS NO</b>	
<b>TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS.....</b>	
<b>127</b>	<b>127</b>
<b>Uso do bagaço de caju como bioadsorvente para a remoção de metais tóxicos de meio aquoso empregando-se sistemas de batelada e coluna de leito fixo .....</b>	<b>127</b>
<b>Efeito do tamanho das partículas.....</b>	<b>130</b>
<b>Efeito da concentração de adsorvente .....</b>	<b>132</b>
<b>Influência do pH na remoção dos íons metálicos .....</b>	<b>133</b>
<b>Cinética de adsorção.....</b>	<b>135</b>
<b>Isotermas de adsorção.....</b>	<b>138</b>
Isotermas de adsorção em sistema monoelementar.....	138
Isotermas de adsorção em sistema multielementar .....	142
Efeito de competição na adsorção dos íons metálicos.....	145
<b>Adsorção em coluna de leito fixo .....</b>	<b>148</b>
Caracterização física do leito adsorvente .....	148
Escolha de parâmetros operacionais ideais da coluna de	

leito fixo (vazão e altura do leito) .....	148
Curvas de ruptura – sistema monoelementar .....	152
Curvas de ruptura – sistema multielementar .....	155
<b>Curvas de ruptura para amostra de efluente real.....</b>	<b>159</b>
<b>Regeneração do adsorvente .....</b>	<b>164</b>
<b>Ciclos de reutilização da coluna .....</b>	<b>165</b>
<b>Uso do pó da casca de coco como adsorvente para a remoção de metais tóxicos.....</b>	<b>166</b>
<b>Remoção de metais tóxicos em sistema de batelada e leito fixo .....</b>	<b>166</b>
Sistema de batelada para adsorção de monometal .....	167
Sistema de batelada para adsorção de multimetal .....	169
<b>Comparação de resultados obtidos com bagaço de coco e outros adsorventes .....</b>	<b>172</b>
<b>Adsorção em leito fixo .....</b>	<b>174</b>
Caracterização do leito do adsorvente .....	174
Estudo dos parâmetros operacionais (fluxo e altura do leito)	174
Curva de ruptura para sistema monoelementar .....	176
Curva de ruptura para sistema multielementar .....	179
Regeneração do adsorvente.....	184
<b>Ciclos de reutilização da coluna .....</b>	<b>185</b>
<b>Uso do pó do bagaço de cana-de-açúcar como bioadsorvente para a remoção de metais tóxicos em sistema de batelada e coluna de leito fixo.....</b>	<b>186</b>
<b>Remoção de metais tóxicos em sistema de batelada .....</b>	<b>186</b>
Adsorção com bagaço de cana usando sistema monometal..	187
Adsorção com bagaço de cana-de-açúcar usando sistema multimetálico .....	189
Cinética de adsorção usando bagaço de cana-de-açúcar .....	192

<b>Estudo de adsorção em leito fixo (coluna)</b> .....	193
Aplicação de curvas de ruptura em efluentes aquosos com bagaço de cana-de-açúcar .....	194
<i>Adsorção de íons metálicos de efluentes sintéticos e industriais</i> .....	194
<i>Efeito do íon cianeto no processo de adsorção dos íons metálicos</i> .....	196
<i>Estudo de recuperação e reuso da coluna de leito fixo de bagaço de cana</i> .....	199
<i>Comparação de resultados da literatura</i> .....	201
<b>Fatores que afetam a remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos</b> .....	202
<b>Adsorção em batelada de compostos orgânicos</b> .....	204
Isotermas de adsorção de compostos orgânicos.....	205
Adsorção em batelada.....	207
Comparação com outros materiais adsorventes.....	212
Adsorção em quitina (QTI).....	213
Adsorção em quitosana (QTS) .....	214
Adsorção em bagaço de coco .....	214
Adsorção em bagaço de cana .....	214
<b>Adsorção em coluna de leito fixo</b> .....	219
<b>Seletividade dos compostos nos adsorventes</b> .....	223
<b>Comparação da capacidade de adsorção dos adsorventes</b> ..	225
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	229

# ADSORÇÃO

Ronaldo Ferreira do Nascimento  
Vicente de Oliveira Sousa Neto  
Diego de Quadros Melo

## História

O termo adsorção parece ter sido utilizado pela primeira vez por Kayser em 1881, ao referir-se à adsorção de gases em superfícies. O termo contrapunha-se à absorção, quando o gás penetra a massa do sólido absorvente. Historicamente, a primeira observação do fenômeno da adsorção foi feita em 1777 por Fontana, que percebeu a adsorção de um gás em carvão calcinado, resfriado em mercúrio. No mesmo ano, Scheele observou o mesmo efeito (DABROWSKI, 2001; ZUIM, 2010). Outra observação que trouxe grande contribuição ao conhecimento desse fenômeno data de 1814, quando o cientista Saussure sugere uma relação entre eficiência da adsorção e a área de superfície do adsorvente. Posteriormente, Mitscherlich, em 1843, foi capaz de estimar o diâmetro médio dos poros na superfície de seu material (DABROWSKI, 2001).

Do ponto de vista histórico, provavelmente, uma das aplicações mais importantes da adsorção e que esteve relacionada à vida humana foi durante a Primeira Guerra Mundial, quando foram criadas as máscaras de gás (a princípio, utilizando sílica gel e depois carvão ativado). Posteriormente, ela teve outro importante papel na Segunda Guerra Mundial quando o princípio de adsorção foi utilizado com sucesso ao se empregar a sílica gel como agente secante. A sílica mantinha a penicilina seca e prevenia que a umidade enferrujasse os equipamentos militares. Assim, as primeiras aplicações industriais da adsorção aconteceram ainda na década de 1920, servindo para a remoção de álcool e benzeno de correntes gasosas (desenvolvidas pela Bayer AG, Alemanha) e para a recuperação de etano e hidrocarbonetos pesados do gás natural (desenvolvido pela Union Carbide Co., EUA) (PUPIM, 2005).

### **Adsorção: abordagem concisa**

Atualmente, têm sido utilizadas várias técnicas e processos para remover os poluentes da água contaminada. Entre todas as abordagens propostas, a adsorção é um dos métodos mais comuns, sendo considerada, atualmente, um método eficiente e de baixo custo econômico para purificação de águas. Os adsorventes usados incluem carvão ativado (GONG et al., 2009), argila mineral (AMIRIANSHOJA et al., 2013; ABOLLINO et al., 2003), zeólitas (VIDA et al., 2012), óxidos de metal (QU, 2008), resíduos agrícolas (SOUSA NETO et al., 2012; SOUSA NETO et al., 2011; SOUSA et al., 2011; MELO et al., 2014), biomassa (LOUKIDOU et al., 2003) entre outros.

Devido à sua elevada área superficial, à estrutura porosa e a sua capacidade reativa superficial, o carvão ativado tem sido o mais popular e amplamente utilizado adsorvente na purificação de água em todo o mundo (BABEL; KURNIAWAN, 2004). Este adsorvente é altamente inerte e termicamente estável, podendo

ser empregado em ampla faixa de pH. Por outro lado, embora tenha grande capacidade de adsorver vários compostos orgânicos e ser facilmente modificado por um tratamento químico para aumentar a sua capacidade de adsorção, o carvão ativado tem várias desvantagens: custo elevado, além de difícil recuperação final quando atinge o nível máximo permissível de saturação. A regeneração de carvão ativado por procedimento químico e térmico é também de custo elevado e resulta em perda do adsorvente.

A adsorção é uma operação de transferência de massa de uma fase fluida para uma fase sólida. É um fenômeno de superfície. Quanto maior a superfície de contato, mais favorável é o processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). No estudo de adsorção, é chamado adsorbato a espécie que se adsorve à superfície sólida, enquanto o sólido com essa propriedade é chamado adsorvente. Outro aspecto da adsorção está relacionado à sua intensidade. O contato da espécie química com a superfície do adsorvente sugere a existência de uma força de atração que promove a fixação do adsorbato sobre o adsorvente. A intensidade das forças de atração depende da natureza do sólido e do tipo das espécies (iônicas ou neutras). O fenômeno da adsorção tem despertado o interesse em diversas áreas da ciência e, por envolver diversos campos científicos, vem sendo estudado por diversas áreas das ciências como física, engenharia, química, biologia, etc.

Tratar de adsorção é, na verdade, discutir um assunto muito amplo, com uma vasta literatura dedicada ao tema. Por isso, a compreensão de outros processos relacionados, que incluem estudo de equilíbrio, cinética, mecanismo e adsorção em coluna, faz-se necessária para o desenvolvimento de novos materiais com boa capacidade de adsorção. No desenvolvimento industrial de adsorventes, alguns fatores podem determinar a viabilidade econômica do material: baixo custo, disponibilidade, eficiência e capacidade regenerativa.

## Quimissorção e fisissorção

Dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada, quanto a sua intensidade, em dois tipos: adsorção física e adsorção química. No caso de adsorção física, a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, que são similares às forças de coesão molecular. Diferentemente, a quimissorção envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte do que no caso da fisissorção. Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos, entretanto esses dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção entre uma espécie física ou quimicamente adsorvida não é clara (ADAMSON; GAST, 1997), e, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios de adsorção física. De uma maneira geral, as diferenças entre adsorção física e química podem ser sumarizadas como abaixo:

A adsorção química é altamente específica, nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorbato. Deve-se ressaltar que nem todas as moléculas presentes no fluido podem ser adsorvidas quimicamente, somente aquelas capazes de se ligar ao sítio ativo. A adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica.

Do ponto de vista termodinâmico, o calor envolvido na fisissorção está situado, em geral, abaixo de  $10 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização. Já na adsorção química, o calor de adsorção é da ordem do calor de reação, portanto, acima de  $20 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Outra característica da adsorção física é que ela ocorre em toda a superfície do adsorvente, por isso, é do tipo localizada. Por outro lado, a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos, sendo assim do tipo localizada.

Outra maneira de se interpretar a adsorção física sugere que ela ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003). Esse tipo de adsorção é rápida e reversível, decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (FOUST et al., 1982). Deve-se acrescentar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorbato não é alterada. Outra peculiaridade da fisissorção é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas (GOMIDE, 1980). Adiante, veremos cada tipo mais detalhadamente.

### Adsorção física

Como mencionado, o termo fisissorção é empregado quando se trata de uma adsorção física. Na fisissorção, a interação entre as moléculas do meio e do sólido é fraca, com ligações intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo. A adsorção física ocorre, normalmente, a baixas temperaturas, rapidamente e de forma reversível (RUTHVEN, 1984). Ela é invariavelmente exotérmica, segundo a termodinâmica.

Uma molécula livre no meio possui movimentos de rotação, translação e vibração. Entretanto, quando adsorvida, ela é aprisionada no sólido, limitando seu movimento de translação ao próprio movimento da molécula sobre o sólido. A molécula também perde a liberdade de rotação, diminuindo assim o grau de desorganização no meio. Analisando esses efeitos do ponto de vista termodinâmico, podemos dizer que  $\Delta S < 0$ . Assim,  $\Delta S$  é uma função de estado que mede o grau de desordem no sistema.

Em termodinâmica, para um processo ser espontâneo, é necessário que a diferença entre a energia livre de Gibbs do estado final e a do estado inicial seja negativa, ou seja:  $\Delta G < 0$ . A energia livre de

Gibbs ( $\Delta G$ ) depende da temperatura e está associada a duas funções de estado: a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ). A equação 1.1 a define da seguinte forma:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} = \Delta H_{\text{ads}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{ads}}^{\circ} \quad (\text{Eq.1.1})$$

Onde  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) é a energia livre padrão de Gibbs,  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) e  $T \Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) são a entalpia e a entropia padrão, respectivamente.

### Adsorção química

A adsorção química, quimissorção ou adsorção ativa, ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido. Nesse caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa.

Diferentemente da adsorção física, as temperaturas desse processo são altas, porém é necessário que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes seja apreciável. Esse tipo de adsorção pode ser irreversível. As entalpias encontram-se na ordem das entalpias de reação e podem ser até endotérmicas, quando ocorre dissociação da molécula e completa mobilidade bidimensional, causando aumento do grau de liberdade e valores positivos para entropia e entalpia.

### Fatores que influenciam o processo de adsorção

Os fenômenos de adsorção são resultado de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Dessa forma, são vários os fatores que influenciam o processo de ad-

sorção, como área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorbato, temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio.

### Área superficial

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica, visto que a adsorção é um fenômeno de superfície. Para partículas maiores, a resistência à difusão é menor, e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004).

### Propriedades do adsorvente

A natureza físico-química do adsorvente é fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (BARROS, 2001; DOMINGUES, 2005).

### Propriedades do adsorbato

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intrapartícula. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorbato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005). Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas etc.) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos. Tais grupos têm uma afinidade por metais bastante conhecida, promovendo melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente.

## Temperatura

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética, mobilidade das espécies do adsorbato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorbato (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004). Segundo Khattri e Singh (1999), o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorbato. Dessa forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

A temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorbato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição da viscosidade da solução. Além disso, a variação da temperatura altera o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorbato (DOGAN et al., 2006).

Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorbato (DOGAN et al., 2006).

A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura. Essa dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (ALMEIDA, 2005). Por meio do acompanhamento temporal da adsorção, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção.

## pH e o potencial de carga zero (PZC)

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das ca-

racterísticas da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH é o valor do mesmo requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Para valores de pH inferiores ao  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , a carga superficial é positiva, e a adsorção de ânions é favorecida, enquanto, para valores de pH superiores ao  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , a carga superficial é negativa, e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS et al, 2000; APEEL et al., 2003).

A teoria que sustenta a técnica de determinação do ponto de carga zero assume que os prótons  $\text{H}^+$  e os íons hidroxílicos  $\text{OH}^-$  constituem íons determinantes em potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver íons  $\text{OH}^-$  ou  $\text{H}^+$ . A carga superficial de cada partícula dependerá do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Consequentemente, a superfície dos sítios ativos torna-se positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução sob condições ácidas, ou negativamente carregadas quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas (CÉROVIC et al., 2007).

## Equilíbrio das espécies

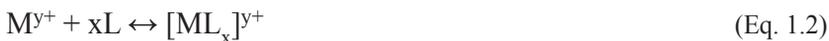
O equilíbrio das espécies está intimamente relacionado com o pH do meio e os chamados ligantes presentes na solução. Um íon metálico, por exemplo, tende a atrair moléculas polares e íons carregados negativamente, que contenham pares isolados de elétrons. A atração é tão forte que, com exceção dos átomos dos grupos 1 e 2 da classificação periódica, todos os demais se apresentam em solução, na forma de cátions complexos. Isto significa que, em lugar de cátions comuns, aparecem íons complexos formados do cátion metálico e de moléculas do solvente. Servem de exemplo os cátions  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  etc., no caso de o solvente

ser a água. Com outros solventes, como amônia líquida, ácido acético glacial, éter, acetona etc., um cátion sofreria uma solvatação, de maneira similar ao que ocorre com a água (hidratação).

No estudo da adsorção, é de fundamental importância saber que espécies do metal estão presentes no meio aquoso. É importante lembrar que a distribuição da espécie é dependente do pH e que a variação do mesmo vai favorecer a formação de uma espécie em relação a outras, além disso, esse dado deve ser analisado considerando-se o ponto de carga zero (PZC). Materiais com carga superficial negativa terão maior afinidade por espécies positivas. O mesmo princípio se aplica aos materiais com carga superficial positiva.

### Constante de estabilidade

A estabilidade dos complexos é determinada pela energia de ligação metal-ligante (M-L). A ligação que ocorre é caracterizada quantitativamente pelas constantes que descrevem o equilíbrio dos complexos. Para um exemplo geral:



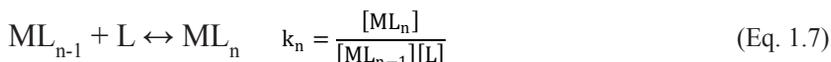
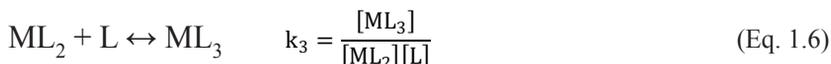
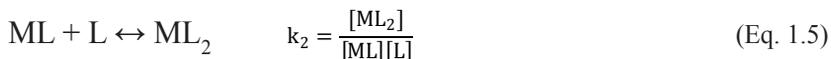
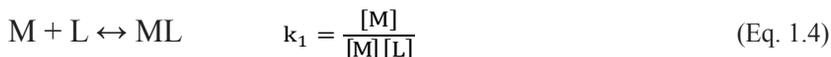
onde,  $M^{y+}$  representa o cátion metálico, L o grupamento neutro doador e  $[ML_x]^{y+}$  é o íon complexo formado.

A constante de estabilidade absoluta, K, é obtida aplicando-se ao equilíbrio químico (Eq. 1.2) a forma abaixo:

$$K = \frac{[ML_x]^{y+}}{[M^{y+}] [L]^x} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Essa constante define a relação entre a concentração do íon complexo do metal e as concentrações dos íons metálicos e dos ligantes livres na solução. Conseqüentemente, quanto maior o valor de K, maior a estabilidade do complexo do metal.

Quando se trata da formação de complexos envolvendo sucessivas etapas de reação, o processo se dá como exemplificado pelas equações 1.4 a 1.7:



As constantes  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_n$ , são chamadas constantes de formação parciais, e o produto delas é a constante de formação absoluta ou total. Combinando-se por multiplicação, todas as equações acima, obtém-se a constante de estabilidade ou constante de formação do complexo ( $\beta$ ):

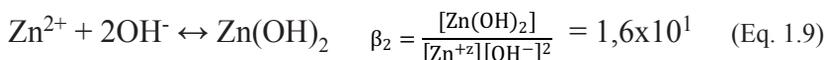
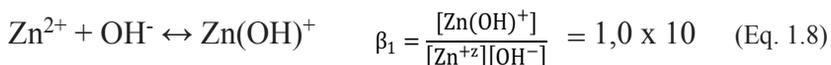
$$\beta_1 = k_1$$

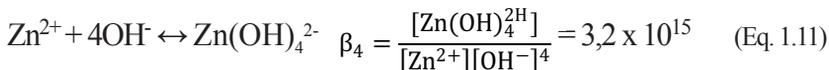
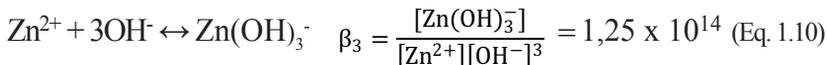
$$\beta_2 = k_1 \cdot k_2$$

$$\beta_3 = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3$$

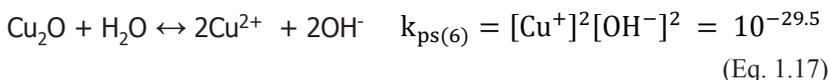
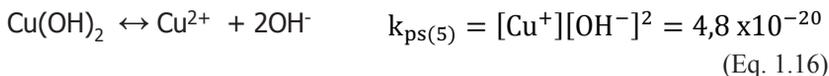
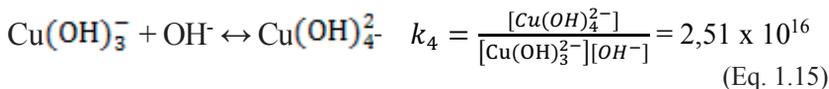
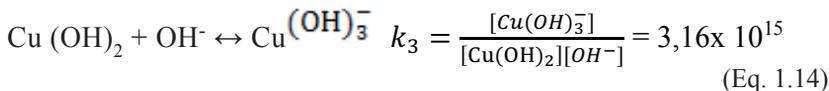
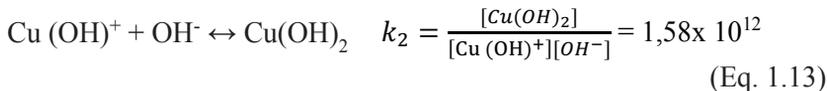
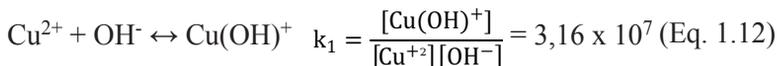
$$\beta_n = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \dots k_n$$

Para exemplificar, tomamos como exemplo a distribuição das espécies de  $Zn^{2+}$  em meio alcalino em que  $\beta_1$  a  $\beta_4$  são as constantes de estabilidade dos complexos.





Outro exemplo é a formação dos hidróxido-complexos de  $\text{Cu}^{2+}$  que podem ser representados pelas reações abaixo e suas respectivas equações, onde  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  e  $k_4$  são as constantes de equilíbrio.



Durante a escolha do pH para utilização do adsorvente, é preciso uma atenção especial para que, nas condições escolhidas, não se promova a precipitação dos metais, uma vez que tal processo seria indesejável, pois tornaria desnecessária a utilização do adsorvente. Outro aspecto é que a escolha do pH atenda às exigências da análise de PZC, tendo em vista que é preciso uma atenção especial para a espécie de poluente que se deseja remover. Espécies iônicas carregadas positivamente serão removidas com maior eficiência em condições operacionais em que o adsorvente tenha carga superficial negativa ( $\text{pH do meio} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ ). O mesmo princípio também se aplica a remoção de ânions no qual a carga superficial do adsorvente deve ser positiva e, por conseguinte, o pH do meio deve ser menor que o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do adsorvente. Alguns poluentes, entretanto não possuem carga, sendo então chamados de apolares. Nestes casos, o pH do meio deve ser igual ao  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  do adsorvente, favorecendo uma adsorção de natureza física.

As figuras 1.1 e 1.2 mostram a distribuição de espécies para os hidróxi-complexos de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. O gráfico foi obtido aplicando os dados das equações de 1.8 a 1.17. É possível observar-se a íntima relação entre a distribuição das espécies e o pH do meio.

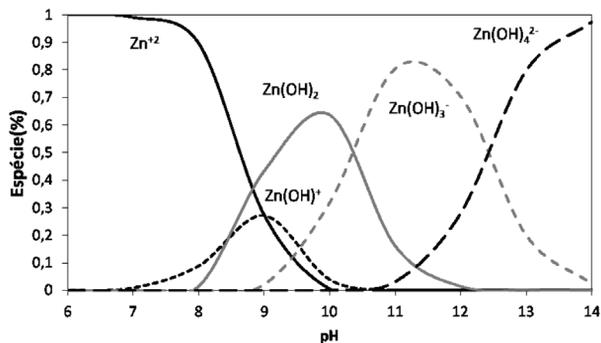


Figura 1.1 – Distribuição do  $Zn^{2+}$  no sistema  $Zn^{2+} / OH^-$  em função do pH. Condições do meio: temperatura 25 °C, concentração do hidróxido de sódio ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). As constantes dos complexos foram obtidas de Harris (2005).

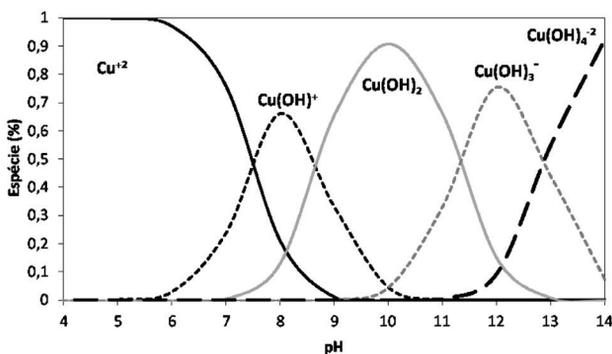


Figura 1.2 – Distribuição do  $Cu^{2+}$  no sistema  $Cu^{2+} / OH^-$  em função do pH. Condições do meio: temperatura 25 °C, concentração do hidróxido de sódio ( $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ). As constantes dos complexos foram obtidas de Harris (2005).

## Termodinâmica da adsorção

A estimativa dos parâmetros termodinâmicos da adsorção é de grande importância, pois permite determinar se o processo é espontâneo, exotérmico ou endotérmico e se o adsorvente tem alta afinidade pelo adsorbato. Além disso, os parâmetros podem fornecer

informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente e se o processo envolve adsorção física ou química.

A fim de melhor compreender o mecanismo da adsorção, é importante calcular os parâmetros termodinâmicos (KARAGÖZ et al., 2008): energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), entalpia padrão ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) e entropia padrão ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ). Todos esses parâmetros podem ser determinados a partir dos dados de equilíbrio (por exemplo, Constante de Langmuir ( $K_L$ ); Constante de Temkin ( $K_T$ ), ambas em  $L mol^{-1}$ ) desde que realizados em, no mínimo, três temperaturas distintas.

Uma vez determinados os parâmetros no estudo de equilíbrio, a energia livre padrão de Gibbs da adsorção pode ser estimada a partir da equação 1.18 ou pela equação 1.19.

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln K \quad (\text{Eq. 1.18})$$

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T \Delta S^{\circ}_{ads} \quad \text{..} \quad (\text{Eq. 1.19})$$

Onde  $\Delta G^{\circ}_{ads}$  ( $kJ mol^{-1}$ ) é a energia livre padrão de Gibbs,  $K$  é a constante de equilíbrio da adsorção ( $L mol^{-1}$ ) e  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  ( $kJ mol^{-1}$ ) e  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  ( $kJ mol^{-1} K^{-1}$ ) são a entalpia e a entropia padrão, respectivamente, como mencionado.

Os valores da  $\Delta H^{\circ}_{ads}$  e da  $\Delta S^{\circ}_{ads}$  podem ser encontrados a partir da equação 1.21 de Van't Hoff.

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}_{ads}}{R} \quad (\text{Eq. 1.20})$$

O gráfico de  $\ln K$  versus  $1/T$  é uma linha reta, onde os coeficientes angular e linear fornecem os valores da  $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$  e da  $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$  (KARAGÖZ et al., 2008), respectivamente.

O valor da constante de equilíbrio pode ser obtido a partir das equações das isotermas de Langmuir ( $K_L$ ), Temkin ( $K_T$ ) e Sips ( $K_S$ ).

Valores negativos para  $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$  acompanhados de valores positivos para  $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$  indicam que o processo de adsorção é espontâneo e que o adsorvente tem afinidade pelo adsorbato. Além disso, valores positivos para  $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$  sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorbato e no adsorvente. O valor da constante de equilíbrio pode ser obtido a partir das equações das isotermas de Langmuir ( $K_L$ ), Temkin ( $K_T$ ) e Sips ( $K_S$ ). A distribuição do adsorbato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio governado pelos princípios da termodinâmica. Dados de equilíbrio são, geralmente, representados na forma de isotermas, que são gráficos da variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida, em uma temperatura específica. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorbato/adsorvente. A informação obtida por meio dessa análise é importante na determinação da quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo (como para reciclagem de águas industriais, purificação de substâncias, entre outros) e, conseqüentemente, no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo.

## **Heterogeneidade da superfície do adsorvente**

Para a determinação da heterogeneidade, utilizamos a equação de Clausius – Clapeyron:

$$\frac{d \ln(C_e)}{dT} = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (\text{Eq. 1.21})$$

Rearranjando a equação.1.21 obtém-se a equação 1.22:

$$\Delta H_{ads} = R \left. \frac{d \ln(C_e)}{d(1/T)} \right|_{q_e} \quad (\text{Eq. 1.22})$$

Desse modo,  $\Delta H_{ads}$  pode ser obtido como o coeficiente angular da reta de  $\ln(C_e)$  em função de  $1/T$  com  $q_e$  constante. A concentração de equilíbrio ( $C_e$ ), é obtida a partir das isotermas de adsorção, com um valor de  $q_e$  fixado, para cada temperatura, sendo que, se a  $\Delta H_{ads}$ , variar em função de  $q_e$ , isto indicará que a superfície do adsorvente é heterogênea.

### Equação de Arrhenius aplicada à Adsorção

O químico sueco Arrhenius (1859–1927) observou que o aumento da velocidade das reações químicas a partir do aumento da temperatura da reação pode usualmente ser expresso pela equação 1.23:

$$kn = k_o \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (\text{Eq. 1.23})$$

Onde  $k_n$  é constante de velocidade da reação de ordem  $n$ ,  $Ea$  é a energia de ativação, expressa em  $\text{J.mol}^{-1}$ ,  $R$  é a constante dos gases ( $8,314\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin e  $k_o$  é um fator pré-exponencial independente da temperatura. Além de possibilitar a descrição de grande número de reações e transformações, tanto químicas como não químicas, a equação de Arrhenius é útil porque expressa a relação quantitativa entre a temperatura, a energia de ativação e a constante de velocidade. Uma de suas principais aplicações é a determinação da

energia de ativação de uma reação, partindo-se de dados cinéticos experimentais a diferentes temperaturas. A melhor maneira de efetuarmos esta determinação é graficamente. Se aplicarmos logaritmos naturais em ambos os membros de equação de Arrhenius, obtemos a equação 1.24:

$$\ln(k_n) = \ln(k_o) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Eq. 1.24})$$

Quando aplicado ao estudo de adsorção, o valor de  $k_n$  é obtido a partir dos estudos cinéticos de adsorção, utilizando modelos de primeira ou de segunda ordem aqui descritos no capítulo 4.

## POLUENTES INORGÂNICOS E ORGÂNICOS

Francisco Wagner de Sousa  
Rivelino Martins Cavalcante  
Ronaldo Ferreira do Nascimento  
Vicente de Oliveira Sousa Neto  
Diego de Quadros Melo

### Poluentes inorgânicos e legislação ambiental

A expressão “metal pesado” está relacionada ao conjunto de elementos químicos pertencentes ao grupo de transição da tabela periódica, cujas formas iônicas possuem densidade atômica maior do que  $5,0 \text{ g cm}^{-3}$  ou massa atômica maior do que 20 u.m (MATOS et al., 1996). Os metais pesados estão presentes em menos de 1% da crosta terrestre e, de acordo com a literatura da área, essas espécies podem ser divididas em dois grupos (MOREIRA, 2004; PINO et al., 2006): Os micronutrientes são os metais necessários para o desempenho de funções vitais em plantas e animais. Esses metais são requeridos pela maioria dos organismos vivos em pequenas concentrações podendo causar toxicidade quando em excesso. Entre estes, estão Mo, Cu, Mn, Zn, Fe, além de outros (MAEDA et al., 1992; MOREIRA, 2004).

Tabela 2.1 Principais poluentes inorgânicos presentes nos despejos industriais.

<b>Indústria</b>	<b>Metal</b>
<b>Mineração</b>	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
<b>Eletrodeposição</b>	Cr, Ni, Cd, Zn
<b>Processamento do metal</b>	Cu, Zn, Mn
<b>Geração de energia</b>	Cu, Cd, Mn, Zn
<b>Operações especiais</b>	Hg, Au e outros

Os metais pesados sem função biológica ou não essenciais são os metais que, em pequenas concentrações no organismo, produzem doenças. Esses metais são considerados tóxicos e prejudiciais à saúde de plantas e animais, pois são bioacumulados nos organismos dos seres vivos (MOREIRA, 2004).

Os metais pesados são matérias-primas fundamentais na indústria de base. A crescente atividade desse setor tem elevado a poluição e deterioração do meio ambiente, devido ao lançamento desses resíduos nos ecossistemas. Os metais pesados de maior ocorrência em despejos industriais encontram-se listados na tabela 2.1 (VOLESKY, 2001).

A contaminação de metais pesados tóxicos no meio ambiente é resultado direto da ação antrópica, principalmente de atividades industriais que lançam seus rejeitos no ar, no solo e principalmente na água (KATSUMATA et al., 2003; VEGLIO; ESPOSITO; REVERBERI, 2003).

Quando a concentração desses metais tóxicos lançados no meio ambiente é maior do que os níveis determinados pelos órgãos competentes, os danos causados aos organismos vivos podem ser irreversíveis. Devido a sua alta toxicidade, eles agem blo-

queando as atividades biológicas dos seres vivos, inativando as enzimas (VULLO, 2003). As principais agências internacionais de proteção ao meio ambiente e à saúde têm mostrado que alguns metais são potencialmente cancerígenos em humanos, enquanto outros são suspeitos (WILLIAMS, 2000). A Tabela 2.2 mostra a classificação de alguns metais suspeitos de serem cancerígenos em seres humanos e animais pela USEPA, IARC e ACGIR/OSHA (WILLIAMS; JAMES; ROBERT, 2000).

O estabelecimento de leis ambientais mais rígidas, bem como o de normas para o lançamento de efluentes, vem ajudando a diminuir o quadro de descarte de rejeitos industriais instalado, visando atingir os limites máximos permitidos.

Tabela 2.2 Classificação de alguns metais suspeitos de serem cancerígenos em seres humanos e animais pela USEPA, IARC e ACGIR/OSHA.

<b>Metal</b>	<b>USEPA</b>	<b>IARC</b>	<b>ACGIR/OSHA</b>
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*)

Tabela 2.3 Limites máximos permitidos de alguns metais em água doce, segundo o CONAMA.

Metal	Limite CONAMA		
	Classe I (mg L)	Classe II (mg L)	Classe III (mg L)
Pb	0,01	0,01	0,033
Ni	0,025	0,025	0,025
Cd	0,001	0,001	0,01
Zn	0,18	0,18	5,0
Cu	0,009	0,009	0,013

A tabela 2.3 apresenta os limites máximos aceitáveis de metais pesados em águas doce de classe I, II e III, segundo o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução 357/2005, alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011).

A seguir, são apresentadas algumas características dos metais pesados apresentados na tabela acima.

## Chumbo

Elemento químico pertencente ao grupo 14 da tabela periódica, representado pelo símbolo Pb. Possui número atômico 82 e número de massa 207,2 u.m. É encontrado na natureza principalmente como minério de chumbo (galena, PbS). Esse elemento tem apenas uma única variedade alotrópica metálica, cinza, mole, de baixo ponto de fusão (ORTIZ, 2000).

É usado na produção de baterias e, no passado recente, na síntese de tetraetilchumbo aplicado à gasolina como aditivo antidetonante. Pequena quantidade desse composto aumenta o índice de octanas da gasolina, o que significa prevenir detonação nos cilindros do motor e promover a queima regular da gasolina. É também utilizado na fabricação de tintas, pigmentos e em alguns produtos químicos (LEE, 1996; GUPTA et al., 2009; MEENA et al., 2005).

Esse elemento constitui um veneno cumulativo, e seu uso vem diminuindo nos últimos anos, devido a sua natureza tóxica. Entre as principais enfermidades causadas por esse metal, destacam-se: saturnismo, que consiste em distúrbios no sistema nervoso central, tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, deficiência dos músculos extensores, etc. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizado por sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreias (WILLIAMS, 2000; AYYAPPAN et al., 2005). A United State Environmental Protection Agency (USEPA) classifica o chumbo como um provável causador de câncer em humanos WILLIAMS; JAMES; ROBERT, 2000; GUPTA; GUPTA; SHARMA, 2001; MEENA et al., 2005).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução 357 de março de 2005, bem como a Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE), por meio da Portaria Nº154, de 22 de julho de 2002, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte desse metal seja de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

Esse elemento é descartado nas águas e nos corpos receptores em quantidade total de  $97 \times 10^3$  até  $180 \times 10^3$  toneladas métricas por ano. Os responsáveis pela maior quantidade desse metal são processos de manufatura de metais, os processos de deposição atmosférica e o descarte das águas domésticas residuais (ORTIZ, 2000).

Os teores de Pb encontrados em águas superficiais não contaminadas são inferiores a  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ . Esses teores são ainda considerados elevados, sendo que estudos descritos em literatura confirmam que sempre existe algum teor de Pb nos processos de dispersão do ar. Mesmo nos locais mais remotos, é observada a presença de traços de Pb (ORTIZ, 2000).

## Níquel

Elemento químico localizado no grupo 10 da tabela periódica, cujo símbolo é Ni. Possui número atômico 28 e número de massa 58,7

u.m. É um metal duro com um fraco brilho amarelado, devido em parte à existência de uma camada protetora de óxido. É o vigésimo-segundo elemento mais abundante, em peso, na crosta terrestre e encontrado na natureza como NiS, NiAsO<sub>4</sub>, NiSbO<sub>4</sub>, e em quantidades de até 5% em forma de sulfeto chamado de pirrotita (LEE, 1996; ORTIZ, 2000).

A separação do níquel é complicada pela presença de outros metais, mas, via de regra, os sulfetos são aquecidos ao ar e convertidos em óxidos, que são reduzidos ao metal com carbono, em recipiente especial de fundição. O níquel extremamente puro era obtido antigamente pelo processo Mond, que envolvia a formação e decomposição térmica de Ni(CO)<sub>4</sub> (ORTIZ, 2000).

O níquel é usado como uma das camadas base na galvanoplastia do cromo. Para que este possa ficar aderido ao ferro, a peça de ferro é, inicialmente, recoberta com cobre, em seguida, com níquel e, finalmente, com o crômio. O metal níquel é também utilizado como catalisador em reações de hidrogenação para a fabricação de margarinas, a partir de gorduras vegetais líquidas (SCHAKE et al., 1987).

O níquel forma importantes ligas com o aço, o cobre e o alumínio. Aumenta tanto a tenacidade como a resistência do aço a reagentes químicos. O níquel metálico apresenta também muitos usos próprios. Certas ligas, como a série conhecida como Nimonica (75% de Ni, com Cr, Co, Al e Ti) são muito usadas em turbinas a gás e motores a jato, sujeitos a altas temperaturas e tensões físicas; outras ligas são conhecidas como Hastelloy C e encontram emprego em materiais que necessitam resistência à corrosão. Peças revestidas com Ni apresentam também resistência à compressão, durabilidade, desejáveis valores de condutividade térmica e elétrica com brilho e aspecto favorável a sua utilização em peças decorativas. A produção de ligas de Ni é responsável pelo consumo direto de 75% do Ni total produzido, sendo que as ligas mais conhecidas são aquelas com aço, cobre e ferro fundido (ORTIZ, 2000).

O Ni é considerado de toxicidade moderada, e seus teores em águas consideradas não-poluídas encontram-se na faixa de 0,001 mg

L<sup>-1</sup> a 0,005 mg L<sup>-1</sup>. Esses valores variam conforme a composição química do solo e sedimento na área de coleta. Embora de toxicidade moderada, estudos efetuados indicaram que concentrações ao redor de 0,002 mg L<sup>-1</sup> de Ni são já suficientes para induzir mudanças em algumas espécies de algas (LANQUETTE, 1977). Em contrapartida, segundo a USEPA, em altas concentrações, pode causar câncer de pulmão, laringe e próstata, embolia pulmonar, asma, bronquite crônica, além de reações alérgicas diversas (WILLIAMS; JAMES; ROBERT, 2000; PRADHAN; SHUKLA; DORRIS, 2005; MEENA et al., 2005).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução 357 de março de 2005, bem como a Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE), por meio da Portaria N°154, de 22 de julho de 2002, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte desse metal seja de 2,0 mg L<sup>-1</sup>. Estima-se que a quantidade média de níquel residual descartada na natureza encontra-se ao redor de 33 x 10<sup>3</sup> até 194 x 10<sup>3</sup> toneladas métricas por ano. Esses teores de descarte são predominantemente resultantes de descargas de efluentes municipais, industriais de fundição, mineração e refinarias (LANQUETTE, 1977).

## Cádmio

O cádmio é um metal cinza esbranquiçado, mas mole e de ponto de fusão mais baixa do que o zinco. Está localizado no grupo 12 da tabela periódica e possui número atômico 48 e número de massa 112,4 u.m. Trata-se de elemento químico relativamente raro e, geralmente, encontrado em associação com outros elementos como oxigênio, cloro e enxofre (LEE, 1996).

Seu principal uso está no revestimento do ferro, no qual se deposita formando uma camada lisa na superfície da peça recoberta, tendendo a protegê-la de falhas ou ranhuras. É também utilizado em indústrias de eletrodeposição, na composição de diversas ligas

que evitam a corrosão, em baterias de Ni/Cd, pilhas secas, pigmentos, cerâmicas vítreas, etc. (LEE, 1996; ZHAI et al., 2004; MEENA et al., 2005).

Estima-se que cerca de  $2,1 \times 10^3$  a  $17 \times 10^3$  toneladas métricas de cádmio são descartadas por ano como agentes poluidores em córregos, rios e lagos (ORTIZ, 2000). As principais fontes de poluição antrópicas desse metal são efluentes resultantes de atividades de fundição, mineração, produção de fertilizantes, descarte incorreto de pilhas e baterias, deposição atmosférica, etc. (WILLIAMS; JAMES; ROBERT, 2000; HUAMÁN-PINO, 2005).

O cádmio está presente na água nas formas tanto de íon livre como de complexos com ligantes orgânicos e inorgânicos; as formas complexadas de  $\text{Cd}^{2+}$  adsorvidas em vários materiais são menos tóxicas do que os íons livres (DABROWSKI et al., 2004).

O  $\text{Cd}^{2+}$  é um cátion ácido, de acidez parecida com a do  $\text{Cu}^{2+}$ ; o hidróxido precipita a um pH próximo de 8. São conhecidos os cátions básicos  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$ , a espécie neutra  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  e o ânion  $\text{CdOH}^{2-}$ ; a concentração de todas as espécies é relativamente baixa, o ânion alcança uma concentração máxima em meios alcalinos de  $10 - 4,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , o que indica que o hidróxido  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  é praticamente insolúvel em bases fortes. O  $\text{Cd}^{2+}$  apresenta certa tendência para formar compostos covalentes, de modo que numerosos complexos são formados, sendo os mais importantes analiticamente  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$  e  $\text{CdI}_4^{2-}$  (BURRIEL et al., 2001).

O cádmio é um dos metais mais tóxicos para todos os sistemas vivos, conseqüentemente, sua remoção do meio ambiente tem sido considerada como de alta prioridade (GOMEZ-SALAZAR et al., 2003). O cádmio possui habilidade de se fixar intracelularmente por meio de ligações com proteínas de baixa massa molar, sendo que a sua acumulação no corpo humano ocorre, principalmente, no fígado e nos rins, acarretando sérios problemas de intoxicação (WANG; FANG; PENG, 1999).

Uma das principais fontes de exposição diária ao cádmio é a alimentação, com uma ingestão diária de  $10 - 35 \mu\text{g}$ , sendo que o

tempo de meia-vida biológico é longo nos seres humanos, de 10 – 35 anos. Os rins são o principal alvo orgânico afetado pela toxicidade desse metal. Existem evidências de que o cádmio é carcinogênico por meio da inalação de ar e/ou fumaça contaminada com o metal, todavia, não há indícios de sua carcinogenicidade pela ingestão oral (WHO, 2010).

O cádmio pode produzir sérios efeitos à saúde humana, tais como diarreias, dor de estômago e vômitos severos, problemas de reprodução, danos ao sistema imunológico, possível dano ao ADN e, segundo a USEPA, um provável carcinógeno (WILLIAMS; JAMES; ROBERT, 2000; ZHAI et al., 2004; MEENA et al., 2005).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução 357 de março de 2005, alterada pela Resolução 430/2011, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte desse metal seja de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ . Em contrapartida, a Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE), por meio da Portaria N<sup>o</sup>154, de 22 de julho de 2002, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte desse metal seja de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ .

Esse metal tem sido encontrado dissolvido nas águas superficiais e na forma de compostos insolúveis, nos sedimentos. A forma dissolvida apresenta teores extremamente baixos ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), mas, para a forma de precipitada, os teores crescem, podendo atingir níveis de até  $400 \text{ mg L}^{-1}$  em áreas extremamente contaminadas. Esse tipo de particulado tende a contaminar preferencialmente os sedimentos dos corpos receptores (ORTIZ, 2000).

## Zinco

O zinco é um metal branco-azulado, de símbolo Zn, número atômico 30 e número de massa 65,3 u.m. É 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 utilizado para revestimento de ferro a fim de evitar a corrosão, como eletrodo negativo em pilhas secas e pigmentos (AGRAWAL; SAHU; PANDEY, 2004; MEENA et al., 2005). O Zn é um dos metais pesados bastante utilizados em galvanização, seja na produção de chapas galvanizadas pelas empresas siderúrgicas, seja em galvanoplastia para acabamento e proteção anticorrosiva de peças metálicas. Este uso equivale à metade do consumo mundial do metal. De fato, as técnicas de galvanização são consideradas uma das principais indústrias geradoras de efluentes industriais contaminados com zinco. De acordo com ZHAO et al., (1999), apenas 30% a 40% de todo o metal usado no processo são efetivamente consumidos, portanto, os demais são introduzidos no meio ambiente (MOHAN; SINGH, 2002; PAULA, 2007).

O metal zinco é um nutriente essencial para o metabolismo dos animais, por participar de várias funções específicas, tendo importância estrutural e/ou funcional em mais de 300 enzimas e outras proteínas. Porém, estudos relataram que os seres vivos também apresentam fragilidade quanto à exposição excessiva a esse metal. Níveis de Zn superiores ao exigido pelo animal implicam em gastos de energia, consumo protéico e síntese de enzimas, a metalotioneína, para excreção desse metal que, além de reduzirem o desempenho do animal, provocarão distúrbios metabólicos e fisiológicos (SA et al., 2005).

O Zn, em concentrações acima de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ , confere sabor à água e certa opalescência as águas alcalinas. Sob essas condições, o Zn é considerado tóxico e, segundo a Organização Mundial de Saúde (1984), é um dos metais que mais preocupam, entre outros, pois a ingestão de altas doses de sais de Zn pode ser prejudicial à saúde humana, provocando perturbações do trato intestinal. Porém, a toxicidade do zinco para o sistema aquático é muito maior do que para os organismos de sangue quente (DELIYANNI; PELEKA; MATIS, 2007; PAREY, 1999).

Os efeitos nocivos à saúde humana estão relacionados às grandes quantidades de exposição que podem causar dor de estômago,

enjoo, vômitos, irritação na pele, febres e anemias. Segundo a USE-PA, o zinco não é classificado como causador de câncer em humanos (WILLIAMS; JAMES; ROBERT, 2000; AGRAWAL; SAHU; PANDEY, 2004; MEENA et al., 2005).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução 357, de março de 2005, bem como a Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE), por meio da Portaria N°154, de 22 de julho de 2002, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte de Zn seja de 5,0 mg L<sup>-1</sup>.

## Cobre

O cobre é o vigésimo quinto elemento mais abundante da crosta terrestre. A principal fonte desse metal é o minério calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>). Porém, é encontrado em outros minérios, como sulfetos (Cu<sub>2</sub>S e CuS), carbonato básico (CuCO<sub>3</sub>Cu(OH)<sub>2</sub> (malaquita)) e os minérios com arsênio (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>.) Mais de 7 milhões de toneladas do minério são consumidas anualmente no ocidente.

O cobre possui número atômico 29 e número de massa 63,5 u.m (LEE, 1996; ORTIZ, 2000; HUAMÁN-PINO, 2005). O Cu<sup>2+</sup> possui grande tendência para formar complexos, geralmente coloridos (verde, azul ou amarelo); forma quelatos de interesse analítico com vários reativos orgânicos, como  $\alpha$ -benzoinoxima (cuprón), dietilditiocarbamato sódico e ditioamida (BURRIEL et al., 2001).

O Cu é usado na indústria elétrica por causa da sua alta condutividade, em dutos de água, devido a sua inércia química, em ligas metálicas e na agricultura como fungicidas. (LEE, 1996; MEENA et al., 2005). Existem mais de 1.000 tipos de ligas de cobre, incluindo o latão (Cu/Zn com até 40% de Zn), e outras (55 a 65% de Cu; 10 a 18% de Ni e 17 a 27% de Zn), e o bronze fosforado (Cu com 1,25 a 10% de Sn e 0,35% de P) (ORTIZ, 2000).

Diversos compostos de cobre são importantes na agricultura. Um importante produto chamado solução de “Bordeaux” é compos-

to por hidróxido de cobre, obtido a partir de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{Ca(OH)}_2$ . Esse composto é muito utilizado para prevenção do aparecimento de fungos em plantações de batatas e de uva. O verde Paris é um inseticida feito de óxido arsenioso, acetato de cobre e ácido acético. Os carbonatos de cobre, acetatos de cobre e oxicloreto de cobre também são muito usados (SCHAKE, et al., 1987).

O cobre é essencial à vida, pois se liga a proteínas do organismo, como metaloproteínas ou enzimas no transporte de oxigênio, na oxidação do ácido ascórbico e na oxidação do grupo  $-\text{OH}$  em monossacarídeos. Embora pequenas quantidades de cobre sejam essenciais, quantidades maiores são tóxicas (LEE, 1996; ORTIZ, 2000; HUAMÁN-PINO, 2005).

As principais fontes de contaminação antropogênica para cobre são as águas residuárias municipais e os efluentes dos processos de manufatura de peças de cobre (SCHAKE et al., 1987; LEE, 1996; ORTIZ, 2000; HUAMÁN-PINO, 2005; MEENA et al., 2005).

A toxicidade desse metal está relacionada com a capacidade que o elemento possui de catalisar a formação de radicais livres. O efeito nocivo mais pronunciado do excesso de cobre é a doença de Wilson, caracterizada pela falta de coordenação motora e deterioração mental progressiva (SANTOS JÚNIOR, et al., 2002; GALARIS; EVANGELOU, 2002). O cobre também é tóxico em baixas concentrações para o meio aquático, inibindo o crescimento e o desenvolvimento natural de plantas e organismos (DABROWSKI et al., 2004).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da resolução 357 de março de 2005, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte desse metal seja de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Em contrapartida, a Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE), por meio da Portaria N°154, de 22 de julho de 2002, estabelece que a concentração máxima permitida para descarte desse metal seja de  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

## Contaminantes orgânicos hidrofóbicos (COHs)

São substâncias orgânicas, denominadas de poluentes orgânicos, divididas em duas subclasses: contaminantes orgânicos semi-voláteis (COSVs) e contaminantes orgânicos voláteis (COVs) (tabela 2.4). Elementos e substâncias consideradas hidrofóbicas têm tendência de não se combinarem com água, sendo incapazes de se dissolverem totalmente (USEPA, 2009). Embora exista uma ampla variação na estrutura química e em seus parâmetros físico-químicos, um fator característico da maioria dos COHs, é a considerável hidrofobicidade, persistência nas condições ambientais, alta bioacumulação e deletério aos orgânicos vivos (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMRODEM, 1993; VAN DER OOST; BEYER; VERMEULEN, 2003). Devido a isso, a maioria dos COHs são denominados de poluentes orgânicos persistentes (POPs).

COVs podem ser definidos como compostos orgânicos que têm pressão de vapor superior a 10 Pa em 20 °C. Os COHs surgem por meio de diversos processos industriais. Por serem bioacumulativos e resistentes à degradação química, biológica e fotolítica (da luz), afetam a saúde humana e os ecossistemas mesmo em pequenas concentrações (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMRODEM, 1993). A degradação biológica e a toxicidade são critérios básicos na determinação do perfil dos COHs que poluem o meio ambiente. Os COHs acumulam-se nos microorganismos, plantas, animais e, obviamente, no homem, ao longo dos anos e não são eliminados com o tempo. Considerando que a maior parte dos resíduos produzidos pelas indústrias é despejada em rios, então quase sempre todos acabam, cedo ou tarde, desaguando nos mares adjacentes, e, devido às correntes marítimas, as águas de todos os oceanos terminam poluindo a fauna e flora de diferentes locais. Entre os compostos orgânicos naturais presentes nos efluentes industriais (p. ex.: refino de petróleo), encontram-se HPAs, insolúveis na água, e fenóis policlorados (FPCs), relativamente solúveis na água. Há uma preocupação cres-

cente, pelas agências de proteção ambientais, com os COHs, pois são compostos altamente tóxicos que necessitam de estrito enquadramento dentro dos limites estabelecidos para descarte de efluente.

O comportamento ambiental e bioquímico dos COHs está ligado diretamente às suas propriedades físico-químicas, tais como solubilidade em água, pressão de vapor, constante de Henry, coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) e constante de partição com carbono ( $K_{oc}$ ). Cada propriedade físico-química contribui particularmente, no que se refere ao transporte, distribuição, disponibilidade, bioacumulação e toxicidade dos COHs nos compartimentos ambientais e, conseqüentemente, na biota (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMRODEM, 1993).

A volatilidade dos COHs, geralmente, diminui com o aumento da massa molecular. Dessa forma, aqueles de baixa massa molecular, além de mais voláteis, apresentam maiores pressões de vapor e constante de Henry do que os de alta massa molecular. Desse modo, os compostos de baixa massa molecular se distribuem através da atmosfera na fração gasosa enquanto os de alta massa molecular são adsorvidos ao material particulado atmosférico, e, nos ambientes aquáticos, eles estão presentes na fração aquosa (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMRODEM, 1993). Assim, a pressão de vapor e constante de Henry são as propriedades governantes no transporte e distribuição dos COHs no ambiente, sendo consideradas, por diversos autores, as responsáveis pelo fato de os mesmos se encontrarem em níveis consideráveis em regiões remotas e distantes de centros urbanos e industriais (MACDONALD; HARNER; FYFE, 2005).

Tabela 2.4. Subclasses dos COHs mais estudados

COVs			COSVs		
Nome	Sigla	Exemplos	Nome	Sigla	Exemplos
Hidrocarbonetos clorados de cadeia curta	CHCs	Metilbrometo Clorofórmio Tetraclorometano <i>cis</i> -1,3-Dicloropropano <i>trans</i> -1,3-Dicloropropano	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	HPAs	16 HPAs prioritários da USEPA
Hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos clorados	CMAHs	Clorobenzeno 1,2-Diclorobenzeno 1,3-Diclorobenzeno Hexaclorobenzeno	Bifenilas policloradas	PCBs	3,3',5-triclorobifenil 2,3,4',5-tetraclorobifenil
Hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos	MAHs	Benzeno Tolueno Etil-benzeno <i>o,m,p</i> -Xileno	Agrotóxicos de várias classes químicas		Catiônico (p. ex.: Paraquate) Básico (p. ex.: Atrazina) Ácido (p. ex.: Picloram) Não-iônico (p. ex.: Clordano)
Fenóis policlorados	FPCs	Pentaclorofenol Dibenzo- <i>p</i> -dioxinas policloradas			

A constante de partição com carbono ( $K_{oc}$ ) consiste na razão entre a concentração da substância adsorvida ao carbono orgânico e a fase aquosa, indicando o potencial do composto para se ligar ao carbono orgânico em solos e sedimentos. Os COHs com valores de  $K_{oc}$  variando de  $10^3$  a  $10^4$  apresentam um potencial moderado na adsorção ao carbono orgânico nos solos e sedimentos. Os COHs com valores de  $K_{oc}$  entre  $10^4$  a  $10^6$ , indicando maior tendência à adsorção ao carbono orgânico no ambiente. Desse modo, diferentes compartimentos ambientais podem adsorver COHs em diferentes níveis em função do conteúdo de carbono orgânico (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMRODEM, 1993).

O coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) representa a razão entre as concentrações dos COHs em octanol e água, sendo muito útil na avaliação da disponibilidade e bioacumulação dos compostos orgânicos entre a biota e sua respectiva fração aquosa (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMRODEM, 1993). Dessa forma, quanto maior o  $K_{ow}$ , mais lipossolúveis serão os COHs, sendo esse fator o governante na disponibilidade para os organismos vivos (VAN DER OOST; BEYER; VERMEULEN, 2003).

As propriedades físico-químicas influenciam fortemente no caráter hidrofóbico desses compostos, sendo este um dos fatores preponderantes na acumulação dos COHs em sedimentos de fundo dos ambientes aquáticos (BAUMARD et al., 1999). Desse modo, TAM et al. (2001) relatam que alguns ecossistemas, como mangues, que se caracterizam por alta produtividade primária, abundância detrítica, bem como os constituídos por sedimentos finos e ricos em carbono orgânico, apresentam condições favoráveis para a acumulação e posterior disponibilidade de COH (p. ex.: HPAs) para a fauna desses habitats (SCHWARZENBACH; GSCHWEND; IMRODEM, 1993).

## Toxicidade e exposição por COHs

Os COHs são caracterizados por apresentarem toxicidade aguda pequena, porém significativa, bem como ação carcinogênica, mutagênica teratogênica quando a exposição for crônica (CHEN; WHITE, 2004). Os COHs da classe dos compostos aromáticos são, geralmente, mais tóxicos e persistentes no ambiente, quando comparados aos compostos alifáticos (REDDY; QUINN, 1999).

Os COHs podem ser absorvidos por inalação, exposição oral ou térmica (CHEN; WHITE, 2004). Essas rotas agridem facilmente a saúde humana, uma vez que esses compostos contaminam o ar, água, solo e alimentos (CHEN; WHITE, 2004). Por serem altamente lipossolúveis, penetram facilmente na membrana celular e podem ser acumulados nos organismos (CHEN; WHITE, 2004). São absorvidos pelos pulmões e transportados até os brônquios. As taxas de absorção variam de acordo com o coeficiente de partição octanol-água de cada COH (VAN DER OOST; BEYER; VERMEULEN, 2003). Alguns COHs, da classe dos HPAs, BTEX e PCBs fazem parte dos compostos de maior periculosidade carcinogênica existentes, produzindo tumores em alguns organismos mesmo quando a exposição é única e a quantidade é na ordem de microgramas (WHO, 2010).

Alguns COHs, como os HPAs, aparentemente, não apresentam atividade carcinogênica, no entanto, são convertidos metabolicamente dentro de organismos, caracterizando-se mais como pró-carcinogênicos. A maior parte dos compostos carcinogênicos é eletrofílico, sendo esta característica relacionada à possibilidade de reação com um átomo de nitrogênio do DNA. Assim células com uma nova mensagem genética são formadas. Quanto aos HPAs que não se apresentam como eletrofílicos, os mesmo podem ser enzimaticamente convertidos a tal. Acredita-se que, por meio do mecanismo de epoxidação, o benzo[a]pireno seja convertido em um derivado carcinogênico potente (PINE, 1987). Diversos estudos têm apresentado provas concretas de contaminação de pessoas por HPAs, seja

por meio de ingestão de alimentos como também por exposição ocupacional, tanto em áreas urbanas como industriais (ADONIS et al., 2003). Estudos com o biomarcador 1-hidroxipireno (metabolito), como indicador da exposição de HPAs em urina de pessoas em centros urbanos, mostraram níveis considerados baixos a moderados. Entretanto, dependendo da pré-disposição genética dos indivíduos, em pouco tempo, a formação de câncer pode ser diagnosticada (WHO, 2010; JONGENEELLEN, 1994).

As evidências científicas do perigo dos COHs promovido aos organismos vivos têm sido a força diretora para a avaliação e monitoramento desses compostos nos principais compartimentos ambientais, bem como no desenvolvimento de métodos de tratamento de efluentes oriundos dos diversos processos de produção (CHEN; WHITE, 2004; VAN DER OOST; BEYER; VERMEULEN, 2003).

### Legislação ambiental aplicada aos COHs

Um dos graves problemas das atividades industriais é a grande quantidade de efluentes produzidos, requerendo um elevado investimento para o tratamento e minimização dos efeitos poluidores nos compartimentos ambientais. O reaproveitamento de matérias orgânicas do efluente industrial, além de reduzir o gasto com a matéria-prima, reduz o custo na unidade de tratamento de efluentes. Na indústria, o efluente aquoso produzido contém diversos compostos químicos (por exemplo, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos, entre outros). O impacto ambiental provocado pelo descarte da água efluente, geralmente, é avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. Os contaminantes presentes nos efluentes produzidos podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente. Após o descarte, alguns deles permanecem dissolvidos, ao passo que outros tendem a sair de solução. Acredita-se que os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles re-

lacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte do efluente aquoso.

As fontes de COVs para o ambiente são 58% dos processos industriais, 5% do consumo de solventes domésticos e 37% da queima pirolítica da frota veicular (USEPA, 2012). Enquanto que, para a maioria dos COSVs ou COVs, o setor petroquímico e o uso de combustíveis fósseis governam as fontes.

No Brasil, o enquadramento dos COHs (denominado de compostos orgânicos) é realizado, principalmente, por meio da Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, a qual estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Aliada, também existe a Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005, a qual denomina a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Em 13 de maio de 2011, a resolução 357 foi complementada pela Resolução nº 430, a qual dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Na tabela 2.2, estão sintetizadas as informações e detalhes, quanto ao enquadramento e diretrizes dos compostos orgânicos nas principais normativas brasileiras.

Tabela 2.5 – Enquadramento dos COHs no Brasil.

Substância	Resolução 357 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	Portaria 2.914 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	Resolução 430 ( $\text{mg L}^{-1}$ ) <sup>c</sup>
Acrilamida	0,5		
Alacloro	20,0	20,0	
Aldrin + Dieldrin	0,005	0,03	
Atrazina	2,0	2,0	
Benzeno	0,005	5,0	1,2
Benzidina	0,001		
Benzo(a)antraceno	0,05		
Benzo(a)pireno	0,05	0,7	
Benzo(b)fluoranteno	0,05		
Benzo(k)fluoranteno	0,05		
Carbaril	0,02		
Clordano (cis + trans)	0,04	0,2	
2-Clorofenol	0,1		
Criseno	0,05		
2,4-D	4,0	2,4	
Demeton (Demeton-O + Demeton-S)	0,1		
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05		
1,2-Dicloroetano	0,01	10,0	
1,1-Dicloroetano	0,003	30,0	1,0
2,4-Diclorofenol	0,3		
Diclorometano	0,02	20,0	
DDT (p,p'-DDT+ p,p'-DDE+ p,p'-DDD)	0,002	2,0	
Dodecacloro pentaciclodecano	0,001		
Endossulfan ( $\alpha + \beta +$ sulfato)	0,056	20,0	
Endrin	0,004	0,6	
Estireno	0,02	20,0	0,07
Etilbenzeno	90,0		0,84
Fenóis totais	3,0		0,5
Glifosato	65,0	500,0	
Gution	0,005		

<b>Substância</b> <i>(continuação)</i>	<b>Resolução 357</b> <b>(<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)<sup>a</sup></b>	<b>Portaria 2.914</b> <b>(<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)<sup>b</sup></b>	<b>Resolução 430</b> <b>(<math>\text{mg L}^{-1}</math>)<sup>c</sup></b>
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,01	0,03	
Hexaclorobenzeno	0,0065	1,0	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,05		
Lindano ( $\gamma$ -HCH)	0,02	2,0	
Malation	0,1		
Metolacloro	10,0	10,0	
Metoxicloro	0,03	20,0	
Paration	0,04		
PCBs – Bifenilas policloradas	0,001		
Pentaclorofenol	0,009	9,0	
Simazina	2,0	2,0	
2,4,5-T	2,0		
Tetracloretode carbono	0,002	2,0	1,0
Tetracloroeteno	0,01	40,0	
Tolueno	2,0		1,2
Toxafeno	0,01		
2,4,5-TP	10,0		
Tributilestanho	0,063		
Triclorobenzeno (1,2,3-TCB + 1,2,4-TCB)	0,02	20,0	
Tricloroeteno	0,03	70,0	1,0
2,4,6-Triclorofenol	0,01		
Trifluralina	0,2	20,0	
Xileno	300,0		1,6

**(a)** Resolução CONAMA 357, alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011 (CAPÍTULO III – Das condições e padrões de qualidade das águas, Seção II – Das águas doces, Art. 14. As águas doces de classe 1 observarão as seguintes condições e padrões (CLASSE 1 – ÁGUAS DOCES)). **(b)** Portaria 2.914, de 12 de dezembro de 2011, alterada pela Resolução 410/2009 e pela 430/2011. **(c)** Resolução 430 (Seção II – Das condições e padrões de lançamento de efluentes, Art. 16. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis).



## ADSORVENTES LIGNOCELULÓSICOS

Diego de Quadros Melo  
Vicente de Oliveira Sousa Neto  
Ronaldo Ferreira do Nascimento

### Abordagem geral

O processo de adsorção tem sido comprovado como uma das melhores tecnologias de tratamento de água em todo o mundo, e, sem dúvida, o carvão ativado é considerado o adsorvente universal para a remoção de diversos tipos de poluentes. Entretanto, o uso generalizado de carvão ativado comercial, às vezes, é restrito devido a seus custos mais elevados. Diversas alternativas têm sido propostas para o desenvolvimento de adsorventes de menores custos, empregando materiais alternativos que possam ser tão eficazes como o carvão ativado. Uma classe de adsorventes de baixo custo que tem despertado atenção dos pesquisadores são os chamados materiais lignocelulósicos. Esses materiais são atraentes não só pelo baixo custo, mas também devido a sua grande disponibilidade. Uma contribuição adicional ao uso desses materiais como adsorventes está relacionada à eliminação de resíduos agrícolas, contri-

buindo para a proteção ambiental e agregando, de certa forma, valor econômico ao resíduo.

Os materiais lignocelulósicos utilizados na adsorção, muitas vezes, são denominados de bioadsorventes. Eles podem ser derivados de biomassa microbiana, algas marinhas ou qualquer resíduo de origem vegetal como folhas, caule, semente, casca de frutos, raízes, etc. Exemplos são os casos do uso de resíduos agrícolas como sabugo de milho (SHEN; DUVNJAK, 2005), casca de coco (SOUSA et al., 2007; SOUSA et al., 2009; SOUSA et al., 2010; SOUSA et al., 2011), bagaço de caju (MOREIRA et al., 2009), bagaço de laranja (ALMEIDA, 2005), turfa (GUPTA et al. 2009), serragem (YASEMIN; ZEKI, 2007), entre outros.

## **A estrutura dos materiais lignocelulósicos**

Os materiais lignocelulósicos, aqui chamados particularmente de fibras, são constituídos por macro e microcomponentes. Basicamente, os macrocomponentes são celulose, lignina e hemicelulose que representam, respectivamente, 40–60%, 10–25% e 20–40% de peso da biomassa. Os constituintes menores incluem compostos orgânicos também chamados de extraíveis (ésteres, álcoois, esteróides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, principalmente (YANG et al., 2007). As proporções entre os constituintes dependem do material. Condições climáticas, idade e processo de degradação influenciam na estrutura e na composição química das fibras (TSOUMIS, 1991; BRUM, 2007). Falaremos do macrocomponentes, celulose, hemicelulose e lignina, que possuem, em suas estruturas, grupos funcionais abundantes, responsáveis pela interação com o poluente.

### **Celulose**

A celulose é o material orgânico mais abundante na terra, responsável pela formação da estrutura permanente da parede celular

das plantas. A unidade repetitiva da celulose é composta por duas moléculas de glicose eterificadas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, a celobiose. Esta contém grupos hidroxilas que estabelecem interações do tipo ligações de hidrogênio intra e intermolecular. Devido a essas ligações de hidrogênio, há uma forte tendência de a celulose formar cristais que a tornam completamente insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA et al., 2009). Na figura 3.1, apresenta-se a formação da molécula de celulose via eliminação de água.

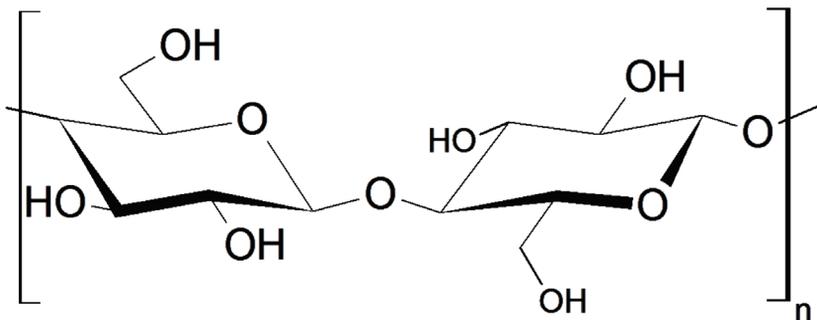


Figura 3.1 – Estrutura do polímero da celulose.  
Fonte: Sousa Neto et al. (2012).

## Hemicelulose

Depois da celulose, a hemicelulose (figura 3.2) constitui a segunda classe mais abundante de polissacarídeos encontrada na natureza (REN; PENG; SUN, 2008; BARRETO, 2009). A hemicelulose, diferentemente da celulose, é formada por cadeias moleculares curtas e bastante ramificadas, dando origem somente a arranjos amorfos e, portanto, menos resistentes ao ataque de reagentes químicos (BRUM, 2007). As hemiceluloses são polissacarídeos formados por diferentes unidades de açúcares pertencentes aos grupos das pentoses, hexoses, ácidos hexourônicos e deoxiexoses. Portanto, o termo hemicelulose não designa um composto químico, mas sim

uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo cada componente propriedades peculiares. O teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses de madeira variam com a espécie e, provavelmente, também de fibra para fibra.

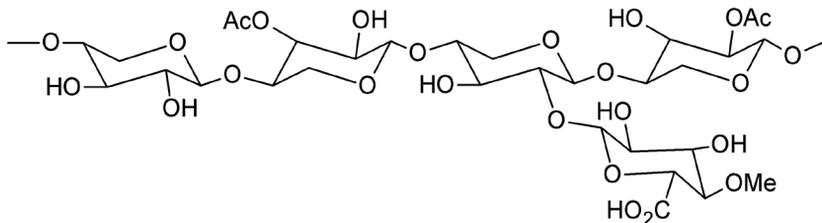


Figura 3.2 – Estrutura proposta para a hemicelulose com parte de seus grupos de açúcares.

Fonte: Sousa Neto et al. (2012).

## Lignina

A lignina está associada com a celulose e a hemicelulose na composição de materiais lignocelulósicos, atuando como o cimento das plantas, fornecendo rigidez e dureza. As ligninas são substâncias de estruturas complexas, macromoléculas tridimensionais fenilpropanóicas formadas pela polimerização dos alcoóis p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (BRUM, 2007; SILVA et al., 2009). A proporção desses três compostos resulta em diferentes tipos de ligninas, por isso sua estrutura pode ser considerada bastante heterogênea. A figura 3.3 ilustra apenas as principais ligações dominantes na formação da lignina, que são do tipo  $\beta$ -O-4 (maior do que 50%), e do tipo  $\beta$ -1 (HU et al. 2011). Existe uma grande dificuldade na elucidação química da estrutura da lignina devido ao fato de não haver um método bem estabelecido para isolar a lignina em sua forma nativa (SILVA et al., 2009).

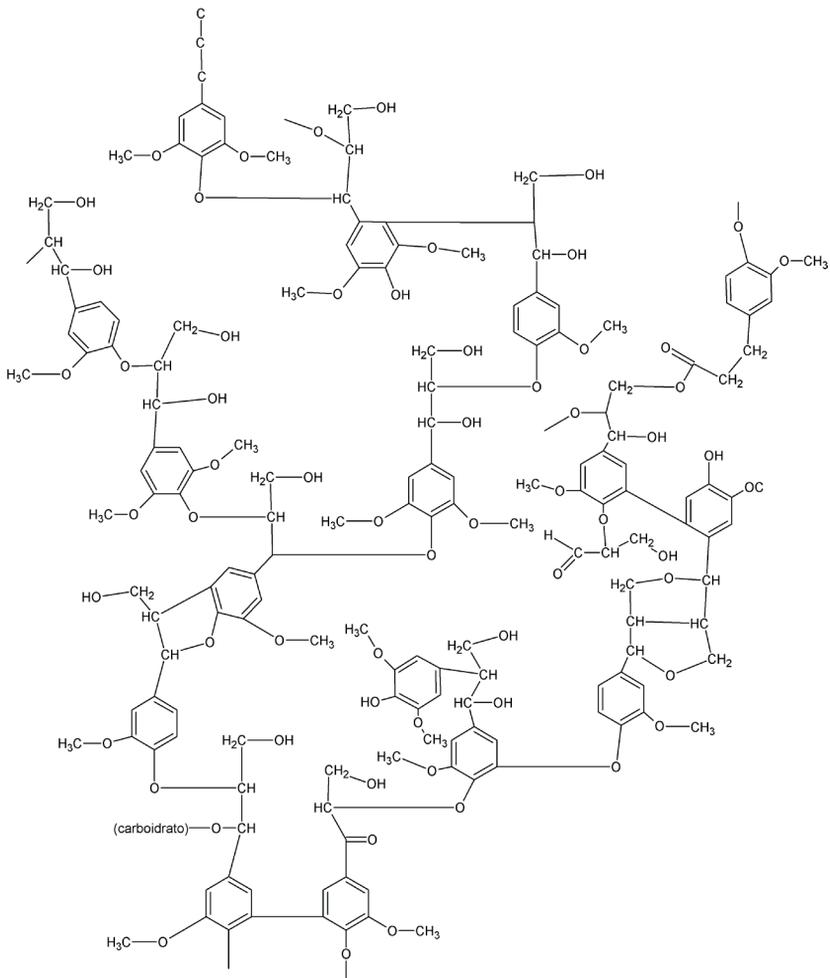


Figura 3.3 – Principais ligações presentes na macromolécula de lignina.  
 Fonte: (FENDEL; WEGENER, 1991).

## Bioadsorventes

Os bioadsorventes podem ser utilizados para a remoção de diversos poluentes. Por exemplo, vários são os processos disponíveis

para o tratamento de efluentes que contêm íons de metais tóxicos, destacando-se a precipitação química, a evaporação, a troca iônica, as tecnologias com membranas e os processos de adsorção (Regel-Rosocka, 2010; Agrawal; Sahu, 2009; Huang et al., 2008; Nagarale, 2006; Ulbricht, 2006). A precipitação química é a mais utilizada, porém gera grande quantidade de lodo, classificado como resíduo perigoso, de acordo com a NBR 10.004, da ABNT (BERNARDES; NÍQUEL; SCHIANETZ, 2000; PACHECO, 2002). Além disso, a maioria dos processos convencionais não atende adequadamente à remoção de íons metálicos presentes em baixas concentrações, mas que ainda são prejudiciais ao meio e aos seres vivos. Com isso, tem-se buscado processos que possam ser utilizados como tratamento terciário ou de polimento e que sejam eficientes na remoção dos íons metálicos até níveis aceitáveis. A bioadsorção tem-se apresentado como alternativa viável a essa condição.

As propriedades de bioadsorção em diferentes espécies metálicas individuais vêm sendo largamente estudadas. No entanto, a maioria dos efluentes industriais contém uma mistura dessas espécies, que, no processo de adsorção, competem entre si pelos sítios de ligação do material adsorvente. O conhecimento dos mecanismos envolvidos no processo de bioadsorção de íons metálicos pode levar ao desenvolvimento de estratégias de aplicação mais efetivas dos materiais bioadsorventes, como procedimentos de pré-tratamento simples de bioadsorventes e ativação de biomateriais (KRATOCHVIL; VOLESKY, 1998).

No Brasil, em particular, a grande diversidade e abundância de biomassa, como algas marinhas e resíduos agrícolas, torna o processo de bioadsorção bastante promissor, principalmente devido à alta afinidade desse material com íons metálicos, além do potencial de aplicação de vários ciclos de adsorção/dessorção, permitindo a recuperação seletiva dos íons metálicos quando do uso de efluentes específicos. Abaixo, comentaremos sobre os três principais bioadsorventes que merecem destaque no cenário nacional, pela sua produção e pela quantidade de rejeitos gerados.

## Cana-de-açúcar

Cana-de-açúcar (*Saccharum hybridas*) é uma gramínea de grande porte e produz colmos suculentos devido ao armazenamento de sacarose. Originária da Índia, atualmente, é explorada em quase todo o país, que apresenta 5,4 milhões de hectares cultivados, sendo considerado o maior produtor mundial e o país com maior potencial de expansão em área plantada. No Brasil, resíduos gerados permanecem no solo e ainda não são explorados de maneira eficaz. Para se ter uma ideia, após a colheita da cana, cerca de 6 t ha<sup>-1</sup> a 22,8 t ha<sup>-1</sup> de palhada permanecem no solo. A quantidade de resíduos pode chegar a 1/5 do peso total da cana, ocasionando dificuldades para as operações de pós-colheita. Estima-se que, além da quantidade de bagaço processado e utilizado para alimentar caldeiras, haja um excedente de bagaço de cana-de-açúcar correspondente a 8% nas destilarias anexas e 12% nas autônomas, que poderia ter outros destinos, inclusive ser empregado de forma a melhorar a qualidade do meio ambiente (BRANDÃO, 2006).

Os resíduos gerados pelo corte da cana, principalmente o bagaço, despertou grande interesse por parte dos pesquisadores atuantes na área de adsorção. Muitos trabalhos foram desenvolvidos, utilizando o bagaço de cana bruto ou modificado como adsorvente (GURGEL; GIL, 2009; TAHIR et al., 2012; PETERNELE; WINKLER-HECHENLEITNER; PINEDA, 1999).

## Coco nucíferas

O coqueiro “cocos nucifera” é uma palmeira do gênero “cocos” bastante conhecida na paisagem nordestina. Sua proveniência é incerta, porém botânicos creem que o coqueiro seja natural da América e daí espalhado pelo mundo, devido à facilidade de as sementes serem levadas pelas correntes marinhas (SENHORAS, 2003). Existem várias espécies de coqueiro cultivadas no Brasil, podendo-se dis-

tinguir as espécies altas, mais comuns, que chegam a atingir 40 metros de altura, e o coqueiro-anão, uma espécie de frutificação precoce e crescimento lento (SENHORAS, 2003). O coqueiro é uma planta tropical, de baixas altitudes. Requer, portanto, clima quente, grande intensidade solar, solo leve, permeável e silicoso com bastante cálcio e fósforo (SENHORAS, 2003; FERREIRA NETO, et al., 2002).

O fruto do coqueiro, o coco, é constituído por três partes (SENHORAS, 2003):

1. o exocarpo, parte externa e lisa do fruto;
2. o mesocarpo, parte fibrosa e espessa;
3. o endocarpo casca duríssima e lenhosa.

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de coco verde, e a região Nordeste destaca-se pela produção e consumo, sendo responsável por 75% da produção nacional (FERREIRA NETO et al., 2002). O agronegócio desse produto no Brasil destaca-se, principalmente, pelo consumo do líquido do fruto in natura (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002), porém são conhecidas mais de 360 modalidades de aproveitamento industrial (FERREIRA NETO et al., 2002). Entretanto, o agro-resíduo do fruto imaturo do coco verde tem como um de seus principais problemas ambientais a geração de resíduos sólidos. Estima-se que cerca de 2 milhões de toneladas anuais de cascas são geradas em decorrência do consumo de água de coco verde no Brasil (AGÊNCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA, 2009)

Atualmente, têm sido realizados esforços para encontrar novas aplicações economicamente viáveis para as cascas de coco verde. Nesse contexto, sua utilização como adsorvente para tratar efluentes contaminados é um campo de atuação viável, devido à abundância e o baixo custo desse material (SOUSA NETO et al., 2012; GURGEL et al., 2009; DEMIRBAS, 2008; GUO; ZHANG;

SHAN, 2008; PINO et al., 2006; KADIRVELU; NAMASIVAYAM, 2003; BABEL; KURNIAWAN, 2004). A composição química da casca de coco depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, tais como solo, época do ano e quantidade de chuvas. O alto teor de lignina (35–45%) e celulose (23–43%) confere a esse material um forte potencial de uso como bioadsorvente (CARRIJO; LIZ; MAKISHIMA, 2002; LACERDA et al., 2006).

### 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, 1999). A exploração da cultura do caju é considerada uma das principais atividades agroindustriais do Nordeste do Brasil. Como o principal produto explorado, tem-se a amêndoa da castanha de caju, 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, 2007, LUZ et al., 2008). Outra alternativa para a exploração econômica do caju (figura 3.4a) é a industrialização do seu pseudofruto ou pedúnculo (figura 3.4b), 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, 2007).

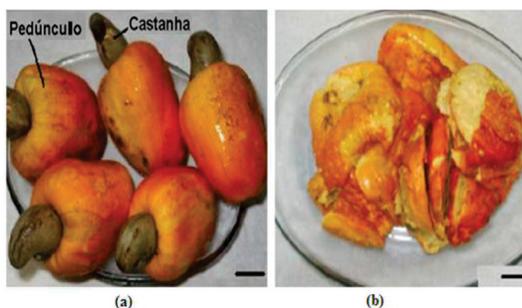


Figura 3.4 – Amostras de caju. (a) O fruto do caju (castanha) e o pseudofruto ou pedúnculo; (b) Bagaço de caju resultante da extração do suco.

Segundo Araújo; Silva (1995) e Vasconcelos; Neiva; Pimentel (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, ao beneficiamento da castanha e, em menor escala, ao aproveitamento do pedúnculo. Mesmo considerando o aproveitamento do pedúnculo sob a forma de sucos, doces, geleias, 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, 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 ta-

manho, da duração da colheita e de variações ambientais regionais, entre outros fatores. Segundo (LIMA; GARCÍA; LIMA, 1993) a composição do pedúnculo de caju é muito complexa (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 –Principais componentes do pedúnculo fresco.

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

Fonte: Moreira (2008).

MOREIRA et al. (2009) apresentaram a composição química do subproduto do pseudofruto do caju desidratado (tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Composição química, expressa como percentagem, da matéria seca do subproduto do pseudofruto do caju (*Anacardium occidentale* L.) desidratado.

<b>Composição</b>	<b>(%)</b>
<b>Matéria Seca</b>	86,0
<b>Proteína Bruta</b>	18,2
<b>Hemicelulose</b>	15,6
<b>Celulose</b>	21,0
<b>Lignina</b>	35,5

Fonte: Moreita (2008).

## **Modificações químicas aplicadas a materiais lignocelulósicos**

Nos últimos anos, tem-se verificado uma maior preocupação e interesse com as questões ambientais. Isso tem motivado o desenvolvimento de materiais de baixo custo, grande disponibilidade e com boa capacidade de adsorção. Nesse ponto específico, a modificação de adsorventes tem sido empregada, em alguns casos com grande sucesso, com finalidade de se aumentar a capacidade de adsorção desses materiais (MELO, D. Q. et al., 2016). Entretanto, outra questão igualmente importante deve ser discutida. Tal questão está associada ao impacto ambiental causado durante o processo de modificação do adsorvente. O bom senso tem revelado que o impacto causado pela modificação deve ser menor do que o impacto causado pelos poluentes que se deseja remover. O desafio não é apenas potencializar a capacidade de remoção do adsorvente, mas também encontrar uma modificação mais limpa que justifique sua escolha. Nos materiais lignocelulósicos, é possível introduzir grupos funcionais nas chamadas hidroxilas de acesso (hidroxilas disponíveis para reagir). Contudo, geralmente antes de uma modificação química, as fibras passam por pré-tratamentos físicos e/ou químicos.

### **Pré-tratamentos**

O objetivo do pré-tratamento é alterar a estrutura da biomassa lignocelulósica e, conseqüentemente, tornar os grupos OH da celulose mais acessíveis, além de remover lignina e hemicelulose, aumentando a porosidade e a área superficial do material (CANILHA et al., 2011; MOSIER et al., 2005).

#### *Pré-tratamento físico*

O pré-tratamento físico consiste em fragmentar a biomassa lignocelulósica pela combinação de pulverização, trituração e moa-

gem. Os processos mecânicos, como a moagem, reduzem o tamanho e a cristalinidade da fibra celulósica e causam a quebra de ligações de longas cadeias moleculares. O tamanho da fibra celulósica após a pulverização é, geralmente, 10–30 mm e, depois de triturado ou moído, 0,2–2 mm (KUMAR et al., 2009).

### Pré-tratamento químico

Esse pré-tratamento utiliza ácidos e bases para remover lignina e hemicelulose da biomassa, deixando grupos hidroxilas da celulose mais acessíveis a modificações.

### Pré-tratamento ácido

Para o processo ácido, o pré-tratamento pode ser a partir de ácidos diluídos ou concentrados. A presença de prótons no meio ácido causa a formação de íons carbônio intermediário de diferentes tipos com alta afinidade para qualquer agente nucleofílico (BOTARO, 1996). A protonação de hidroxilas ou grupos éter no átomo carbono benzílico ( $\alpha$ -C) gera sistemas carbônio-oxiônio (Figura 3.5). Estes sistemas são envolvidos nas reações de fragmentação ou condensação de lignina, dependendo do tipo de nucleofílico ativo (BOTARO, 1996).

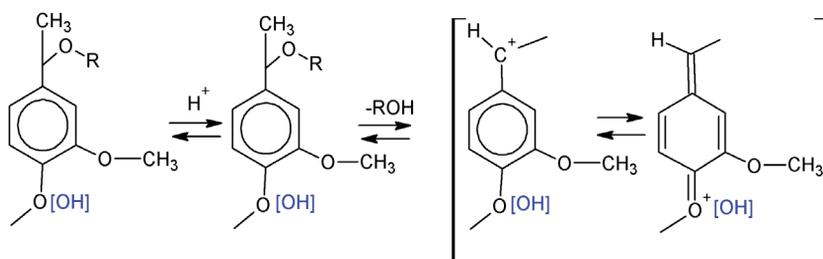
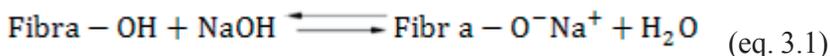


Figura 3.5 – Conversão de grupos  $\alpha$ -éter para íons carbônio e oxônio, respectivamente. Fonte: Adaptado Botaro (1996).

### *Pré-tratamento alcalino*

Assim como no tratamento utilizando ácidos, o objetivo do tratamento alcalino é modificar ou introduzir grupos na superfície das fibras, que possam atuar como agentes de acoplamento. O tratamento alcalino proporciona aumento da rugosidade, exposição superficial da fibra, e remoção parcial dos materiais que atuam como cimentos na fibra (lignina, pectina e hemicelulose) (BARRETO, 2009). Esse tipo de tratamento aumenta a capacidade de adsorção de íons metálicos por esses materiais. Isso porque, com o tratamento alcalino, aumenta a área superficial das fibras, tornando os grupos hidroxila da celulose mais facilmente acessíveis, ocasionando maior capacidade de adsorção de metais pelas fibras tratadas do que no estado natural. É importante mencionar que a concentração alcalina a ser usada deverá respeitar os teores de lignina presentes em cada fibra. Assim, considerando que os grupos  $-OH$  presentes nas fibras, correspondem, majoritariamente, às hidroxilas alcoólicas, ou seja, ácidos fracos, pode-se propor que a interação seja similar à representada na equação 3.1.



Estudos realizados por Moreira (2008) e Sousa (2007), utilizando adsorventes bagaço do pedúnculo do caju e bagaço de coco, respectivamente, para adsorção de íons metálicos tóxicos ( $Pb^{2+}$ ;  $Cu^{2+}$ ;  $Ni^{2+}$ ;  $Cd^{2+}$ ) em meio aquoso, avaliaram o efeito de diversos pré-tratamentos. Os adsorventes passaram por diversos pré-tratamentos com soluções ácidas ( $HCl$  0,1–1,0 mol  $L^{-1}$ ;  $HNO_3$  0,1–1,0 mol  $L^{-1}$  e  $H_3PO_4$  0,1–1,0 mol  $L^{-1}$ ) e soluções alcalinas ( $NaOH$  0,1–1,0 mol  $L^{-1}$ ) por 3, 6 e 24h à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que os valores de capacidade de adsorção do material submetido ao tratamento com  $NaOH$  0,1 mol  $L^{-1}$  foram, em geral, mais efi-

cazes do que dos outros pré-tratamentos. Também foi observado que os tempos de contato (3, 6 e 24h) não influenciaram na capacidade de adsorção. Assim, observou-se que o material tratado com solução alcalina obteve um desempenho bem superior ao material natural.

### Tipos de modificação

As reações de modificação de um bioadsorvente frequentemente empregam reações de polimerização (NOELINE; MANOHAR; ANIRUDHAN), funcionalização com grupos carboxílicos, aminas, amidas (SOUSA NETO et al., 2011; SHIBI; ANIRUDHAN, 2005) entre outros. GUSMÃO et al. (2013) estudaram o efeito da funcionalização do bagaço de cana com EDTA anidro em meio aquoso com a finalidade de remover os corantes azul de metileno e violeta genciana. A síntese do adsorvente modificado está ilustrada na figura 3.6.

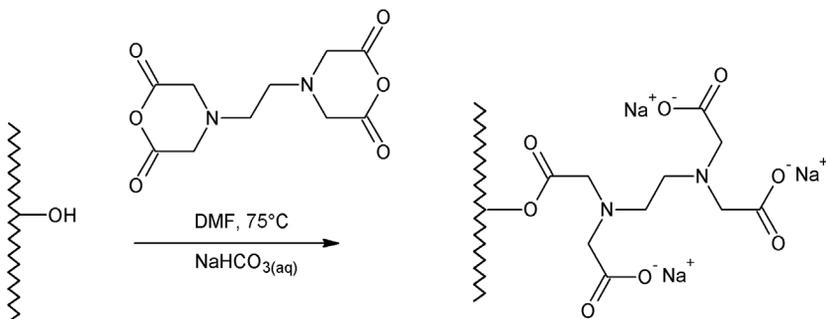


Figura 3.6 – Funcionalização do bagaço de cana com EDTA anidro para remoção dos corantes azul de metileno e violeta genciana.

Fonte: Adaptado Gusmão et al. (2013).

De acordo com os autores, a síntese proposta atende aos requisitos: baixo custo de produção e baixo impacto ambiental. Quanto ao aspecto econômico, essa estimativa deve-se ao valor atual do bagaço de cana, que custa US\$ 0,015/kg e do EDTA anidro no merca-

do brasileiro, que custa U\$ 12,64/kg. Esses valores são compatíveis com o conceito de produção de um adsorvente de baixo custo (GUSMÃO et al., 2013). Do ponto de vista ambiental, o solvente utilizado na modificação do bagaço com EDTA é o N, N-dimetilformamida (DMF), um solvente orgânico comum com várias aplicações industriais. Além disso, DMF tem um baixo custo e boa estabilidade química, o que lhe permite ser recuperado e reutilizado.

Sousa Neto et al. (2012) estudou diversas modificações químicas, empregando como adsorvente o bagaço de coco. Em seus estudos, utilizou o bagaço de coco (BC) natural, e este foi submetido a um pré-tratamento alcalino e, posteriormente, modificado da seguinte maneira: bagaço de coco /formaldeído polimerizado (BCFP); bagaço de coco/liquido iônico (BC/LI); bagaço de coco modificado com ácido cítrico (BCAC), tartárico (BCAT) e tânico (BCATânico). Sousa Neto et al. (2012) apresentaram, em seus estudos, os possíveis mecanismos de ligação entre os modificadores (ácidos) e os grupos hidroxilas presentes na celulose. Uma representação esquemática dessas reações é mostrada nas figuras 3.7, 3.8 e 3.9. É importante mencionar que a modificação insere grupos, que, quando ionizados, são capazes de estabelecer interações eletrostáticas com cátions metálicos, como os íons  $\text{Cu}^{2+}$ . (SOUSA, 2007; SOUSA NETO et al., 2012).

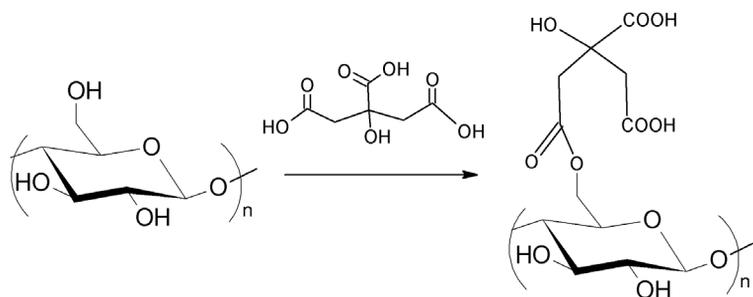


Figura 3.7 – Representação esquemática do(s) grupo(s) carboxilato introduzido(s) na superfície da celulose presente na casca do coco por meio do tratamento com ácido cítrico

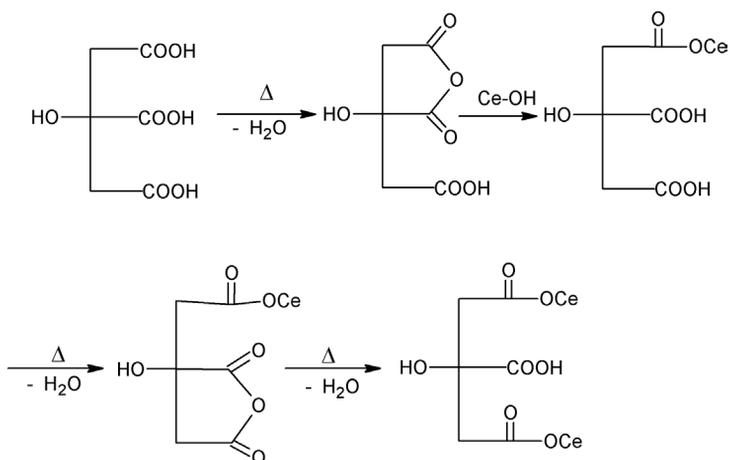


Figura 3.8 – Representação esquemática da desidratação térmica do ácido cítrico e posterior esterificação da celulose

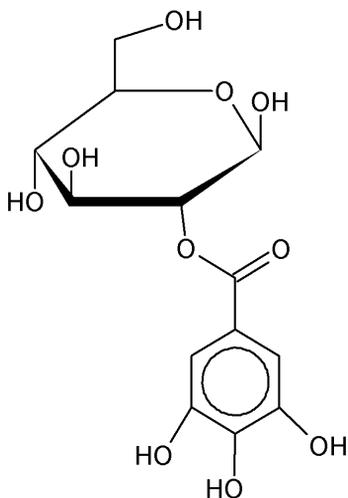


Figura 3.9 – Estrutura provável para reação ácido tânico com material celulósico. Composto de uma molécula de glicose e um grupo gálio.  
Fonte: Higazy et al. (2010).

## **Aplicação de técnicas analíticas para caracterização de superfície de adsorvente**

A adsorção é um fenômeno essencialmente de superfície. Sendo assim, é de fundamental importância a caracterização dessa superfície para que se possa compreender de que maneira ocorre o fenômeno de adsorção. Várias são as técnicas utilizadas para a caracterização, entre elas, podemos citar: espectroscopia no infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raio-x, fluorescência, potencial de carga zero (pzc), área superficial (BET). Comentaremos a seguir algumas delas.

### **Espectroscopia no infravermelho**

Essa técnica consiste em 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, dá origem a bandas (espectros) que ocorrem mais ou menos na mesma frequência (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979). Os grupos funcionais observados no material são os principais responsáveis pela adsorção dos íons metálicos em solução. Assim, com o objetivo de confirmar a modificação, são observadas alterações no espectro original. Com a modificação, podem vir a ocorrer deslocamentos de bandas, aumento ou desaparecimento/diminuição da intensidade da banda.

Sousa Neto et al. (2012), trabalhando com bagaço de coco bruto (BC) e modificado com os ácidos cítrico (BCAC), tartárico (BCAT) e tânico (BCAT), além do bagaço de coco /formaldeído polimerizado (BCFP), comparou os espectros de infravermelho das amostras modificadas com a amostra não modificada, bagaço de coco bruto. Discutiremos, a seguir, o espectro de infravermelho para cada tipo de modificação. Em seguida, discutiremos espectros de infravermelho dos materiais adsorventes com o metal  $\text{Cu}^{2+}$  adsorvido. A interação

dos ácidos utilizados, figura 3.10, com o bagaço de coco, foram confirmadas por análises de absorção na região do infravermelho.

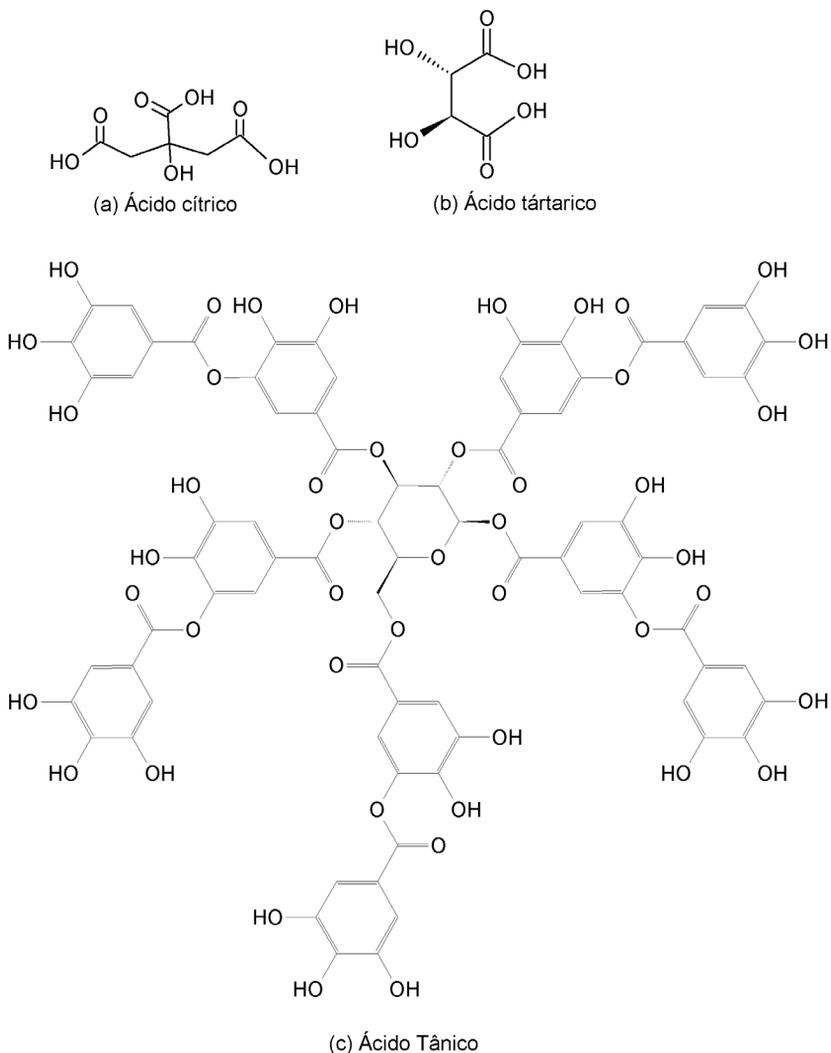


Figura 3.10 – Estruturas dos agentes funcionalizantes empregados nas modificações ácidas.

Fonte: Adaptado de Sousa Neto et al. (2012).

O espectro de FT-IR da casca de coco (BC) e da casca de coco modificada (BCFP), conforme visto na figura 3.11, mostra diversos picos de absorção que indicam a presença de diferentes tipos de grupos funcionais nos adsorventes. Os picos 3409, 2925, 1623, 1380, 1054 e 896  $\text{cm}^{-1}$  estão associados com a celulose. As bandas (larga e forte), cobrindo a faixa de 3000–3700  $\text{cm}^{-1}$ , indicam a presença de grupos  $-\text{OH}$  e  $-\text{NH}$ , enquanto, com os picos 1054 e 1164  $\text{cm}^{-1}$ , são atribuídos à vibração do grupo C-O e do grupo C-N.

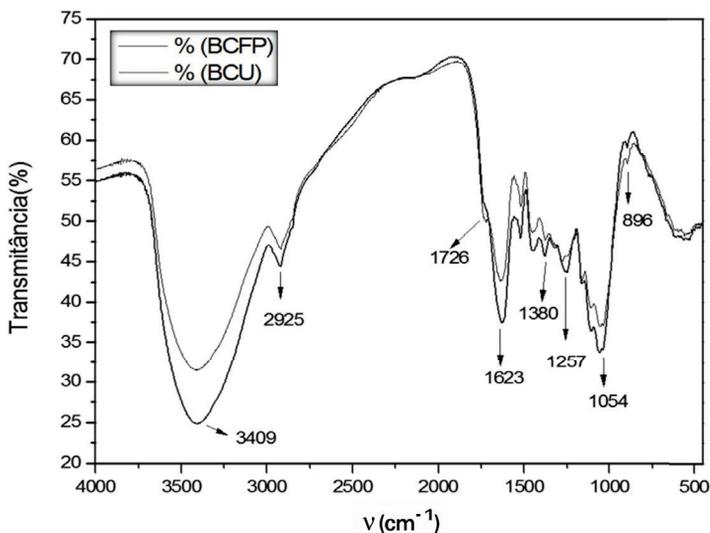


Figura 3.11 – Espectros infravermelhos dos adsorventes: bagaço de coco (BC) e bagaço de coco modificado BCFP. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

Os espectros na região do infravermelho das amostras de bagaço de coco alcalinizada (BCAlc) e bruta (BC) são mostrados na figura 3.12. Os valores de transmitância em 3390, 2922, 1514, 1435, 1377, 1247, 1049, e 898  $\text{cm}^{-1}$  visto em BC estão em concordância com os resultados da literatura para materiais lignocelulosícos (SUN et al., 2004). A banda forte em 3427  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento de grupos hidroxila (álcool / fenol). A absorção em 2934  $\text{cm}^{-1}$

decorre de estiramento C-H. As absorbâncias em 1607, 1511, 1427, e 1323  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às vibrações do esqueleto aromático, e o estiramento da ligação C-O no anel presente na lignina.

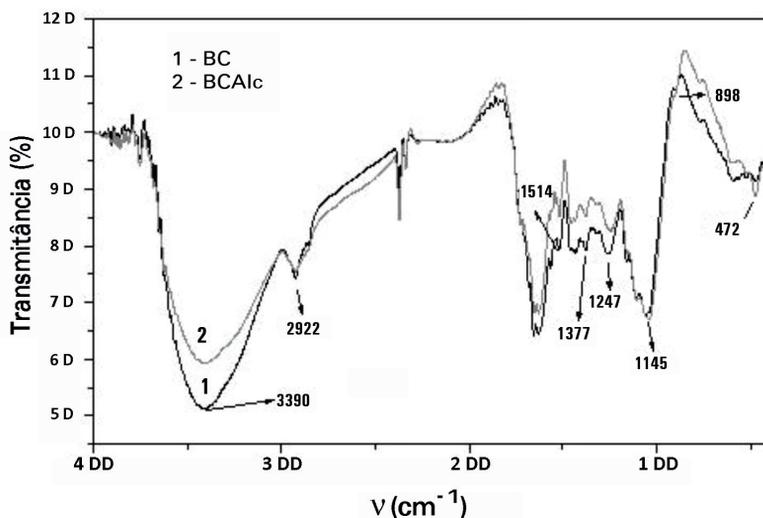


Figura 3.12 – Espectros infravermelhos de bagaço de coco bruto (1) e bagaço de coco tratado com solução alcalina (2). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

As bandas em 1377 e 1247  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas, respectivamente, à absorção por C-H e C-O, devido ao estiramento do grupo acetil nas hemiceluloses. A banda forte em 1049  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C-O em celulose, hemicelulose e lignina ou estiramento C-O-C em celulose e hemicelulose. O pequeno “ombro” em 898  $\text{cm}^{-1}$  é originado a partir das ligações  $\beta$ -glicosídicas entre as unidades de açúcar na hemicelulose e celulose.

A figura 3.13 mostra os espectros de infravermelho das amostras modificadas com ácidos. Dos espectros, percebe-se que a intensidade das bandas sofreu reduções acentuadas. Isso pode ser atribuído aos diferentes níveis de remoção de materiais presentes na casca do coco, tais como materiais lignocelulósicos e pigmentos solúveis (no meio ácido), decorrente dos diferentes tratamentos químicos. É possível perceber que

a modificação que causou maior diminuição na intensidade das bandas foram o ácido cítrico, seguido do ácido tartárico e ácido tânico, respectivamente. Na mesma figura, são indicados os principais números de onda que caracterizam os materiais lignocelulósicos já discutidos anteriormente.

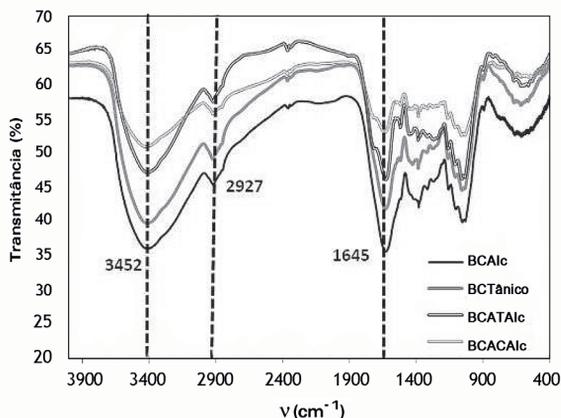


Figura 3.13 – Espectros infravermelhos das amostras modificadas comparadas, quanto à intensidade das bandas, com a amostra BCalc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

Nas figuras 3.14 e 3.15, é mostrado o surgimento de uma banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$  e  $1733\text{ cm}^{-1}$  nas modificações com ácido tartárico e ácido cítrico, respectivamente. Os ácidos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ) possuem o grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), que apresenta banda de absorção característica na região entre  $1100$  e  $1800\text{ cm}^{-1}$ . Mais especificamente, a carbonila pertencente a um grupo  $\text{COOH}$ , não ionizado, apresenta banda de absorção na região de  $1700$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$ , de acordo com os estudos de Kapoor e Viraraghavan (1998) e Drake et al. (1996). Como mostram as figuras 3.11 e 3.12, grupos carbonila não são observados na celulose sem tratamento ( $1733\text{ cm}^{-1}$ ). De fato, após a reação com o ácido tartárico e o ácido cítrico, essa banda aparece nos espectros da casca de coco modificada, indicando a incorporação dos ácidos tartárico e cítrico, ou de seus ésteres. Marshal et al. (1999) citam que o tratamento com ácido cítrico, seguido do aquecimento do sistema, leva à formação de produtos de condensação tal como o anidrido de ácido cítrico.

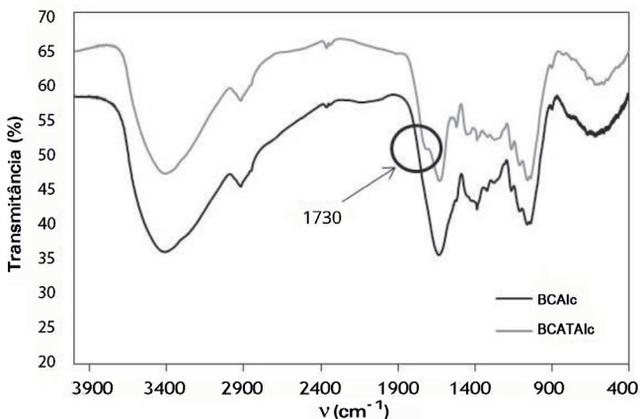


Figura 3.14 – Espectros infravermelhos das amostras modificadas BCATAlc, comparadas, quanto à intensidade das bandas, com a amostra BCAlc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

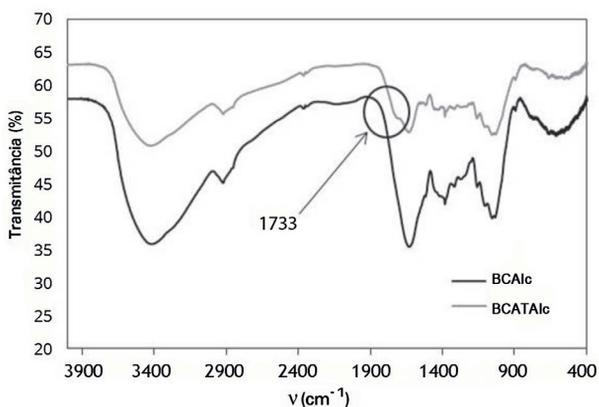


Figura 3.15 – Espectros infravermelhos das amostras modificadas BCACAlc comparadas, quanto à intensidade das bandas, com a amostra BCAlc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

O anidrido, uma vez formado, reage com os grupos hidroxila da matriz celulósica e introduz grupos carboxilato no material, o que permite a adsorção de cátions.

Na figura 3.16, é mostrado o espectro infravermelho da amostra tratada com ácido tânico e a amostra submetida ao tratamento alcalino. É possível perceber uma menor intensidade dos picos, embora numa escala bem menor do que as amostras citadas anteriormente. Esse decréscimo pode ser atribuído à própria estrutura do ácido tânico que deriva do ácido gálico, um ácido polifenólico. Disto é possível que a remoção de componentes lignocelulósicos tenha sido compensada pela introdução de uma cadeia polifenólica como a do ácido tânico. Outro aspecto que é possível verificar no infravermelho é a completa ausência do pico em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$ , característico de ácido carboxílico. O ácido tânico é derivado do ácido gálico, que é monocarboxílico, e o resultado sugere que houve uma esterificação da carbonila. Esse resultado está de acordo com os trabalhos de Higazy et al. (2010), que sugere a formação da estrutura mostrada na figura 3.9 no processo de obtenção de embalagens antimicrobianas a base de juta tratada com ácido tânico.

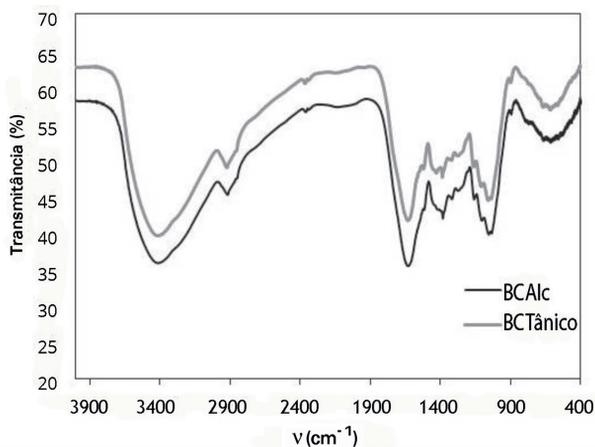


Figura 3.16 – Infravermelho da amostra modificada BCTânico comparada, quanto à intensidade das bandas, com a amostra BCalc. Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

Veremos agora os espectros infravermelhos das amostras BCATAlc, BCACAlc e BCTânico após adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$ .

Nas figuras 3.17, 3.18 e 3.19, são mostrados os espectros infravermelhos das amostras BCATAlc, BCACAlc e BCTânico, após adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Em cada gráfico, também é mostrado o espectro da amostra BCAlc após adsorção do  $\text{Cu}^{2+}$  para efeito de comparação de suas intensidades. Os gráficos mostram que as intensidades das bandas reduziram consideravelmente sua intensidade, o que pode ser atribuído à formação complexo Metal-Adsorvente, que ocorre por meio dos grupos funcionais disponíveis. É possível perceber que, após a adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$ , a amostra que apresentou maior diminuição em relação à amostra BCAlc foi BCATAlc, seguida de BCACAlc e BCTânico, respectivamente.

Outro aspecto da interação metal-adsorvente diz respeito ao desaparecimento das bandas em  $1730$  e  $1733\text{ cm}^{-1}$  presente nas amostras BCATAlc e BCACAlc, respectivamente, e atribuídas aos grupos carboxílicos protonados. Esse resultado sugere que a coordenação do metal na superfície do adsorvente também envolve o grupo carboxílico como esperado. Não menos intrigante é o surgimento da banda nessa região na amostra BCTânico. Considerando que o ácido tânico é essencialmente polifenólico e que está esterificada a superfície do bagaço, é muito provável que esse pico seja atribuído ao ácido acético oriundo do sistema tampão, eventualmente não removido por inteiro durante a lavagem após a realização do experimento.

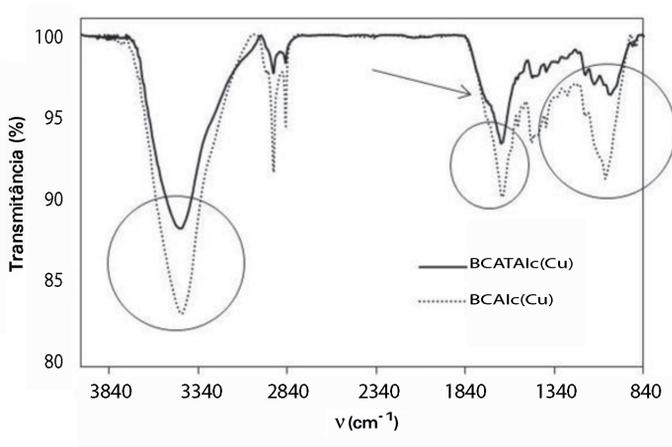


Figura 3.17 – Espectro infravermelho da amostra modificada BCATAIc (Cu) após adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  comparada, quanto à intensidade das bandas, com a amostra BCalc (Cu). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

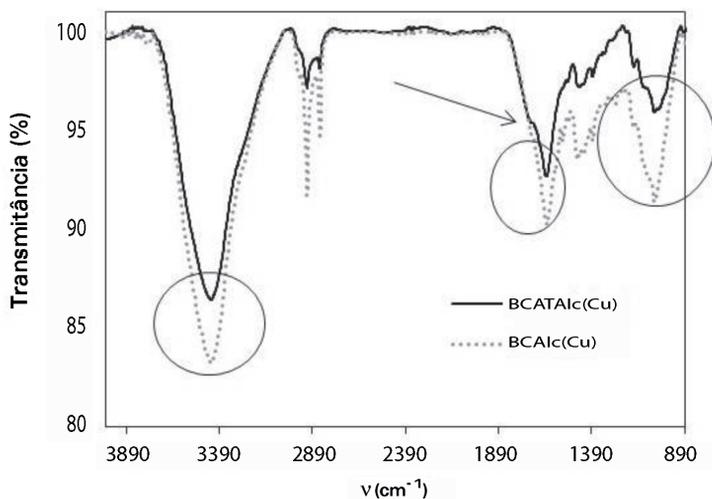


Figura 3.18 – Infravermelho da amostra modificada BCAC (Cu) – após adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  comparada, quanto à intensidade das bandas, com a amostra BCalc (Cu). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

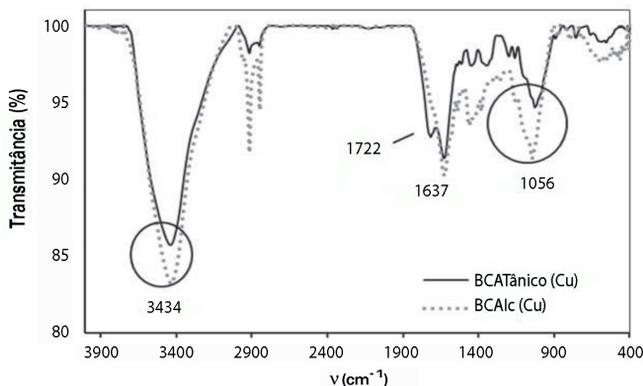


Figura 3.19 – Espectro Infravermelho da amostra modificadas BCTânico (Cu) – após adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ , comparada, quanto à intensidade das bandas, com a amostra BCalc(Cu). Amostras preparadas a 1% (m/m) em pastilhas de KBr.

## Análise de microscopia de varredura eletrônica (MEV)

O MEV fornece imagens com aumento de até  $2 \times 10^5$  vezes à morfologia externa de uma amostra, ou seja, uma imagem muito semelhante ao que se esperaria realmente “ver” da superfície a olho nu (NASCIMENTO et al., 2012). A imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra sob condições de vácuo. As amostras não condutoras de corrente elétrica 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. A morfologia da superfície e a porosidade das fibras naturais tem sido apontadas como informações extremamente importantes para um adsorvente. Como mencionado, é possível observar a porosidade e a morfologia das fibras, e informações podem ser retiradas ao comparar as fibras antes e depois de algum tratamento químico.

Moreira (2008), estudando a modificação do bagaço de caju (pré-tratamento alcalino), observou que os resultados da análise por MEV apresentaram diferentes morfologias ao longo da super-

fície do bagaço do pedúnculo do caju alcalinizado (BPCAI), mostrando bastantes poros de tamanhos variados, caracterizando uma superfície heterogênea. Na figura 3.20(a) (bagaço do pedúnculo do caju natural(BPC)), observou-se que os poros de sua superfície são maiores do que os poros observados na superfície do BPCAI, (figura 3.20(b)). Poros menores observados na superfície do BPCAI favoreceram maior retenção dos íons metálicos, devido à maior área superficial de contato.

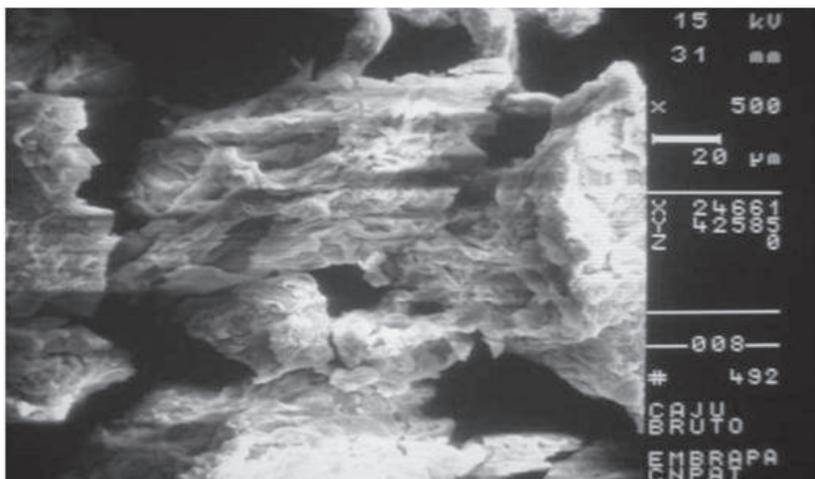


Figura 3.20 (a) – Micrografia do BPC bruto com tamanho de partícula de 20–59 mesh (500X). (b) – Micrografia do BPC tratado com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>/3 h com tamanho de partícula de 20–59 mesh (500X).

Fonte: Moreira (2008).

## Análise elementar

É um método baseado na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas. Os produtos obtidos são CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>. A amostra é oxidada em uma atmosfera de oxigênio puro, usando reagentes clássicos. Elementos como halogênios e enxofre são removidos

por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados, despressurizados e, posteriormente, separados por meio de colunas específicas. A detecção é feita em função das condutividades térmicas e convertidos, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H, e N na amostra. SOUSA (2007) relata, em seu trabalho utilizando bagaço de coco como adsorvente, que a composição química do adsorvente em questão contém alto teor de lignina (35–45%), celulose (23–43%) e hemicelulose (3–12%), o que dá a esse material forte potencial de uso como bioadsorvente. Estudos de análise elementar revelaram que o pó do bagaço de coco verde tratado com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 3h e o não tratado de mesma granulometria (60–99 mesh) são constituídos principalmente de carbono e oxigênio, tabela 3.3.

O adsorvente natural (bruto) após tratamento alcalino mostra modificações na sua composição elementar para oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. O teor de carbono no adsorvente permanece inalterado. As variações observadas no pó do bagaço de coco verde para oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, se dão provavelmente, devido às interações entre os íons HO<sup>-</sup> e alguns constituintes lignocelulósicos do material (ácidos lignínicos e fenólicos, grupos funcionais carboxílicos, carbonílicos, aldeídos e ésteres), além das quebras das ligações de intramoleculares que favorecem a um aumento na capacidade de adsorção do material tratado com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup>/3h (ROCHA, 1995).

Tabela 3.3 – Análise elementar do pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 3h e não tratado (60-99 mesh).

<b>Adsorvente</b>	<b>% C</b>	<b>% H</b>	<b>% N</b>	<b>% O</b>
<b>Bruto</b>	42,59	5,098	0,8664	51,33
<b>Tratado</b>	42,43	4,893	0,8968	51,79

Fonte: SOUSA, 2007. Dados do autor.

Sousa Neto et al. (2012) investigou a quantidade de elementos presentes nas amostras BC e BCFP e constatou que no adsorvente não modificado (BC) o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio foram, respectivamente 39,17%, 5,73%, 1,5% e 53,3%. A amostra modificada contém 43,65% de carbono, 4,92% de hidrogênio, 1,40% de nitrogênio e 50,03% de oxigênio. Os resultados indicam uma ligeira mudança na proporção dos elementos em função da modificação química obtida.

### Efeito do pH nas cargas de superfície dos adsorventes (potencial de carga zero, PZC)

Como já mencionado, o pH é um parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (TOLEDO et al. 2005). O pH do ponto de carga zero, pH(PCZ), é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva, enquanto que acima deste valor é negativa (AYRANCI; HODA; BAYRAM, et al., 2005). A importância desta variável na adsorção de um adsorvente é que as cargas do adsorbato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos. Como bem sabido se as cargas forem iguais, o processo de adsorção será prejudicado, pois haverá repulsão eletrostática (TOLEDO et al. 2005). Assim experimentos envolvendo cátions metálicos tóxicos, por exemplo, devem ser realizados de modo que o pH escolhido esteja acima da PZC e abaixo do  $K_{ps}$  dos íons em solução.

A Tabela 3.4 apresenta o efeito da modificação química no pH do potencial de carga zero (PZC) do bagaço de coco, ou seja, as modificações trouxeram grandes mudanças no valor do pH(PZC). Na amostra não modificada BC o pH (PZC) é de 4,5, e esse valor foi reduzido a 2,5 e 2,7 para as amostras BCATAlc e BCFP, respectivamente e a 2,0 para as amostras BCACAlc, BCTânico e BC/LI. A Figura 3.21 mostra graficamente o efeito das modificações no deslocamento do pH (PZC) quando comparado adsorvente natural(BC).

Tabela 3.4 – Potencial de carga Zero dos adsorventes

Amostra	PZC
BC	4,5
BC/LI	2,0
BCFP	2,7
BCATAlc	2,5
BCACAlc	2,0
BCATânico	2,0

Fonte: Sousa Neto et al. (2012). Dados do autor.

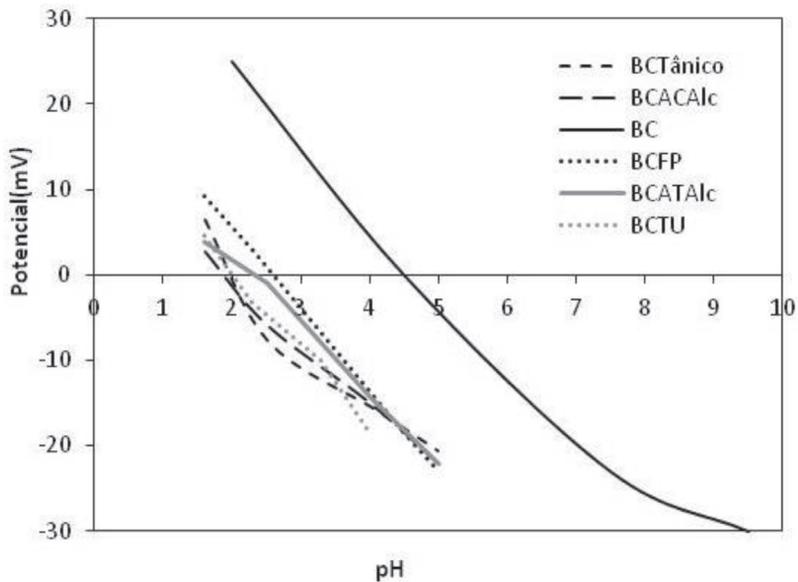


Figura 3.21 – Potencial de carga na superfície dos adsorventes em função do pH

## Efeito da funcionalização na adsorção de íons metálicos

Na Figura 3.22 é mostrado o efeito na capacidade de adsorção dos íons metálicos com a introdução de compostos com mais de um grupo carboxílico (2 e 3) ou rico em grupos hidroxilas (3). A funcionalização das amostras cujos testes de adsorção são mostrados na Figura 3.22 ocorreu sem tratamento alcalino prévio da amostra. Verifica-se que o efeito da funcionalização, sem tratamento alcalino, não trouxe um ganho efetivo na capacidade de adsorção dos íons metálicos (quando comparada ao da amostra BC. Para o  $Cd^{2+}$  os dados da Figura 3.22, mostram que a modificação 2 diminuiu acentuadamente a remoção desse íon metálico enquanto as modificações 3 e 4 causaram também diminuição na remoção do mesmo porém numa extensão pouco significativa. Para o  $Cu^{2+}$  a modificação 2 causou uma diminuição na sua remoção, entretanto as modificações 3 e 4 causaram um ligeiro aumento na capacidade de remoção do mesmo metal. Para o  $Zn^{2+}$  as modificações 2 e 3 causaram um aumento pouco significativo na capacidade de remoção desse íon metálico entretanto a modificação 3 aumentou significativamente a capacidade de remoção do mesmo.

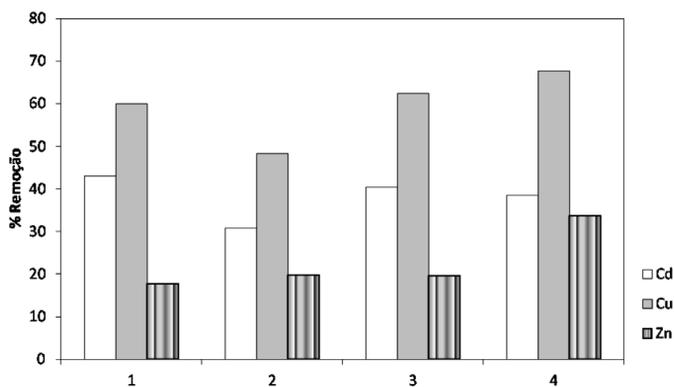


Figura 3.22 – Efeito da modificação (sem tratamento alcalino) na capacidade de remoção em pH 5,5 (tampão acetato); 1-BC; 2-BCAC; 3-BCAT; 4-BCTânico (todas sem prévio tratamento alcalino) BC – Bagaço de coco bruto; BCAC – BC modificado com ácido cítrico; BCAT – BC modificado com ácido tartárico e BCTânico – BC modificado com ácido tânico

## Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de íons metálicos

Na figura 3.23, é mostrado o efeito do tratamento alcalino na modificação e remoção do íon  $\text{Cu}^{2+}$ . Observa-se que o tratamento alcalino da amostra, antes de sua funcionalização, mostra-se essencial para melhor desempenho na remoção dos íons metálicos. Com base nos dados das figuras 3.23; 3.24 e 3.25, observa-se que o tratamento alcalino promoveu um aumento de 22,54%, 4,22% e 34,52% na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente, quando se compara à casca de coco bruto com a casca de coco bruto submetido ao tratamento alcalino. O tratamento alcalino promoveu um aumento de 31,6%, 30,24% e 29,7% na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente, quando se compara a modificação com ácido cítrico sem tratamento alcalino prévio com a modificação com tratamento alcalino prévio. Quando se compara a modificação com ácido tartárico sem tratamento alcalino prévio com a modificação com tratamento alcalino prévio, o aumento na remoção foi de 17,72%, 10,36% e 28,48% para o  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , respectivamente. Na modificação com ácido tânico, o tratamento alcalino prévio também promoveu aumento significativo na capacidade de remoção dos metais aumentando de 14,26%; 16,26% e 18,54% para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

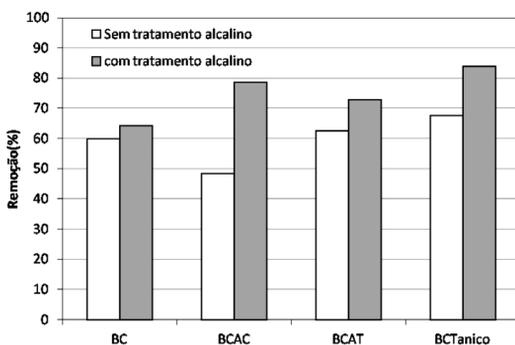


Figura 3.23 – Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ . Condições experimentais:  $\text{Cu}^{2+}$  100 mg  $\text{L}^{-1}$  pH=5,5; tampão acetato; fração do adsorvente 60–150 mesh.

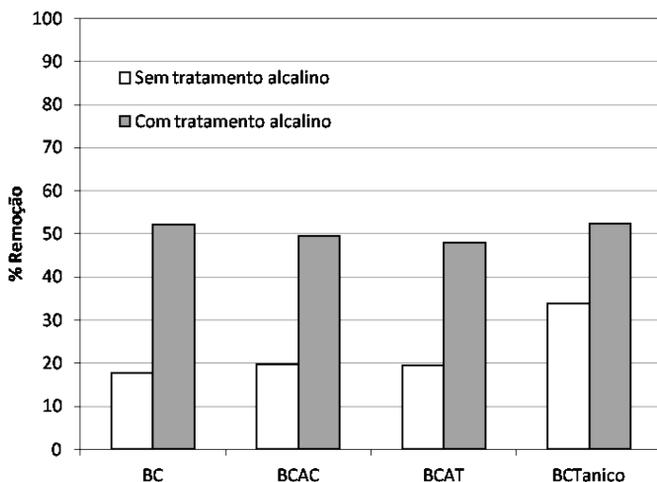


Figura 3.24 – Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de  $Zn^{2+}$ . Condições experimentais:  $Zn^{2+}$ ,  $100\text{ mg L}^{-1}$  pH=5,5; tampão acetato; fração do adsorvente 60–150 mesh.

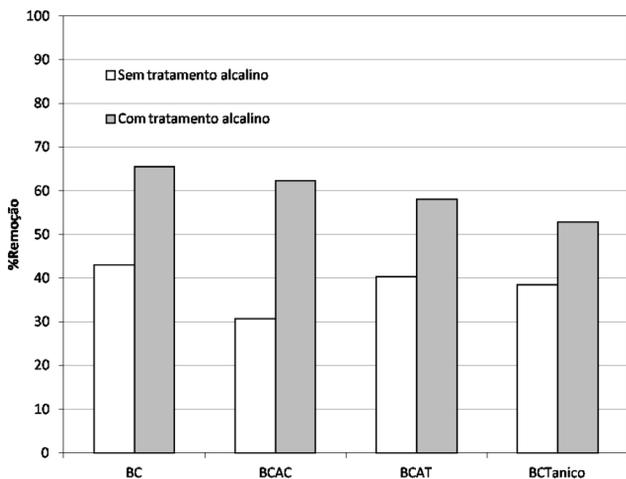


Figura 3.25 – Efeito do tratamento alcalino na funcionalização e remoção de  $Cd^{2+}$ . Condições experimentais:  $Cd^{2+}$   $100\text{ mg L}^{-1}$  pH=5,5; tampão acetato; fração do adsorvente 60–150 mesh.

Os dados apresentados ao longo do capítulo sugerem que a modificação química aumenta a capacidade de adsorção do adsorvente. No entanto Sousa Neto et al., (2012) recomenda que a modificação seja feita após um pré-tratamento alcalino inicial do adsorvente.



## MODELAGEM DE ADSORÇÃO

Vicente de Oliveira Sousa Neto  
Diego de Quadros Melo  
Ronaldo Ferreira do Nascimento

### Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção permitem a determinação dos parâmetros relacionados ao equilíbrio do processo, tais como a constante de adsorção ( $K_{ads}$ ) e a quantidade máxima de adsorbato que o material pode reter na sua superfície ( $q_{max}$ ) (ADAMSON; GAST, 1997). A Figura 4.1 representa um gráfico de isoterma, ou seja, a quantidade de adsorbato sobre a superfície do adsorvente é proporcional à concentração da espécie química na solução até a saturação da superfície do material, representada por um platô nos valores de  $q_{max}$ .

Existem diferentes modelos de adsorção, para as diferentes formas de interação. A adequação de um modelo teórico de adsorção aos dados experimentais obtidos permite uma melhor compreensão do mecanismo envolvido no processo como um todo. Existem diversos modelos de adsorção: Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips, Halsey, Dubinin Raduskevich, entre outros.

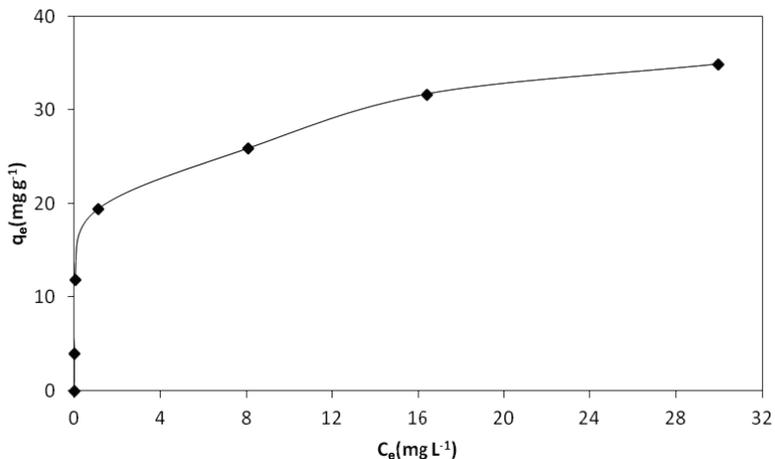


Figura 4.1 – Representação de uma isoterma de adsorção.

## Modelo de Langmuir

Segundo o modelo de Langmuir (LANGMUIR, 1918), no processo de adsorção de um gás, há formação de uma monocamada sobre o adsorvente. As principais hipóteses desse modelo são:

- todas as moléculas/espécies adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
- cada sítio pode ser ocupado por apenas uma espécie química;
- a energia de adsorção de cada sítio é idêntica;
- quando espécies ocupam sítios vizinhos a outras espécies adsorvidas, não há interações entre as espécies adsorvidas.

Esse modelo, na sua essência, assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea e que um número limitado de sítios do adsorvente são ocupados pelo soluto (CUSSLER, 1997; ÖZKAYA, 2006). A equação (4.1) representa o modelo de Langmuir:

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{eq. 4.1})$$

Nessa equação,  $q$  é a quantidade adsorvida por massa de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração da espécie no equilíbrio,  $q_{\text{máx}}$  e  $K_L$  são constantes.  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio relacionada com a energia livre de adsorção, correspondente à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto;  $q_{\text{máx}}$  é a constante que representa a capacidade máxima de adsorção do adsorvente.

Quando  $K_L C_e > 1$ , a isoterma é muito favorável e, se  $K_L C_e < 1$ , esta é quase linear.

A partir dos dados experimentais, é possível calcular os parâmetros  $K_L$  e  $q_{\text{máx}}$ , empregando métodos de regressão tanto linear quanto não linear.

A forma linear da equação. 4.1 pode assumir cinco formas diferentes, conforme mostrado na tabela 4.1.

Do ponto de vista experimental, o modelo de Langmuir sugere que, se os dados teóricos descrevem bem a adsorção – isto é, concordam com os dados experimentais –, o processo ocorreu com formação de uma monocamada, e sugere ainda que a superfície do material adsorvente é homogênea, de modo a satisfazer a condição de que as energias envolvidas sejam idênticas para todo e qualquer sítio de adsorção. Outro aspecto a ser considerado sobre o modelo de Langmuir surge quando ele não descreve o fenômeno estudado. Isso indica heterogeneidade da superfície do adsorvente. Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para determinado composto. Em outros casos, ela ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo diferente o restante do material. Em outros, devido à própria estrutura do material adsorvente, as energias do processo são distintas, promovendo, portanto, diferentes calores e capacidades de adsorção.

Apesar de todas essas limitações, a equação de Langmuir ajusta-se razoavelmente bem aos dados experimentais da grande maioria dos sistemas.

Tabela 4.1 – As cinco formas lineares do modelo de Langmuir.

Tipo	Forma Linear	Gráfico	Parâmetros	Equação
			$q_{max} = 1/(\text{coeficiente linear})$	
I	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max} C_e} + \frac{1}{q_{max}}$	$1/q_{max}$ vs. $1/C_e$	$K_L = \text{coeficiente linear}$ /inclinação	(eq.4.2)
			$q_{max} = 1/ \text{inclinação}$	
II	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} K_L}$	$C_e/q_e$ vs. $C_e$	$K_L = \text{inclinação/ coeficiente}$ linear	(eq.4.3)
			$q_{max} = \text{coeficiente linear}$	
III	$q_e = -\left(\frac{1}{K_L}\right) \frac{q_e}{C_e} + q_{max}$	$q_e$ vs. $q_e/C_e$	$K_L = 1/(-\text{inclinação})$	(eq.4.4)
			$q_e = - \text{coeficiente linear}$ /inclinação	
IV	$q_e \frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_{max}$	$q_e/C_e$ vs. $q_e$	$K_L = (-\text{inclinação})$	(eq.4.5)
			$q_{max} = \text{inclinação/}$ coeficiente linear	(eq.4.6)
V	$\frac{1}{C_e} = K_L q_{max} \frac{1}{q_e} - K_L$	$1/C_e$ vs. $1/q_e$	$K_L = - \text{intercept}$	

## Os parâmetros de Langmuir

Os parâmetros  $K_L$  ( $L \text{ mg}^{-1}$ ) e  $q_{max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) dependem do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho do adsorvente. O parâmetro  $q_{max}$  (limite de saturação) está relacionado com a capacidade máxima de adsorção, e  $K_L$  (constante de Langmuir) com as forças de interação entre adsorbato e adsorvente. Quanto maior o valor de  $K_L$ , melhor o desempenho do material adsorvente. Por meio de

uma análise dimensional, é possível perceber esse comportamento de  $K_L$ . Partindo da equação 4.1, temos:

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Isolando  $K_L$ , seguimos as seguintes etapas:

$$(a) \quad q + qK_L C_e = q_{\text{máx}} K_L C_e$$

$$(b) \quad q + qK_L C_e = q_{\text{máx}} K_L C_e$$

$$(c) \quad q_{\text{máx}} K_L C_e - qK_L C_e = q$$

$$(d) \quad K_L C_e (q_{\text{máx}} - q) = q$$

$$(e) \quad K_L = \frac{q}{C_e (q_{\text{máx}} - q)}$$

$$(f) \quad K_L \propto \frac{1}{C_e}$$

Sendo  $C_e$  a concentração da espécie química no equilíbrio (e, portanto, a espécie que não foi adsorvida), percebe-se que quanto menor sua quantidade, maior a eficiência do processo e maior o valor de  $K_L$ .

### **O fator de separação $R_L$**

As características da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos do parâmetro de equilíbrio ou fator de separação  $R_L$ , que é uma constante adimensional definida conforme a eq. 4.7 (MAGDYA; DAIFULLAH, 1998).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (\text{eq. 4.7})$$

onde  $C_o$  é a concentração inicial do analito em solução, e  $K_L$  é a constante relacionada à energia de adsorção (constante de Langmuir). Os valores de  $R_L$  indicam a natureza da adsorção. Se  $R_L > 1$ , a adsorção não é favorável; se  $R_L = 1$  a adsorção é linear; se  $0 < R_L < 1$ , a adsorção é favorável e, se  $R_L = 0$ , a adsorção é irreversível (MAGDYA; DAIFULLAH, 1998).

Além do fator de separação, outro parâmetro que fornece informações quanto ao processo adsorptivo é a relação entre as constantes de Langmuir de um componente 1 em relação a um componente 2, chamada afinidade de adsorção. Para o cálculo da afinidade de adsorção, a maior constante de equilíbrio deve ser dividida pela menor. Esse parâmetro mede o quanto o adsorvente tem mais afinidade por um dos adsorbatos (MACHIDA; AIKAWA; TATSUMOTO, 2005).

### Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é caracterizada por uma equação empírica aplicável a sistemas caracterizados por heterogeneidade na sua superfície. Segundo SUZUKI (1990), não há limite para a capacidade de adsorção, pois a quantidade adsorvida tende ao infinito, ou seja, não prevê a saturação. A equação não linear é dada pela equação 4.8:

$$q = K_f (C_e)^{1/n} \quad (\text{eq. 4.8})$$

A sua forma linearizada assume a seguinte forma:

$$\ln(q_e) = \ln(K_f) + 1/n \ln(C_e) \quad (\text{eq. 4.9})$$

Os parâmetros  $K_f$  e  $n$  são as constantes de Freundlich e o coeficiente de afinidade, respectivamente. Na forma linear, podem ser determinados por meio dos coeficientes linear e angular, respectivamente. Na saturação, que torna-se constante, independente do aumento do  $C_e$ , de modo que a equação de Freundlich não possa mais ser utilizada (RUTHVEN, 1984; COLES; YONG, 2006).

### Os parâmetros de Freundlich

A constante  $K_f$  ( $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ) está relacionada com a capacidade de adsorção do sólido, e  $n$  indica se o processo é favorável. Valores de  $n$  no intervalo de 1 a 10 são indicativos de condições favoráveis ao processo de adsorção (SATYANARAYANA; MURTHY; SASIDHAR, 1999). Quando  $n$  assume valor negativo, indica que o solvente tem mais afinidade com o adsorvente do que com o adsorbato. Valores de  $n$  entre 0 e 1 indicam que a adsorção não é favorável.

### Modelo de Temkin

O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorbato–adsorvente no processo de adsorção. Temkin observou experimentalmente que os calores de adsorção, geralmente, diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. Desse modo, Temkin derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente (MASEL, 1996). Assim sendo:

$$q = B \ln(K_T C_e) \quad (\text{eq. 4.10})$$

onde  $K_T$  (L mg) é a constante de isoterma de Temkin, B pode ser descrito como sendo  $RT/b$ , onde R ( $J/K$ ) é a constante dos gases, T(K) a temperatura absoluta, e b a constante relacionada com o calor de adsorção dada em  $kJ.mol^{-1}$ .

A forma linearizada da equação 4.10 é representada pela equação 4.11:

$$q = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad (\text{eq. 4.11})$$

A equação de Temkin tem sido utilizada com sucesso para descrever diversos processos de bioadsorção na remoção de metais (CHEN; MA; HAN, 2008; ŞENGIL et al., 2009).

### **Modelo de Dubinin Radushevich (D-R)**

A isoterma de DUBININ-RADUSCHEVICH (1947) consiste num modelo empírico inicialmente concebido para a adsorção de vapores, em condições subcríticas, em sólidos microporosos. Geralmente, o modelo tem sido aplicado para descrever o mecanismo de adsorção (GÜNAY; ARSLANKAYA; TOSUN, 2007), considerando uma distribuição de energia Gaussiana sobre uma superfície heterogênea.

A isoterma de Dubinin-Radushevich está baseada na teoria do potencial proposta por Polanyi (DABROWSKI, 2001). A equação na sua forma não linear é dada pela equação 4.12, onde

$$q_e = q_m \exp(-ke^2) \quad (\text{eq. 4.12})$$

Linearizando-se, obtém-se:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - ke^2 \quad (\text{eq. 4.13})$$

onde:

$\epsilon$  – potencial de Polianyi;

$q_e$  – capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mol.g}^{-1}$ );

$q_m$  – capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada ( $\text{mol.g}^{-1}$ );

$k$  – constante associada a energia de adsorção.

O potencial  $\epsilon$  é representado pela eq. 4.14

$$\epsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{eq. 4.14})$$

onde:

$R$  – constante dos gases reais ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}$ );

$T$  – temperatura na escala termodinâmica (K);

$C_e$  – concentração da espécie química ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

O  $k$  presente na equação 4.13 representa uma constante associada à energia média de adsorção ( $E$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) por meio da equação 4.15:

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (\text{eq. 4.15})$$

A energia média de adsorção que o modelo de Dubinin Radushevich fornece permite a obtenção de uma valiosa informação relacionada à natureza da adsorção. Valores de  $E < 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$  são atribuídos a fissorção e compreendidos entre  $8\text{--}16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  são típicos de uma quimissorção (KIRAN et al., 2006).

## Cinética de adsorção

Os estudos cinéticos de adsorção são importantes para compreensão da interação adsorvente/adsorbato, por meio da determinação de parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação, taxa de adsorção inicial. O estudo cinético também estabelece os tempos necessários para se alcançar o equilíbrio para determinadas condições experimentais. Esses tempos são necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos.

O gráfico da figura 4.2 representa uma adsorção ideal, na qual a variação da quantidade adsorvida ocorre em função do tempo e, a partir dos valores experimentais obtidos, modelos cinéticos teóricos poderão ser estimados a fim de se determinar os respectivos valores da ordem e da constante de velocidade.

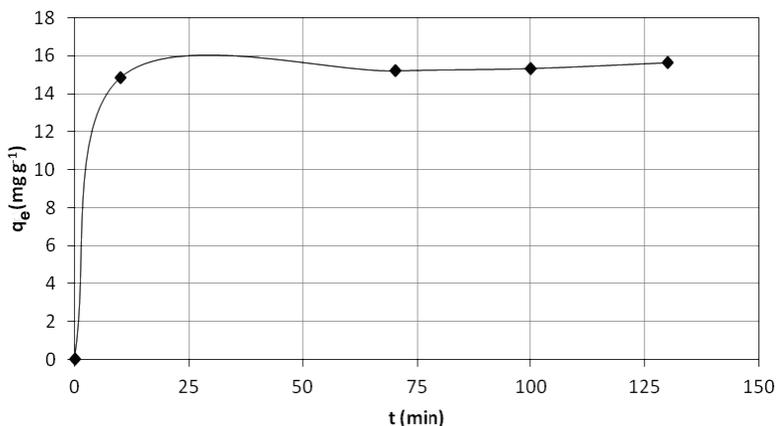


Figura 4.2 – Exemplo de um estudo da cinética de adsorção.

As aplicações práticas do processo de adsorção, no controle ambiental de meios aquosos, vêm sendo largamente estudadas. Se-

gundo Rudzinski; Plazinski (2006), as cinéticas de adsorção dependem das interações entre adsorvente e adsorbato e das condições do sistema. A velocidade na qual o adsorbato é removido pelo adsorvente é chamada de taxa de adsorção. Segundo Claudino (2003), a cinética depende das seguintes características:

- Características físico-químicas do adsorvente, como por exemplo, a estrutura dos poros e a granulometria;
- Características do adsorbato como, por exemplo, o peso molecular, a solubilidade, a carga iônica e a natureza do adsorbato;
- Características da solução, como, por exemplo, o pH, a temperatura e a concentração da solução.

Para Sag e Kutsal (1998), várias propriedades são capazes de indicar as afinidades e capacidades da bioadsorção, sejam elas em sistemas monocomponentes ou multicomponentes. Tais propriedades são a eletronegatividade, o raio iônico, o potencial de redução e o potencial de ionização. Quanto mais eletronegativo for o íon metálico, maior será a atração deste com a superfície do bioadsorvente. Da mesma forma, quanto menor for o raio iônico do íon metálico, pode-se fixar/adsorver uma quantidade maior em uma mesma área.

## **Modelos cinéticos**

A cinética considera os fenômenos de transferência de massa, a qual é um parâmetro importante nos estudos da adsorção, uma vez que, com os dados experimentais da cinética de adsorção, fornecem o tempo de equilíbrio, este é o tempo requerido para que o adsorvente adsorva a quantidade máxima possível de adsorbato. Os modelos cinéticos incluem as equações de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898), pseudo-segunda ordem (HO; MCKAY, 1998), e a Equação de Elovich, proposta por Roginsky; Zeldovich (1934).

## Modelo de Lagergren – Pseudo-primeira ordem

A equação de pseudo-primeira ordem sugerida por Lagergren (1898) baseia-se na capacidade de adsorção do sólido e é expressa como segue:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{eq. 4.16})$$

onde:

$K_1$  – constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  – quantidade de metal, adsorvido por quantidade de biomassa ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo de equilíbrio;

$q_t$  – a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no tempo  $t$ ;

$t$  = tempo.

Após a integração e aplicando as condições de contorno; em  $t=0$  temos  $q_t=0$  e em  $t= t$  tem-se  $q_t=q_t$ , a equação toma a seguinte forma não linear (equação 4.17):

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{eq. 4.17})$$

Após linearização tem-se a forma da equação 4.18:

$$\ln(q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{eq. 4.18})$$

O gráfico  $\ln(q_t)$  versus  $t$  gera uma reta a partir da qual se obtém o parâmetro  $k_1$ , a constante de velocidade ( $\text{min}^{-1}$ ), que corresponde ao coeficiente angular da reta.

Em muitos casos, o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem em todo o intervalo do tempo de contato e, geralmente, é aplicável durante a fase inicial do processo de adsorção. Um modelo que tem sido largamente empregado com sucesso no estudo da cinética é o modelo de pseudo-segunda ordem de HO; MCKAY (HO; MCKAY, 1998).

### Modelo de Ho-McKay – Pseudo-segunda ordem

Se a taxa de adsorção seguir um mecanismo de segunda ordem, a equação cinética que descreve o processo pode ser representada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{eq. 4.19})$$

onde:

$K_2$  – constante de velocidade;

$q_e$  – quantidade de metal, adsorvido por quantidade de biomassa ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo de equilíbrio;

$q_t$  – a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa utilizada no tempo  $t$ ;

$t$  = tempo.

Após integração e aplicando as condições de contorno, em  $t = 0$ , temos  $q_t = 0$  e em  $t = t$ , tem-se  $q_t = q_t$ . Após integração, a equação

toma a seguinte forma não linear (equação 4.20):

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{eq. 4.20})$$

Isolando  $q_t$  da equação 4.19, encontramos a forma não linear da equação de pseudo-segunda ordem (equação 4.21):

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{eq. 4.21})$$

Ho; McKay (1998) propuseram o seguinte rearranjo da equação 4.22:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{eq. 4.22})$$

O gráfico ( $t/q_t$ ) versus  $t$  gera uma reta a partir da qual se obtêm os parâmetros  $k_2$  e a constante de velocidade ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), a partir do coeficiente linear da reta.

O produto  $k_2 q_e^2$  é chamado de taxa inicial de adsorção.

### Equação de Elovich

A equação de Elovich (ROGINSKY; ZELDOVICH, 1934) foi desenvolvida, inicialmente, para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido (ŞENGİL; ÖZACAR; TURKMENLER, 2009). Surpreendentemente, essa equação tem sido aplicada com sucesso na adsorção de diferentes espécies químicas em meio líquido.

A equação linear foi obtida a partir da seguinte equação diferencial (equação 4.23).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{eq. 4.23})$$

cuja forma não linear é dada pela equação 4.24:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (\text{eq. 4.24})$$

onde:

$\alpha$  – é a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$\beta$  – constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_t$  – a quantidade de metal adsorvido por quantidade de biomassa ( $\text{mg g}^{-1}$ ) utilizada no tempo  $t$ ;

$t$  = tempo (min.).

Após integração e aplicando as mesmas condições de contorno da equação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, a equação toma a seguinte forma linear (equação 4.25):

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{eq. 4.25})$$

O gráfico ( $q$ ) versus  $\ln(t)$  gera uma reta da qual se obtêm os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , a partir do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente.

## Modelos de difusão

Os modelos de difusão mais empregados no estudo de adsorção são os de difusão intrapartícula de Webber-Morris e o modelo de difusão intraporo de Boyd (BOYD et al., 1947a, BOYD et al., 1947b).

### Modelo de Webber – Morris

De acordo com Weber; Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da taxa, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo (eq. 4.26). Assim, a constante de difusão intrapartícula ( $k_{di}$ ) pode ser determinada pela equação Webber-Morris: intrapartícula no macro, meso e microporo (estágio II), empregando a equação 4.26 (ŞENGİL; ÖZACAR; TURKMENLER, 2009).

$$q_t = k_{di} t^{1/2} + C \quad (\text{eq. 4.26})$$

onde  $q_t$  é a quantidade do adsorbato adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $t$  (min) é o tempo de agitação e  $C$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é uma constante relacionada com a resistência à difusão.

De acordo com a equação de Weber-Morris, os valores de  $k_{di}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) e  $C$  podem ser obtidos pela inclinação e intersecção da curva do gráfico  $q_t$  vs  $t^{1/2}$ , respectivamente. Os valores de  $C$  dão uma ideia da espessura da camada limite, isto é, quanto maior o valor de  $C$  maior será o efeito da camada limite.

Uma vez determinada a constante de difusão  $k_{di}$ , é possível determinar o coeficiente de difusão  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ ) por meio da seguinte equação 4.27

$$k_{di} = (6q_e/R) \sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (\text{eq. 4.27})$$

onde:

$K_{di}$  – constante de difusão;

$q_e$  – quantidade de metal, adsorvido por quantidade de biomassa ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo de equilíbrio;

$D$  – coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$ );  $R$  = raio médio das partículas (cm).

### Modelo de Difusão de Boyd

Para determinar se o processo de adsorção ocorre por meio de difusão externa (difusão intrafilme) ou mecanismo de intraporo (intrapartícula), os dados cinéticos podem ser investigados pelo modelo de Boyd (BOYD et al., 1947a). Se a difusão no interior dos poros é a etapa limitante do processo de adsorção, então o resultado pode ser expresso como:

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-\pi^2 Bt) \quad (\text{eq. 4.28})$$

onde  $B$  é uma constante, e  $F$  é obtido pela equação 4.29

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad (\text{eq. 4.29})$$

O valor de  $Bt$  é determinado a partir da combinação das duas equações abaixo, desenvolvidas por Reichenberg (1953):

$$\text{Para } F > 0,85 \quad Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad (\text{eq. 4.30})$$

$$F < 0,85 \quad Bt = \left( \sqrt{\pi} - \sqrt{\left( \pi - \left( \frac{\pi^2 F}{3} \right) \right)} \right)^2 \quad (\text{eq. 4.31})$$

O termo  $Bt$  é calculado para cada valor de  $F$ , e, em seguida, os valores resultantes de  $Bt$  são traçados contra  $t$ . Se o gráfico gerar uma reta que atravessa a origem, é possível concluir que o processo de difusão intraporo é a etapa limitante do processo de adsorção para a faixa de tempo especificada. A inclinação é igual à constante  $B$  (constante de Boyd). O coeficiente de difusão  $D$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ) está relacionado à constante de Boyd por meio da equação 4.32.

$$B = \frac{(\pi^2 D)}{d^2} \quad (\text{eq. 4.32})$$

onde

$D$  – coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ );

$d$  = diâmetro médio das partículas (cm);

$B$  = constante de Boyd.

### Função erro e modelos não lineares

A análise de regressão é uma ferramenta estatística de grande importância experimental, pois permite encontrar a relação entre a variável dependente  $y$  e a variável  $x$  (SEBER; WILD, 2003). Os modelos de regressão podem ser classificados como lineares e não lineares. Os modelos não lineares são classificados como intrinsecamente lineares, quando podem ser linearizados por reparametrização

ou transformação, e intrinsecamente não lineares, quando não podem ser linearizados (MAZUCHELLI; ACHCAR, 2002; KUMAR, 2007). O inconveniente da transformação é que, além de o parâmetro perder sua interpretação intrínseca, pode-se alterar a estrutura e distribuição do erro, ou seja, se os erros do modelo original satisfazem as suposições usuais de normalidade, independência e homogeneidade da variância, os erros do novo modelo, em geral, não satisfazem tais suposições (MAZUCHELLI; ACHCAR, 2002). O uso de várias funções erro na definição da função objetivo tem como vantagem aumentar a chance de se encontrar um mínimo global. O estudo de simulação pode ser utilizado para verificar se o mínimo encontrado é um mínimo global estimado por meio da função erro normalizada. No modelo linear, a adequação do modelo pode ser verificada pelo coeficiente de determinação (WILLETT; SINGER, 1988), pela comparação do teste t com o valor (SHEWHART; WILKS, 2006) e análise de variância. Ho; McKay (1998) publicaram um trabalho onde demonstraram que os modelos não lineares estão sujeitos a erros menores. O processo de otimização dos modelos requer a escolha de uma função erro para avaliar a concordância dos dados teóricos com os dados experimentais.

Alguns aspectos do uso de modelos não lineares:

- Os modelos não lineares têm uma base teórica, e os parâmetros dos modelos fornecem um maior conhecimento sobre o fenômeno em estudo do que os modelos lineares.
- Os modelos não lineares, geralmente, fornecem um bom ajuste, com menos parâmetros do que os modelos lineares.
- A transformação de um modelo não linear em um modelo linear nos parâmetros, por um lado, facilita o processo de ajuste, mas implica em fazer suposições não realísticas sobre o termo dos erros (distribuição normal com variância

constante); além disso, perde-se informação sobre os erros padrões dos parâmetros originais.

- Além disso, existem modelos intrinsecamente não lineares, isto é, que não podem ser linearizados por transformação.

## As funções erro no estudo de adsorção

Na literatura, há uma vasta informação sobre os diversos tipos de funções. Neste capítulo, abordaremos, de maneira simples e concisa, as duas funções mais utilizadas em trabalhos acadêmicos.

### *Desvio do erro relativo médio (DERM)*

A principal vantagem dessa função erro é a minimização do erro de distribuição, que é fracionada através de toda a faixa de concentrações estudada. Frequentemente, é aplicada ao estudo de equilíbrio e cinético, embora possa ser aplicada no estudo de coluna em leito fixo e mecanismo de adsorção. Essa função é representada pela equação 4.33:

$$(DERM) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{exp}} \right]_i \quad (\text{eq. 4.33})$$

onde

$n$  = número de pontos experimentais;

$q_{cal}$  = capacidade de adsorção calculado ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{exp}$  = capacidade de adsorção experimental ( $\text{mg g}^{-1}$ )

### Função de erro fracionário híbrido (FEFH)

Essa função de erro (equação 4.34) foi desenvolvida, a fim de melhorar o ajuste do método SSE (a soma dos quadrados dos erros) a valores baixos de concentração. Além disso, um divisor foi incluído como um termo para o número de graus de liberdade para o sistema (isto é, o número de pontos de dados menos o número de parâmetros dentro do modelo, o parâmetro  $p$  na equação).

$$(FEFH) = \frac{100}{n - p} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{q_{cal} - q_{exp}}{q_{exp}} \right]_i \quad (\text{eq. 4.34})$$

onde

$n$  = número de pontos experimentais;

$p$  = número de parâmetros da equação;

$q_{cal}$  = capacidade de adsorção calculado ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{exp}$  = capacidade de adsorção experimental ( $\text{mg g}^{-1}$ );

Os cálculos podem ser realizados utilizando a ferramenta Solver do Excel, pelo método de Newton, fazendo-se variar os parâmetros (células variáveis) de cada modelo, de forma a obter o valor mínimo para cada função erro (célula de destino). A minimização de cada função erro gera valores que se aproximam de zero.

### Estudo de adsorção em coluna de leito fixo

Experimentos de adsorção, em sistema de batelada, são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente. Para sistemas aplicados em escalas maiores, empregam-se métodos de adsorção

em leito fixo (COONEY, 1999). Esse tipo de sistema permite tratar grandes volumes de solução, embora limitado pela capacidade de retenção da biomassa.

O estudo de adsorção em sistemas dinâmicos reflete melhor o comportamento real do processo, pois estes envolvem fluxo líquido e transferência de massa. O comportamento dinâmico envolve a saturação ao longo de uma coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção simultaneamente (VOLESKY, 2001), enquanto, nos experimentos em batelada, varia somente com o tempo.

Os projetos de colunas de adsorção envolvendo processos de troca iônica, apesar de serem ocorrências distintas, seguem basicamente os mesmos procedimentos. O comportamento de troca iônica ou adsorção pode ser evidenciado de maneira dinâmica, e, nesses casos, longe do equilíbrio, a troca ocorre de forma mais aproximada aos processos industriais.

Para se projetar uma coluna, inicialmente, é necessário compreender os dados de equilíbrio para que possa complementar os dados dinâmicos. Daí a importância da construção das isotermas, as quais podem informar o mecanismo de adsorção ou troca iônica envolvido no processo de remoção de íons de metais.

A adsorção em leito fixo é uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até traços de componentes de grandes volumes de soluções diluídas. A compreensão dos efeitos de transferência de massa e da dinâmica desses processos é de fundamental importância, principalmente, em aplicações em grande escala, quando é necessário manter níveis muito baixos de espécies poluidores em efluentes industriais.

### **Adsorção em coluna de leito fixo**

A escolha do sistema de operação de adsorção depende, principalmente, da quantidade de fluido a ser tratada e de sua continuidade e composição, assim como das condições de regeneração do

adsorvente (GASPAR, 2003). As isotermas de adsorção têm sido utilizadas na triagem preliminar de um adsorvente, pois indicam a eficácia de adsorção para remoção de poluentes específicos, bem como a quantidade máxima que pode ser adsorvida por unidade particular. No entanto, esses experimentos realizados em batelada são limitados ao tratamento de pequenos volumes de efluente, além de não fornecerem dados para dimensão exata dos sistemas contínuos de tratamento (GASPAR, 2003; GUPTA et al., 1997; SOUSA, 2007).

No funcionamento prático dos processos de adsorção em larga escala, colunas de leito fixo de fluxo contínuo são, frequentemente, as mais utilizadas (AKSU; GÖNEN, 2006). Esse tipo de sistema é uma das configurações mais eficazes para o tratamento de grandes volumes de efluentes e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo uso mais eficiente do adsorvente (LODEIRO; HERRERO; SASTRE DE VICENTE, 2006; SOUSA, 2007).

Um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna onde partículas do adsorvente são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento através da coluna pode ser feito em uma vazão ascendente ou descendente. Em tal sistema, a concentração do adsorbato nas fases líquida e sólida varia com o tempo de contato (AKSU; GÖNEN, 2006). Inicialmente, a concentração do íon metálico no efluente a jusante a coluna é baixa, uma vez que o adsorvente remove efetivamente os íons que entram na coluna. A concentração de íon metálico na água residuária que sai da coluna aumenta à medida que o adsorvente remove o soluto, até que, no ponto de saturação dos sítios do adsorvente, a concentração de íon metálico no efluente a jusante iguala-se à concentração do metal no efluente a montante a coluna (GASPAR, 2003).

O comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna leito fixo são descritos em termos da concentração a jusante/a montante ( $C_e/C_o$ ) versus tempo ou volume de líquido tratado, ou seja, a curva de ruptura ou “breakthrough”. O tempo de avanço e a forma da curva de ruptura são características muito importantes para determinar o funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção (AKSU; GÖNEN, 2006).

## Curva de ruptura “breakthrough”

Em nível operacional, uma coluna de leito fixo possui o tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorver determinado componente de interesse. Esse tempo de trabalho pode ser melhor definido pela análise da curva de “Breakthrough” ou curva de ruptura, como ilustrado na figura 4.3. Segundo Peruzzo (2003), o tempo no qual a curva de “Breakthrough” aparece e a sua forma são influenciados pelas condições de operação do adsorvedor de leito fixo, sendo também influenciados pela isoterma de adsorção e pela difusão no interior das partículas adsorventes. A curva, usualmente, tem a forma de S, embora possa ser em degrau, relativamente plana e, em alguns casos, consideravelmente deformada. A relação de equilíbrio de adsorção, o mecanismo de difusão no adsorvente, a velocidade do fluido, a concentração inicial, o comprimento e o diâmetro do adsorvedor têm influência na forma da curva de um sistema em particular.

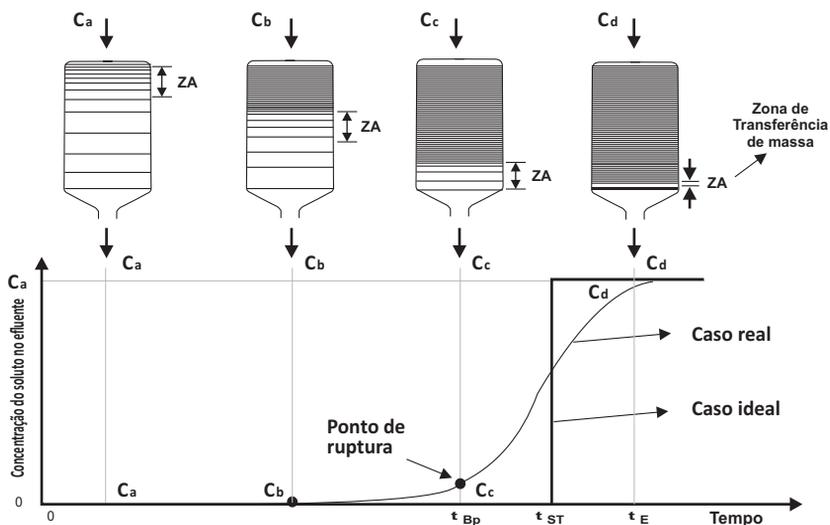


Figura 4.3 – Curva típica de saturação de adsorventes em leito fixo.

Numa curva de ruptura ideal pressupõe-se que a remoção do adsorbato é completa nos estágios iniciais de operação. Geralmente, o ponto de ruptura, designado por  $C_b$ , é escolhido como sendo o ponto em que a concentração do adsorbato no efluente que deixa a coluna é de 5 % da concentração inicial. Da mesma forma, é escolhida para o ponto de exaustão,  $C_x$ , uma concentração em torno de 90% de  $C_0$ . A quantidade de massa total do efluente passando por unidade de secção transversal até o ponto de ruptura e a natureza da curva de ruptura entre os valores de  $V_b$  (correspondente a  $C_b$ ) e  $V_x$  (correspondente a  $C_x$ ) são importantes para a concepção de um adsorvente de leito fixo (GUPTA et al., 1997).

O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o comprimento e a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM pode ser considerada uma região dentro da coluna em que a concentração do sorbato varia de 90% a 5% do seu valor de alimentação, ou seja, ela se desenvolve entre a seção da coluna saturada com os solutos e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Essa é a região onde ocorre a maior parte da transferência de massa. Essa zona de saturação parcial move-se através da coluna na direção do fluxo com uma taxa predominantemente determinada pela carga de adsorbato, a capacidade adsorvente e a taxa de alimentação da coluna. Quando a ZTM atinge o final da coluna, a concentração de adsorbato no efluente começa a aumentar gradualmente. A coluna está operacional até que a ZTM chega ao final da coluna e o efluente é praticamente adsorbato livre. No final, a curva de ruptura reflete a forma da ZTM. Quanto mais aberto o formato da curva, maior a resistência à transferência de massa. A curva torna-se mais fechada à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor essa região, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação e mais completa é a dessorção dos metais (figura 3.10.1) (COONEY, 1999; GASPAR, 2003; NAJA; VOLESKY, 2006; MOREIRA, 2008; GUPTA et al., 1997).

## Parâmetros para o design de colunas em leito fixo

Densidade aparente ( $\rho_{ap}$ ) e densidade de empacotamento ( $\rho_e$ )

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito e é determinada pelo método ASTM (American Society for Testing and materials D2854). A partir da densidade aparente, pode-se calcular o volume aparente ( $V_{ap}$ ) para determinada massa.

Posteriormente, determinou-se a densidade de empacotamento do leito ( $\rho_e$ ), representada por:

$$\rho_e = \frac{m_L}{V_L} \quad (\text{eq. 4.35})$$

onde:

$m_L$  = a massa total do leito de partículas dentro da coluna;

$V_L$  = o volume total (interno) da coluna vazia.

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

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_e}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad (\text{eq. 4.36})$$

onde:

$\rho_e$  = a densidade de empacotamento ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$\rho_{ap}$  = a densidade aparente ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

$V_L$  = o volume total interno da coluna vazia ( $\text{cm}^3$ );

$V_{ap}$  = o volume total,  $\text{cm}^3$ , de partículas do leito (volume aparente).

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 total para o estabelecimento da ZAP é dado pela equação 4.37 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F} \quad (\text{eq. 4.37})$$

onde:

$t_x$  – é o tempo total para o estabelecimento da ZAP (min);

$V_x$  – o volume de exaustão (mL);

$F$  – o fluxo volumétrico ( $\text{mL min}^{-1}$ ).

Tempo necessário para mover a ZAP na coluna ( $t_\delta$ )

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela equação 3.10.4 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F} \quad (\text{eq. 4.38})$$

onde:

$t_{\delta}$  = o tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min);

$V_x$  = o volume de exaustão (mL);

$V_b$  = o volume de ruptura (mL);

$F$  = o fluxo volumétrico (mL min<sup>-1</sup>).

### Razão de profundidade do leito do adsorvente

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo ( $U$ ) é dada pela equação 4.38 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$U = \frac{\delta}{D} = \left( \frac{t_{\delta}}{t_x - t_f} \right) \quad (\text{eq. 4.39})$$

onde:

$\delta$  = o comprimento da ZAP (cm);

$D$  = a profundidade do leito (cm);

$t_f$  = o tempo para a formação da ZAP, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão;

$t_x$  = o tempo total para o estabelecimento da ZAP (min).

### Tempo necessário para formação inicial da ZAP ( $t_f$ )

O tempo necessário para a formação da ZAP é dado pela equação 4.40 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$t_f = (1 - F) t_\delta \quad (\text{eq. 4.40})$$

onde:

F = a 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 4.41 (GUPTA et al., 1997; 2000; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$F = \frac{\int_{V_b}^{V_x} (C_o - C_e) dx}{C_o (V_x - V_b)} \quad (\text{eq. 4.41})$$

Percentual de saturação da coluna

O percentual de saturação da coluna é obtido pela equação 4.42 (GUPTA, et al., 1997; KUNDU; GUPTA, 2005):

$$\%S = \left[ 1 - \left( \frac{\delta(1 - F)}{D} \right) \right] \times 100 \quad (\text{eq. 4.42})$$

onde:

S = o percentual de saturação da coluna (cm);

D = a profundidade do leito (cm);

F = capacidade fracional do adsorvente

## Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela equação 4.43 (GASPAR, 2003):

$$q = \frac{C_o F}{m} \int_0^t \left(1 - \frac{C_e}{C_o}\right) dt \quad (\text{eq. 4.43})$$

onde:

$q$  = a capacidade máxima da coluna ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_o$  = a concentração inicial do efluente ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$F$  = fluxo volumétrico ( $\text{L min}^{-1}$ );

$C_e$  = concentração do efluente que sai da coluna ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$m$  = a massa de adsorvente empacotado na coluna;

$t$  = o tempo em minutos.

## Tempo de contato do leito vazio

Em alguns sistemas de escala real, um comportamento padrão não é observado, a curva de ruptura dependerá da profundidade do leito adsorvente. Essa dependência pode ser determinada realizando-se experimentos em coluna em escala piloto, na mesma vazão, variando-se as profundidades (ou alturas) do leito adsorvente. Em seguida, determinam-se os tempos de ruptura de cada curva, obtidos a partir da concentração de ruptura que deve ser a mesma para todas as curvas de ruptura. O tempo de contato do leito vazio (EBCT) é a medida de quanto tempo uma parcela do fluido permanece na coluna, baseando-se no fato de que a coluna não contém material adsorvente (COONEY, 1999). O EBCT é dado pela equação 4.44:

$$EBCT \text{ (min)} = \frac{V_L}{H \times A_{sec}} \quad (\text{eq. 4.44})$$

onde:

$V_L$  = o volume total da coluna vazia ( $\text{cm}^3$ );

$H$  = a carga hidráulica ( $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ );

$A_{sec}$  = a área da seção transversal ( $\text{cm}^2$ ).

### Taxa de uso do adsorvente

É dada pela razão entre a massa do adsorvente na coluna e o volume de solução tratada no ponto de ruptura (COONEY, 1999).

$$\text{Taxa de uso do adsorbente} = \frac{m}{V_b} \quad (\text{eq. 4.45})$$

onde:

$m$  = a massa de material adsorvente dentro da coluna (g);

$V_b$  = o volume de solução tratada no ponto de ruptura (L).

## Modelos de adsorção em leito fixo

### Modelo de Thomas – Previsão da curva de ruptura

Esse modelo pressupõe um comportamento do leito em fluxo contínuo e usa a isoterma de Langmuir para o equilíbrio e cinética de

reação de segunda ordem reversível. É aplicável para condições de adsorção favoráveis e desfavoráveis. Tradicionalmente, esse modelo é utilizado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos. O modelo de Thomas pode ser expresso pelas equações 4.46 a 4.49 (AKSU; GÖNEN, 2004).

(a) Em função do volume do efluente

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\left[ \frac{k_{TH}q_o m - C_o V_{ef}}{F} \right]}} \quad (\text{eq. 4.46})$$

que, após linearização, assume a seguinte forma

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_o m}{F} - \frac{k_{TH}C_o V_{ef}}{F} \quad (\text{eq. 4.47})$$

(b) Em função do tempo

$$\frac{C_e}{C_o} = \frac{1}{1 + e^{\left[ \frac{k_{TH}q_o m}{F} - k_{TH}C_o t \right]}} \quad (\text{eq. 4.48})$$

que, após linearização, assume a seguinte forma

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_e} - 1\right) = \frac{k_{TH}q_o m}{F} - k_{TH}C_o t \quad (\text{eq. 4.49})$$

onde:

$C_e$  = a concentração do metal na saída da coluna ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C_0$  = a concentração inicial da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$k_{TH}$  = a constante de Thomas ( $\text{L.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ );

$q_0$  = a máxima concentração do soluto na fase sólida, ou seja, a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$m$  = a massa de adsorvente em gramas (g);

$F$  = o fluxo volumétrico em ( $\text{L min}^{-1}$ );

$V$  = o volume efluente à coluna (mL);

$t$  = tempo em minuto.

### Modelo de Yoon & Nelson

Yoon; Nelson (İPEK; KABAY; YUKSEL, 2013) desenvolveram um modelo relativamente simples, abordando o processo de adsorção de gases no que diz respeito ao carvão ativado. Esse modelo não só é mais simples do que os outros modelos como também não exige dados detalhados relativos às características do soluto, ao tipo de adsorvente e às propriedades físicas do leito.

A equação não linear para este modelo é expressa como:

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp [k(\tau - t)]} \quad (\text{eq. 4.50})$$

que, após linearização, assume a seguinte forma:

$$t = \tau + \frac{1}{k} \ln \left( \frac{C_e}{C_0 - C_e} \right) \quad (\text{eq. 4.51})$$

## Modelo BDST de Adam-Bohard

O BDST (Bed Depth Service Time) é um modelo empregado para prever a relação entre profundidade do leito,  $Z$  e tempo de serviço (VIJAYARAGHAVAN; PRABU, 2006). Esse modelo é utilizado apenas para descrever a parte inicial da curva de ruptura até o ponto de interrupção na faixa de 10–50% dos pontos de saturação. Esse modelo foi desenvolvido para fazer uma estimativa dos parâmetros, capacidade de adsorção máxima  $N_0$  ( $\text{mg cm}^{-3}$ ) e constante cinética  $K$ . O modelo BDST foi, originalmente, desenvolvido por Bohart e Adams e pode ser expresso pela equação 4.52 (SINGH; PANT, 2006).

$$h \left( \frac{C_0}{C_b} - 1 \right) = h \left( \exp \left( \frac{N_0 Z}{v} \right) - 1 \right) - 1 \quad (\text{eq. 4.52})$$

onde

$C_b$  = a concentração do metal no volume de ruptura (na saída da coluna) ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_0$  = a concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K$  = a constante de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ );

$N_0$  = a capacidade máxima de adsorção por volume da coluna em  $\text{mg cm}^{-3}$ ;

$Z$  = a altura da coluna em  $\text{cm}$ ;

$v$  = a taxa de velocidade linear do efluente atravessando a coluna em ( $\text{cm h}^{-1}$ );

$t$  = o tempo em horas.

Hutchins (1973) propôs uma relação linear entre a profundidade do leito e tempo de serviço, reorganizando a equação 4.52.

$$t_b = \frac{N_o}{C_o v} - \frac{1}{C_o} h \left( \frac{C_o}{C_b} - 1 \right) \quad (\text{eq. 4.53})$$

onde

$C_b$  = a concentração do metal no volume de ruptura (na saída da coluna) ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_o$  = a concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K$  = a constante de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ );

$N_o$  = a capacidade máxima de adsorção por volume da coluna em  $\text{mg cm}^{-3}$ ;

$Z$  = a altura da coluna em cm;

$v$  = a taxa de velocidade linear do efluente atravessando a coluna em ( $\text{cm h}^{-1}$ );

$t_b$  = o tempo no volume de ruptura em horas (h)

Outro parâmetro interessante do ponto de vista operacional é a chamada profundidade crítica do leito ( $Z_o$ ), que é a altura teórica de adsorvente mínima suficiente para assegurar a remoção total do poluente até uma concentração  $C_b$ . A estimativa de  $Z_o$  pode ser calculada como a equação (4.54) a partir de  $T_b=0$ .

$$Z_o = \frac{v}{N_o} h \left( \frac{C_o}{C_b} - 1 \right) \quad (\text{eq. 4.54})$$

onde

$C_b$  = a concentração do metal no volume de ruptura (na saída da coluna) ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_o$  = a concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K$  = a constante de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}\text{h}^{-1}$ );

$N_o$  = a capacidade máxima de adsorção por volume da coluna em  $\text{mg cm}^{-3}$ ;

$Z_o$  = a profundidade crítica do leito (cm);

$v$  = a taxa de velocidade linear do efluente atravessando a coluna em ( $\text{cm h}^{-1}$ ).



# **APLICAÇÕES DE ADSORVENTES LIGNOCELULÓSICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES AQUOSOS**

*Ronaldo Ferreira do Nascimento*

*Vicente de Oliveira Sousa Neto*

*Diego de Quadros Melo*

*Francisco Wagner de Sousa*

*Sarah de Abreu Moreira*

*André Gadelha de Oliveira*

## **Uso do bagaço de caju como bioadsorvente para a remoção de metais tóxicos de meio aquoso, empregando-se sistemas de batelada e coluna de leito fixo**

O tratamento químico dado ao bagaço do pedúnculo de caju (BPC) tem como objetivo aumentar sua capacidade de adsorção. Resultados de diferentes tratamentos químicos obtidos por Moreira (2008), estudando BPC, são apresentados na tabela 5A.1 É possível constatar que os valores de capacidade de adsorção do material submetido ao tratamento com NaOH 0,1mol L<sup>-1</sup> (T1) foram, em geral, mais eficazes do que os outros tratamentos e também mais eficazes do que o bagaço de caju bruto. Também se observa que o tempo de tratamento (3 horas, 6 horas e 24 horas) não influenciou no desempe-

nho de adsorção do material. O percentual de remoção dos íons metálicos pelo BPC tratado e não tratado são mostrados na figura 5A.1.

Na figura 5A.1, 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 íons metálicos  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  pela casca de coco verde tratada com NaOH 0,1 e 1,0 mol L<sup>-1</sup> foi acima de 90%. Kumar; Bandyopadhyay (2006) também observaram que, quando tratada com NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>, a casca de arroz alcançou um aumento de percentagem de remoção de 75 a 97% de  $Cd^{2+}$  quando comparada com a casca de arroz sem tratamento.

Tabela 5A.1 Capacidade de adsorção (mg.g) dos íons metálicos pelo bagaço do pedúnculo de caju com diversos tratamentos químicos e tempo de contato.

Tratamentos	Pb <sup>2+</sup>		Cu <sup>2+</sup>		Ni <sup>2+</sup>		Cd <sup>2+</sup>		Zn <sup>2+</sup>						
	3h	6h													
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	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
HCl0,1M															
T3	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
HCl 1,0M															
T4	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
HNO <sub>3</sub> 0,1M															
T5	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
HNO <sub>3</sub> 1,0M															
T6H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 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
T7H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 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
T8H <sub>2</sub> O 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
T9H <sub>2</sub> O 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
T10Bruto	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

Fonte: SOUSA et al. (2007).

Os tratamentos T8 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  0,1 mol L<sup>-1</sup>) e T9 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  1,0 mol L<sup>-1</sup>) apresentaram um percentual de remoção satisfatório para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . O tratamento T8 apresentou valores de 98,4% e 95,8% de remoção para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. No tratamento T9, os valores foram de 98,2% e 94,3% para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Essa mesma relação não foi observada para outros íons metálicos. O tratamento T1 é o mais eficaz por apresentar as melhores capacidades de adsorção para todos os íons metálicos em um tempo de contato de 3 horas. Como exemplo, a figura 5A.1 apresenta a percentagem de remoção de  $\text{Zn}^{2+}$  nos diversos tratamentos.

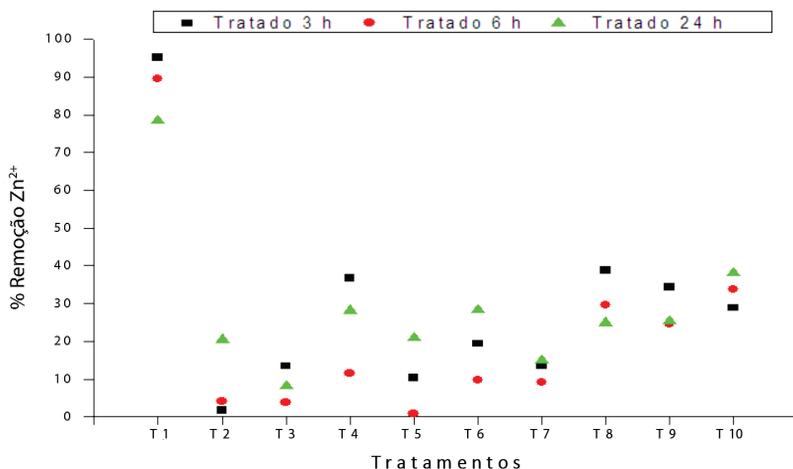


Figura 5A.1 Percentual de remoção do íon  $\text{Zn}^{2+}$  da solução multielementar pelo BPC com diversos tratamentos químicos.

## Efeito do tamanho das partículas

De acordo com Rao, Parwate e Bhole (2002), o tamanho da partícula adsorvente tem uma influência significativa sobre a cinética de adsorção devido à mudança no número de sítios de adsorção. O

estudo do efeito do tamanho da partícula do BPC foi também verificado por Moreira (2008) para quatro tamanhos de partícula, 20–59, 60–99, 100–149 e 150–200 mesh, os resultados são mostrados na figura 5A.2.

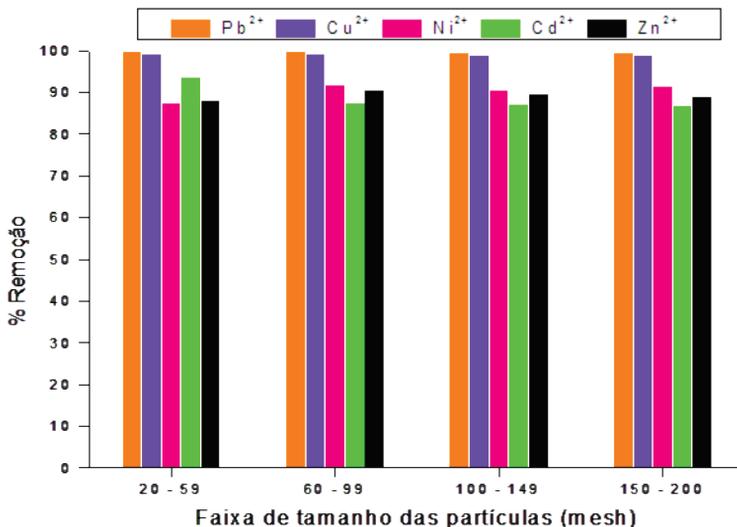


Figura 5A.2 Percentual de remoção dos íons metálicos pelo BPC tratado para diferentes faixas de tamanho de partículas. Condições: solução multielementar  $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0,  $C_{\text{biomassa}} = 30 \text{ g.L}^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Observa-se, na figura 5A.2, que o tamanho das partículas do BPC pouco influenciou na eficiência de remoção dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . Os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  apresentaram um aumento similar no percentual de remoção com a diminuição do tamanho das partículas. Segundo Leusch e Volesky (1995) e Tarley; 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. Segundo Pino et al. (2006), é importante ressaltar que tanto a forma quanto a superfi-

cie das partículas influenciam na adsorção. Partículas maiores com formas esféricas, em geral, apresentam maior adsorção devido a uma maior transferência de massa do que as partículas pequenas. Nesse 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.

### **Efeito da concentração de adsorvente**

Estudos foram realizados com bagaço de caju 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<sup>-1</sup> (figura 5A.3). Os resultados mostram que, para o íon Pb<sup>2+</sup>, o aumento da concentração do adsorvente pouco influenciou na capacidade de remoção desse íon. Esse mesmo comportamento foi observado por Sekhar et al. (2003) quando utilizaram a casca da Sarsaparilla Indiana (*Hemidesmus indicus*) na remoção de Pb<sup>2+</sup> em solução aquosa. Entretanto, pode ser observado o contrário para os íons Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. O percentual de remoção para esses íons aumenta 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 varia de 10 para 100 g L<sup>-1</sup>. De acordo com Espósito et al. (2001), um aumento na concentração da biomassa geralmente aumenta a biossorção dos íons metálicos, devido a um aumento na quantidade de sítios ativos disponíveis. Desses resultados, pode-se concluir que uma dose de 50 g.L<sup>-1</sup> do adsorvente (BPC) é suficiente para um máximo de remoção dos íons metálicos estudados.

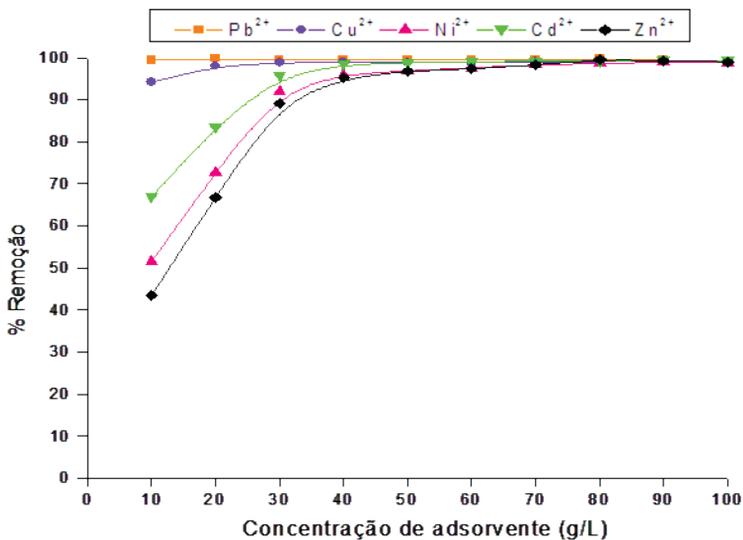
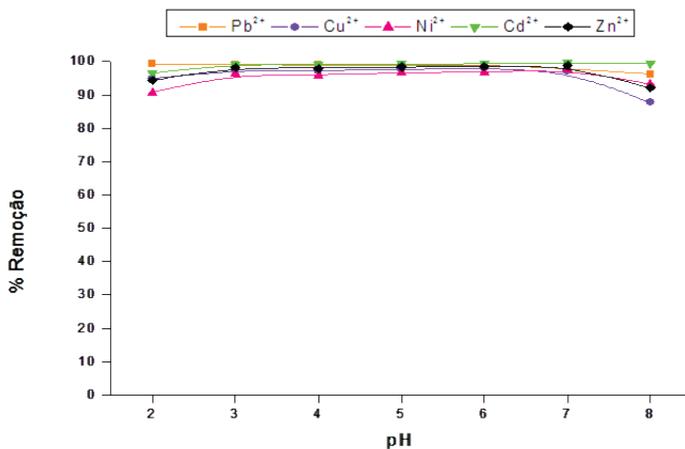


Figura 5A.3 Efeito da concentração de adsorvente na remoção dos íons metálicos pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar  $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

### Influência do pH na remoção dos íons metálicos

O pH é um dos parâmetros mais importantes no processo de biossorção de íons tóxicos, visto que a especiação dos mesmos em solução aquosa e a carga dos sítios ativos na superfície podem mudar, dependendo do valor de pH do meio (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004; Blázquez et al., 2005). Na figura 5A.4, são apresentados os resultados de adsorção dos íons metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) em função do valor de pH da solução.



**Figura 5A.4.** Influência do pH na remoção dos íons metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , tamanho de partícula 20–59 mesh,  $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g.L}^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

De acordo com os resultados apresentados na figura 5A.4, o aumento no valor de pH pouco influenciou no percentual de remoção do  $\text{Pb}^{2+}$ . Resultado semelhante foi encontrado por Sekhar et al. (2003), os quais verificaram que a variação de pH da solução (2,0-9,0) também não influenciou no percentual de remoção do  $\text{Pb}^{2+}$  pelo uso da casca da Sarsaparilla Indiana (*Hemidesmus indicus*). Entretanto, pode ser observado que, para  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , a remoção é favorecida pelo aumento do valor de pH da solução. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que a dependência da disponibilidade do íon metálico está estritamente ligada aos grupos funcionais presentes na biomassa e a natureza química do cátion metálico na solução. Em valores baixos de pH, a superfície do adsorvente está estreitamente associada com os íons hidrônios ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), que limitam a adsorção dos cátions metálicos devido às forças repulsivas que atuam, uma vez que esses íons competem com o cátion metálico pelos sítios ativos do adsorvente (AKSU, 2001; FIOLE et al., 2006; PINO et al., 2006; SOUSA, 2007). No entanto, é observado que o aumento no valor do pH de

3,0 para 7,0 não produz uma pronunciada percentagem de remoção dos íons metálicos da solução multielementar, usando bagaço de caju.

Em pH 8,0, pode-se observar uma diminuição da percentagem de remoção para todos os íons metálicos. A baixa disponibilidade dos íons metálicos em valores elevados 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).

### Cinética de adsorção

Os resultados de um estudo de cinética de íons metálicos aqui discutidos refletem o trabalho realizado por Moreira (2008) para verificar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio de adsorção. Os resultados obtidos a partir do estudo de cinética de adsorção envolvendo os íons metálicos de uma solução multielementar pelo adsorvente BPC tratado são apresentados na figura 5A.5.

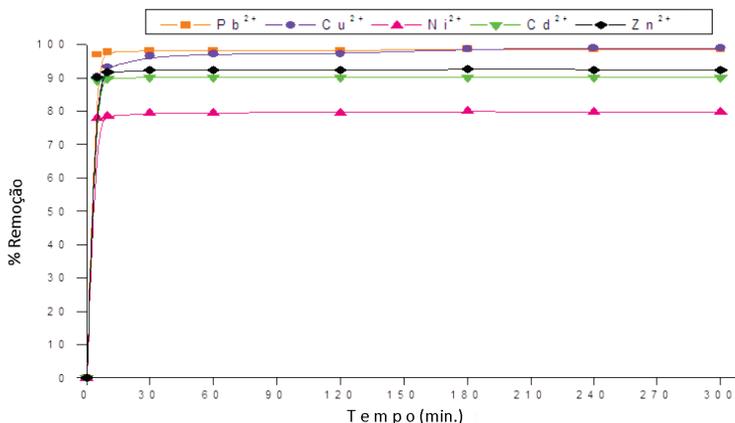


Figura 5A.5 Cinética de adsorção dos íons metálicos pelo BPC tratado. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh,  $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g L}^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Um processo rápido de cinética de adsorção tem uma valiosa importância prática, uma vez que esta facilita a utilização de colunas de leito fixo de menor volume, o que assegura eficiência e economia no processo total (PINO, 2005). O curto período de tempo necessário para alcançar as condições de equilíbrio, além de ser vantajoso para o processo, é considerado um excelente indicador da natureza do processo de adsorção dos íons metálicos em estudo ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ), usando adsorvente (BPC) tratado. Geralmente, os dados de cinética de adsorção revelam se o processo é controlado por interações físicas e/ou químicas ou por um processo de difusão (SOUSA NETO et al., 2011).

Resultados similares são relatados nos estudos realizados por Sousa et al. (2007) e Pino et al. (2006), utilizando o pó da casca de coco verde (tratado e não tratado) para a adsorção de íons metálicos tóxicos de efluente aquoso para a adsorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$ . Esses autores sugeriram que a adsorção foi devida às interações físico-químicas entre o adsorvente e o adsorbato 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 a adsorção. Os parâmetros cinéticos foram obtidos por meio das equações dadas na seção 4.8 no capítulo 4.

Os resultados da tabela 5A.2 mostram que os valores de capacidade experimentais ( $q_e$ ) apresentam 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 ( $R^2$ ), indica que os resultados de pseudo-segunda ordem estão mais bem correlacionados do que os de pseudo-primeira ordem. Assim, esses resultados sugerem que o processo de biossorção dos íons metálicos estudados pelo bagaço do pedúnculo de caju tratado segue o modelo de pseudo-segunda ordem, indicando que o tipo principal de mecanismo que controla a adsorção segue uma interação química

entre esses 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  $t^{0,5}$ , o qual preconiza que, se o gráfico é linear e passa pela origem, o mecanismo de adsorção predominante é o de difusão (HO; MCKAY, 1999c). Neste estudo, o comportamento do gráfico de  $q_t$  versus  $t^{0,5}$  e o valor do coeficiente de correlação mostrou que não houve boa correlação linear, nem obstante, uma reta que passasse pela origem. Comportamento semelhante também foi constatado por Sousa et al. (2007).

Tabela 5A.2 Parâmetros de cinética de adsorção no BPC tratado. Condições: solução multielementar  $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh,  $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g L}^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

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

Fonte: Moreira, 2008. Dados originais.

## Isotermas de adsorção

### Isotermas de adsorção em sistema monoelementar

Concentrações elevadas de íons metálicos tóxicos em rios, lagos, água do mar e outras águas naturais representam um grande risco para as plantas, animais e a saúde humana. Vários íons metálicos tóxicos são despejados no meio ambiente por meio de diversas atividades industriais, constituindo uma das principais causas de poluição ambiental. Resíduos de bagaço de caju têm sido pouco investigados como adsorventes para a remoção de íons metálicos das águas residuais por pesquisadores. O conhecimento do equilíbrio de adsorção por meio do estudo das isotermas é uma etapa importante na investigação do uso de um adsorvente em determinado processo de separação (MILHOME, 2006). Mediante a obtenção de isotermas de adsorção é possível observar a relação existente entre a quantidade de adsorbato presente na superfície da biomassa e a quantidade de adsorbato em equilíbrio com a solução (NASCIMENTO et al., 2012).

As isotermas de adsorção dos íons metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) no bagaço do pedúnculo de caju (BPC) tratado com  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}/3\text{h}$  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 na figura 5A.6.

As isotermas obtidas para a adsorção dos íons metálicos pelo BPC tratado são exemplos de adsorção física com forças de interação adsorvente-adsorbato fortes, geralmente observada em sólidos com ampla distribuição de tamanho de poro (BRANDÃO, 2006). Em trabalhos realizados por Sousa (2007) e Gomes (2000), as isotermas de adsorção monoelementar seguem modelo de Langmuir e podem ser classificadas no formato do tipo L segundo a classificação dada por Giles e Smith (1974). As curvas do tipo L indicam que, à medida que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos, fica mais difícil a aco-

modação 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.

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 (RORRER; HSIEN; WAY, 1993). 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 à 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 à obstrução ou bloquear completamente os poros, impedindo, assim, a adsorção no interior das partículas. Os dados experimentais 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 5.1), podem ser obtidos os principais parâmetros envolvidos na isoterma de adsorção,  $q_{\max}$ , (capacidade máxima de adsorção do metal pelo biossorvente) e  $K_L$  (afinidade do biossorvente pelo metal).  $q_{\max}$  é obtido por meio do coeficiente linear (a), e  $K_L$  por meio do coeficiente angular (b) da equação reta resultante da regressão linear, tal que os coeficientes são  $1/q_{\max}$  versus  $1/C_e$ .

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max}} + \left( \frac{1}{q_{\max} K_L} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{eq. 5.1})$$

O modelo de Freundlich 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 5.2, onde  $K_F$  (medida da capacidade do adsorvente) é obtido por meio do coeficiente linear (a) e  $1/n$  (medida da intensidade da adsorção) é obtido por meio do coeficiente angular (b) da equação da reta resultante dos gráficos de  $\log q$  versus  $\log C_e$ .

$$\text{Log}q = \text{Log}K_F + \frac{1}{n}\text{Log}C_e \quad (\text{eq. 5.2})$$

As isotermas de adsorção, em sistema monoelementar, de Langmuir e Freundlich dos íons metálicos estudados são mostradas na figura 5A.6. Os parâmetros determinados para cada modelo encontram-se na tabela 5A.3.

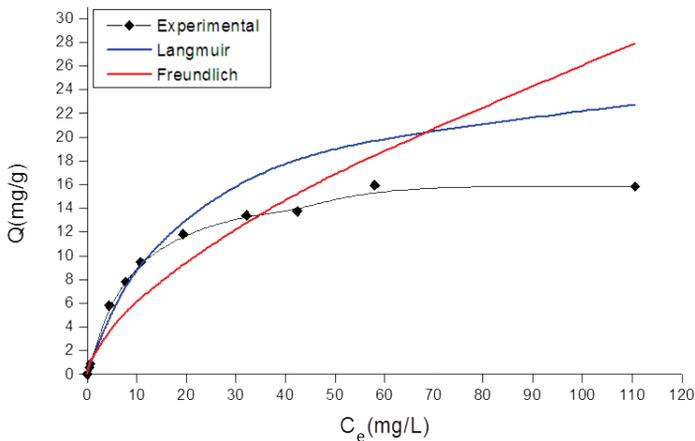


Figura 5A.6 Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção monoelementar para o íon  $Zn^{2+}$  no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh,  $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g L}^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Tabela 5A.3. Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) em sistema monoelementar.

Íon	Langmuir			Freundlich		
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> .L <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	1/n	$R^2$
Pb <sup>2+</sup>	0,0066	16,0514	0,9278	0,0539	1,4455	0,9219
Cu <sup>2+</sup>	0,0305	33,1126	0,9009	1,2257	0,9155	0,956
Ni <sup>2+</sup>	0,1293	11,5875	0,9998	1,0745	0,5045	0,9372
Cd <sup>2+</sup>	0,1753	7,6983	0,9910	2,0450	1,0820	0,9588
Zn <sup>2+</sup>	0,04991	26,9542	0,9925	1,4545	0,6279	0,9119

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

A aplicação dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich revela que a isoterma de Langmuir descreve adequadamente o mecanismo de adsorção para Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, enquanto que o Cu<sup>2+</sup> segue a isoterma de Freundlich, ao passo que o Pb<sup>2+</sup> se ajusta bem a ambos os modelos, como pode ser observado pelos valores de coeficiente de correlação  $R^2$  apresentados.

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

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:

$$R_L = \left( \frac{1}{1 + K_L C_0} \right) \quad (\text{eq. 5.3})$$

Tabela 5A.4 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<sup>-1</sup>.

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

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

O parâmetro  $R_L$  pode ser usado para prever a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato. De acordo com Ngah; Endud; Mayanar (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 desses metais no BPC tratado foi favorável (tabela 5A.4).

### Isotermas de adsorção em sistema multielementar

A isoterma de adsorção para o íon zinco em um sistema multielementar no BPC tratado é mostrada na figura 5A 1-7.

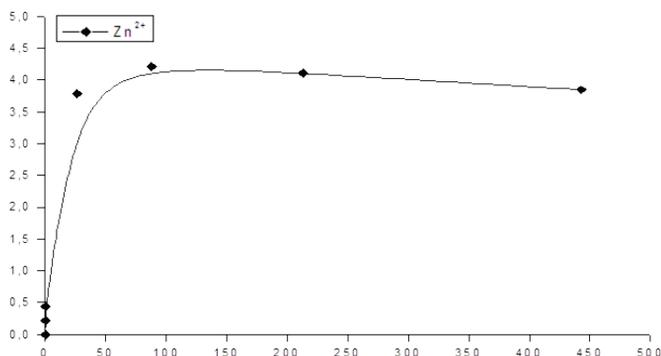


Figura 5A.7 Isoterma de adsorção multielementar para o íon Zn<sup>2+</sup> no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh,  $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g.L}^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Os dados experimentais apresentados na figura 5A.7 foram aplicados aos modelos de Langmuir e Freundlich por meio de suas equações linearizadas (eq. 5.9 e eq. 5.10), respectivamente. As isotermas multielementar de Langmuir e Freundlich para BPC tratado para o íon zinco é mostrado na figura 5A.8. Os parâmetros determinados para cada modelo para todos os íons chumbo, cobre, cádmio, níquel e zinco encontram-se na tabela 5A.5

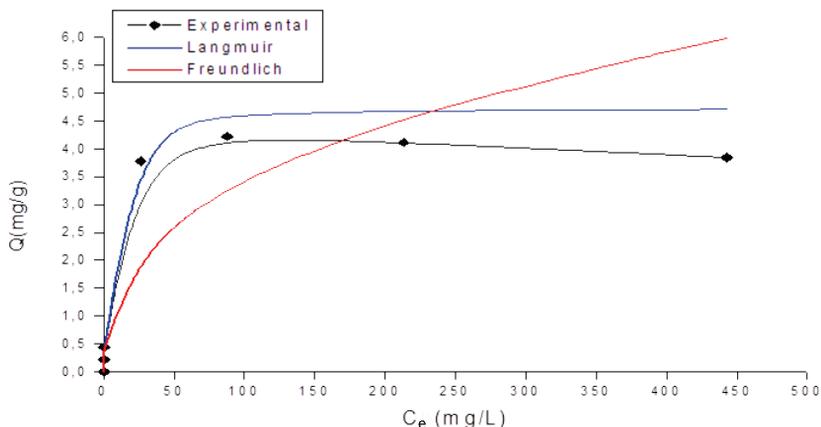


Figura 5A.8 Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isoterma experimental de adsorção multielementar para o íon  $Zn^{2+}$  no BPC tratado. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh,  $C_{biomassa} = 50g.L^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^{\circ}C$ ).

Tabela 5A.5 Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) em sistema multielementar.

Íon	Langmuir			Freundlich		
	$K_L (L mg^{-1})$	$q_{max} (mg.g^{-1})$	$R^2$	$K_L (mg^{1-1/n}.L^{1/n}.g^{-1})$	$1/n$	$R^2$
$Pb^{2+}$	0,0860	13,4771	0,9788	1,3772	0,9436	0,9265
$Cu^{2+}$	0,1033	13,6426	0,9993	1,2235	0,4474	0,9808
$Ni^{2+}$	0,539	2,8612	0,9994	0,6152	0,3527	0,8467
$Cd^{2+}$	1,2680	3,9510	0,9970	1,0046	0,2874	0,9418
$Zn^{2+}$	0,4776	4,7304	0,9926	0,6893	0,355	0,9214

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

A aplicabilidade dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich revela que a isoterma de Langmuir descreve 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 na tabela 5A.5. A capacidade de adsorção dos metais tóxicos em estudo seguiu a seguinte ordem:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ , a qual pode ser atribuída à especificidade dos sítios ativos, a diferentes afinidades de adsorção ou ao efeito competição. Sekhar et al. (2003) relataram que, em sistemas multicomponentes, algumas interações como carga iônica, raio iônico e potencial de eletrodo influenciam na remoção de íons metálicos, porém uma ordem baseada nestes fatores é muito difícil. O aumento constante de  $q_{\text{max}}$  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  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , onde se observou uma mudança de ordem. No entanto, propriedades como a eletronegatividade e o potencial de eletrodo padrão não se relacionaram com essa ordem. Na tabela 5A.6, estão listadas algumas propriedades que podem influenciar a adsorção destes cátions no bagaço do pedúnculo de caju tratado.

Tabela 5A.6 Propriedades da tabela periódica dos íons metálicos em estudo (Atkins; Jones, 2001).

Íon metálico	Raio iônico (Å)	Eletronegatividade de Pauling	Potencial de eletrodo padrão $e^0$ volts (25°C, 1atm)
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	1,32	2,30	-0,13
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	0,72	1,90	+0,34
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	0,78	1,90	-0,23
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	1,03	1,70	-0,40
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	0,83	1,60	+0,76

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

Tabela 5A.7. Faixa de valores do fator de separação ( $R_L$ ) calculados para os íons metálicos em estudo para uma concentração multielementar entre 10 e 1000 mg L<sup>-1</sup>.

Íon metálico	Faixa de $R_L$
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	0,2414 – 0,0301
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	0,1887 – 0,0089
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	0,1576 – 0,0040
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	0,0465 – 0,0016
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	0,1609 – 0,0033

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

Os valores de  $R_L$  obtidos para todos os íons metálicos estudados encontraram-se entre 0 e 1, indicando que a adsorção desses metais no bagaço do pedúnculo de caju tratado foi favorável para um sistema multielementar, tabela 5A.1–7.

### 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 (equação 5.4) (DEOSARKAR; PANGARKAR, 2004).

$$q = \frac{q_i K_i C_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_j} \quad (\text{eq. 5.4})$$

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 monossistema (mg metal/ g adsorvente), e  $K$  constante de Langmuir.

Os resultados do estudo para o íon cádmio são apresentados na figura 5A 1-9. A comparação entre os resultados das capacidades de adsorção experimental e predito pela teoria mostrou uma diferença substancial entre esses 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 íon metálico na presença de outros íons,  $q_{\text{Mix}}$ , pela capacidade do mesmo metal quando este está sozinho na solução,  $q$ , de tal forma que (MOHAN; CHANDER, 2001):

Quando  $q_{\text{Mix}}/q > 1$ , a adsorção 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 adsorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos.

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

A tabela 5A 1-8 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.

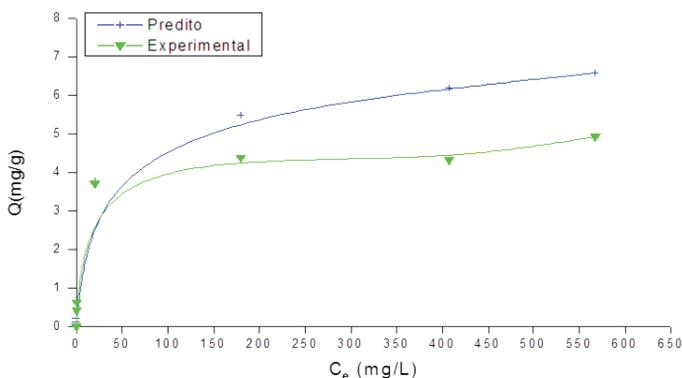


Figura 5A.9 Comparação entre o modelo experimental e o predito para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  numa solução multielementar. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh,  $C_{\text{biomassa}} = 50 \text{ g.L}^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Tabela 5A.8. 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.

Bioadsorventes	$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )					pH	T(°C)	$C_{biomassa}$ (g.L <sup>-1</sup> )	Referência
	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$				
<b>Bagaço do pedúnculo de caju</b>	16,05	33,11	11,59	7,70	26,95	5,0	28	50	MOREIRA, 2008
<b>Bagaço do pedúnculo de caju (multielementar)</b>	13,47	13,64	2,86	3,95	4,73	5,0	28	50	MOREIRA, 2008
<b>Polpa de beterraba</b>	43,50	-	-	46,10	-	5,0	25	40	PEHLIVAN et al., 2008
<b>Casca de arroz tratada</b>	54,00	10,80	5,40	14,40	7,47	6,0	32	3	KRISHNANI et al., 2008
<b>Pó da casca de coco verde tratado</b>	8,32	10,45	6,71	17,51	11,78	5,0	30	40	SOUSA, 2007
<b>Pó da casca de coco verde tratado (multielementar)</b>	7,89	5,09	1,72	3,24	13,26	5,0	30	40	SOUSA, 2007
<b>Madeira de papaya</b>	-	19,90	-	17,35	14,44	5,0	30	5	SAEED; AKHTER; IQBAL et al., 2005
<b>Carvão derivado de cana-de-açúcar</b>	-	-	-	38,03	31,11	4,5	25	6	MOHAN; SINGH, 2002
<b>Carvão derivado de cana-de-açúcar (multielementar)</b>	-	-	-	29,77	19,02	4,5	25	6	MOHAN; SINGH, 2002

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

## Adsorção em coluna de leito fixo

### Caracterização física do leito adsorvente

A determinação de algumas propriedades físicas do leito fixo adsorvente na coluna é fundamental para o sucesso do processo de adsorção. Estudos realizados por Moreira (2008) para posterior tratamento dos dados experimentais e os resultados são apresentados na tabela 5A. 9.

Tabela 5A.9 Parâmetros físicos do adsorvente (bagaço do pedúnculo de caju) e do sistema de coluna.

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

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

### Escolha de parâmetros operacionais ideais da coluna de leito fixo (vazão e altura do leito)

Os experimentos iniciais levam em conta o efeito da vazão e altura do leito na adsorção dos íons metálicos tóxicos ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ) para otimização das condições operacionais da coluna. Ensaio realizados para determinar a melhor vazão na remoção dos íons metálicos testaram as vazões de  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  e  $6,0 \text{ mL}$

$\text{min}^{-1}$  com altura de leito constante igual a 12,0 cm (equivalente à massa de 2,50 g do BPC tratado). As curvas de ruptura obtidas com solução multielementar são apresentadas na figura 5A.10.

De acordo com os resultados apresentados na figura 5A.10 e tabela 5A.10, observa-se que tanto o volume de ruptura quanto o volume de saturação diminuem consideravelmente quando a vazão varia de  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  para  $6,0 \text{ mL min}^{-1}$  (tabela 5A.10). Esse comportamento deve-se ao fato de que o aumento da vazão causa diminuição no tempo de residência dos íons metálicos no leito adsorvente, e assim diminuição na eficiência de remoção dos íons metálicos. 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; GUPTA, 2005; HAN et al., 2006; MALKOC; NUHOGLU, 2006).

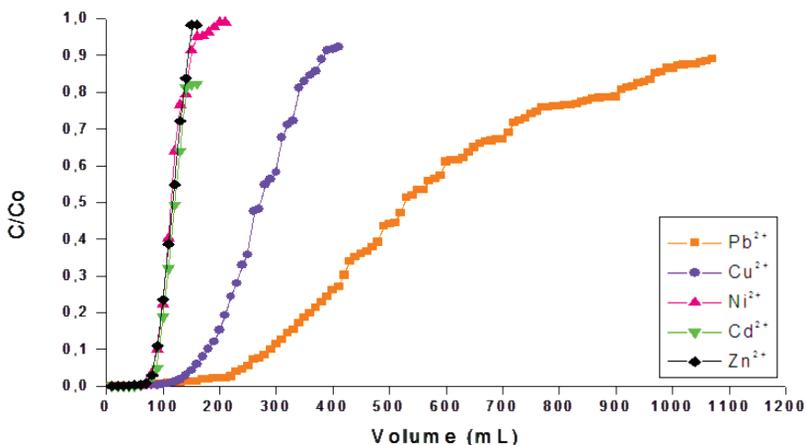


Figura 5A.10 Curva de ruptura dos íons metálicos para uma vazão volumétrica de 3,0 mL/min. Condições: solução multielementar  $\text{Co} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Tabela 5A.10 Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de saturação ( $V_x$ ) obtidos para as vazões estudadas. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , 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 <sup>-1</sup>		6,0 mL.min <sup>-1</sup>	
	$V_b$ (mL)	$V_x$ (mL)	$V_b$ (mL)	$V_x$ (mL)
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	240	1060	70	470
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	150	400	60	190
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	80	160	40	100
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	90	140	40	90
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	80	150	40	80

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

Na tabela 5A.11, 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<sup>-1</sup>, devido ao maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato para todos os íons metálicos estudados.

Tabela 5A.11 Tempo de detenção hidráulico observado (TDH) para o sistema de coluna nas diferentes vazões estudadas. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , 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 <sup>-1</sup> )	Carga hidráulica (mL.min <sup>-1</sup> .cm <sup>2</sup> )	TDH (min)
3,0	3,16	366,6
6,0	6,31	83,3

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

A vazão estabelecida de  $3,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , sinaliza melhor eficiência para verificar a influência da variação da altura do leito na adsorção dos íons metálicos na coluna. Desse modo, os autores testaram as alturas de leito de 8,0 e 12,0 cm, o que representa uma massa de 1,50g e 2,50g do BPC tratado, respectivamente. As curvas de ruptura obtidas são apresentadas na figura 5A.11.

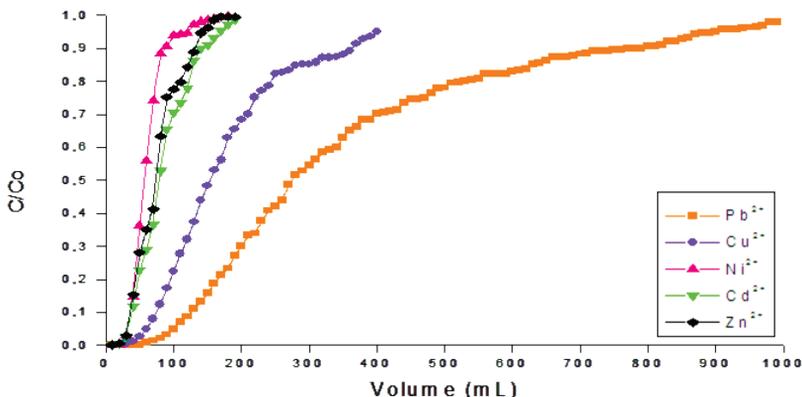


Figura 5A.11 Curva de ruptura dos íons metálicos para uma altura de leito de 8,0 cm. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh, vazão =  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

A partir dos resultados apresentados nas figuras 5A.11, observa-se que, com o aumento na altura do leito adsorvente, os volumes de ruptura também aumentam (tabela 5A.12). 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; NUHOGLU, 2006).

Tabela 5A.12 Volumes de ruptura ( $V_b$ ) e volumes de saturação ( $V_x$ ) obtidos para as alturas de leito estudadas. Condições: solução multielementar  $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh, vazão =  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$  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)
$\text{Pb}^{2+}$	90	900	240	1060
$\text{Cu}^{2+}$	60	400	150	400
$\text{Ni}^{2+}$	30	160	80	160
$\text{Cd}^{2+}$	30	130	90	140
$\text{Zn}^{2+}$	30	140	80	150

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

### Curvas de ruptura – sistema monoelementar

Na figura 5A.12, são mostradas as curvas de ruptura para sistema em solução monoelementar de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 5,0. A avaliação das curvas de ruptura de cada íon metálico estudado mostra que a coluna satura com um volume aproximado de 1500 mL de solução de  $\text{Pb}^{2+}$ ; 855 mL de  $\text{Cu}^{2+}$ ; 510 mL de  $\text{Ni}^{2+}$ ; 750 de  $\text{Cd}^{2+}$  e 555 mL para o íon  $\text{Zn}^{2+}$  (tabela 5A.13).

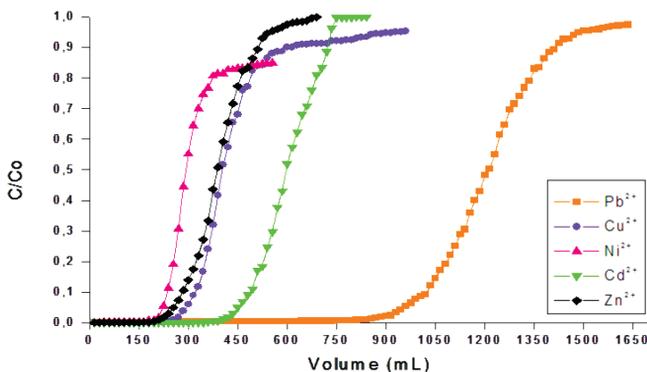


Figura 5A.12 Curvas de ruptura monoelementar dos íons ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) no bagaço do pedúnculo de caju tratado. Condições: solução monoelementar  $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh, vazão =  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ , altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Tabela 5A.13 Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução monoelementar Co = 100 mg L<sup>-1</sup>, pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh, altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente (28 ± 2°C).

Íon metálico	C <sub>b</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	C <sub>x</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	V <sub>b</sub> (mL)	V <sub>x</sub> (mL)	V <sub>x</sub> V <sub>b</sub> (mL)	F <sub>m</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )
Pb <sup>2+</sup>	4,47	79,65	915	1500	585	3,0
Cu <sup>2+</sup>	4,67	73,54	300	855	555	3,0
Ni <sup>2+</sup>	5,01	77,72	225	510	285	3,0
Cd <sup>2+</sup>	4,89	98,95	450	750	300	3,0
Zn <sup>2+</sup>	4,40	84,90	255	555	300	3,0

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

Dos valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos, podem ser calculados os principais parâmetros de coluna de leito fixo ( $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $t_p$ ,  $f$ ) bem como o percentual de saturação da coluna. Os resultados estão apresentados na tabela 5A.14 e revelam que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) foi máximo para o íon Pb<sup>2+</sup> (500 min) e mínimo para o Ni<sup>2+</sup> (170 min), enquanto que, para os íons Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>,  $t_x$  situa-se entre esses valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_\sigma$ ) encontrou-se entre 95–195 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária ( $t_p$ ) 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<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup>, respectivamente.

Tabela 5A.14. Parâmetros  $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $t_f$ ,  $f$ ,  $\delta$ , e o percentual de saturação da coluna para uma solução monoelementar.

Íon metálico	$t_x$ (min.)	$t_\sigma$ (min.)	$t_f$ (min.)	$f$	$\delta$ (cm)	% Saturação
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	500	195	98	0,496	5,8	75,52
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	285	185	96	0,484	11,7	49,64
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	170	95	52	0,448	9,7	55,46
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	250	100	52	0,480	6,1	73,76
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	185	100	51	0,491	9,0	62,07

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

A capacidade de adsorção da coluna foi determinada 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 5A.15.

Tabela 5A.15 Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas monoelementar de batelada e coluna. Condições: 100 mg L<sup>-1</sup> em pH 5,0.

Íon metálico	$q$ (mg g <sup>-1</sup> )	
	Adsorção em batelada	Adsorção em coluna
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	16,05	49,71
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	33,11	35,83
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	11,58	16,86
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	7,690	39,58
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	26,95	29,43

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

As capacidades de adsorção dos íons estudados seguem a seguinte ordem:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . Verifica-se que os valores das capacidades de adsorção para o sistema de coluna apresentam melhor desempenho do que as capacidades de adsorção do sistema em batelada. Gupta e Ali (2000) e Krishnani et al. (2008) relataram que as maiores capacidades de adsorção nas operações de coluna devem-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.

### Curvas de ruptura – sistema multielementar

Curvas de ruptura multielementar de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 5,0, obtidas para a remoção dos íons metálicos são mostradas na figura 5A.13. A avaliação das curvas de ruptura mostra que a coluna estudada satura com um volume de aproximadamente 1060 mL de solução para o  $\text{Pb}^{2+}$ ; 400 mL para o  $\text{Cu}^{2+}$ ; 160 mL para  $\text{Ni}^{2+}$ ; 140 mL para o  $\text{Cd}^{2+}$  e para o  $\text{Zn}^{2+}$  150 mL (tabela 5A.16).

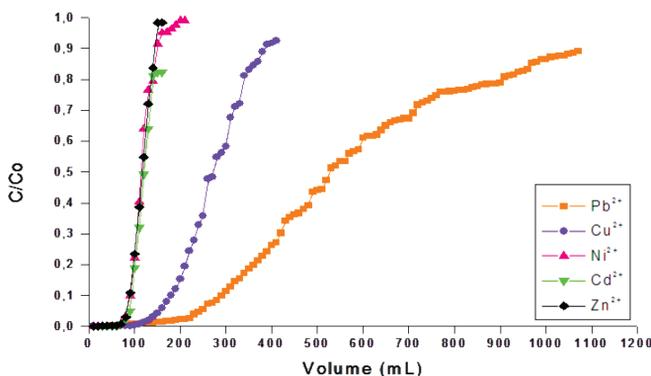


Figura 5A.13 Curvas de ruptura multielementar dos íons ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ) no bagaço do pedúnculo de caju tratado. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh, vazão =  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ , altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Tabela 5A.16 Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução multielementar  $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ , 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	$C_b$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_x$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$V_b$ (mL)	$V_x$ (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	$F_m$ ( $\text{mL.min}^{-1}$ )
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	3,22	62,21	240	1060	820	3,0
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	2,74	58,97	150	400	250	3,0
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	2,55	70,59	80	160	80	3,0
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	3,16	51,33	90	140	50	3,0
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	2,20	74,07	80	150	70	3,0

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

Dos dados apresentados na tabela 5A.16, observa-se que os volumes de ruptura e de saturação obtidos para a solução multielementar são menores do que os obtidos para a solução monoelementar, indicando que uma maior quantidade de efluente pode ser tratada quando a solução é monoelementar e que o efeito competição está presente para todos os íons metálicos (SOUSA, 2007).

A partir das curvas de ruptura mostradas na tabela 5A.16, calcularam-se os parâmetros  $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $t_p$ ,  $f$  e o percentual de saturação da coluna, conforme a seção 3.8.2. Os resultados constam na tabela 5A.17.

Tabela 5A.17 – Parâmetros  $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $t_p$ ,  $f$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.

Íon metálico	$t_x$ (min.)	$t_\sigma$ (min.)	$t_p$ (min.)	$f$	$\delta$ (cm)	% Saturação
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	353	273	74	0,728	11,8	73,41
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	133	83	40	0,517	10,7	56,75
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	53	27	13	0,500	8,0	66,75
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	47	17	8	0,507	5,2	78,71
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	50	23	13	0,452	7,5	65,66

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

Os resultados revelam que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) é máximo para o  $Pb^{2+}$  (353 min) e mínimo para  $Cd^{2+}$  (47 min), enquanto que  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  situam-se entre esses valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_o$ ) encontrou-se entre 17–273 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária ( $t_p$ ) situa-se entre 8–74 min. A capacidade fracional da coluna ( $f$ ), na zona de adsorção calculada, no momento do “breakpoint”, é de 0,728; 0,517; 0,500; 0,507 e 0,452 para  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , respectivamente.

As observações mencionadas acima fornecem uma relação direta entre o comprimento da zona de adsorção ( $\delta$ ) e o percentual de saturação no ponto de ruptura quando  $C/C_o = 0,5$ . Os resultados revelam que a maior percentagem de saturação é obtida para o  $Cd^{2+}$  com um menor comprimento da zona de adsorção, enquanto que, para os demais íons, com a presença de um maior comprimento da zona de adsorção, menores valores de saturação são observados. De acordo com Gupta et al. (1997) e Sousa (2007), as menores zonas de adsorção ( $\delta$ ) dão as melhores percentagens de remoção, quando sua capacidade fracional ( $f$ ) é grande.

A capacidade de adsorção da coluna pode ser determinada quando  $C/C_o = 0,5$ . Os valores calculados das capacidades de adsorção ( $q$ ) do sistema de batelada e coluna para a solução multielementar são mostrados na tabela 5A.18.

Tabela 5A.18. Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas multielementar de batelada e coluna. Condições: 100 mg L<sup>-1</sup> em pH 5,0.

Íon metálico	q (mg g <sup>-1</sup> )	
	Batelada	Coluna
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	13,48	29,83
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	13,64	14,63
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	2,86	6,74
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	3,95	4,59
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	4,73	5,10

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

As capacidades de adsorção dos íons estudados seguem a seguinte ordem:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$ . Verifica-se que a capacidade de adsorção da coluna apresenta melhor desempenho do que a capacidade de adsorção do sistema de batelada. GUPTA; ALI (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, são comparados com diferentes biomassas utilizadas para tratamento de soluções aquosas, contendo metais tóxicos (tabela 5A.19).

Dessa forma, verifica-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 5A.19 Comparação da capacidade de adsorção dos íons metálicos  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  com alguns biossorbentes para sistemas de leito fixo.

Adsorvente	Q(mg g)					pH	Vazão (mL.min <sup>-1</sup> )	Altura do leito (cm)	Referência
	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>				
Bagaço do pedúnculo de caju tratado	49,71	25,83	16,86	28,58	19,43	5,0	3	12	MOREIRA, 2008
Bagaço do pedúnculo de caju tratado (multi)	29,83	10,63	4,74	3,59	4,10	5,0	3	12	MOREIRA, 2008
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	
<i>Sargassum muticum</i>	-	-	-	88,00	-	3,5-4,5	5	13	LODEIRO; HERRERO; SASTRE DE VICENTE, 2006
Carvão ativo de resíduo de fertilizante	1110,6	-	-	-	-	4,0	-	7	GUPTA et al., 1997

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

## Curvas de ruptura para amostra de efluente real

Resultados de ensaios semelhantes realizados para a determinação das curvas de ruptura das soluções sintéticas mono e multielementar em efluente industrial de uma empresa de galvanoplastia são tratados neste item. As concentrações determinadas para  $Cu^{2+}$  (61,16 mg L<sup>-1</sup>),  $Ni^{2+}$  (3,97 mg L<sup>-1</sup>) e  $Zn^{2+}$  (47,70 mg L<sup>-1</sup>) no efluente industrial indicaram que o mesmo se apresenta em composição química 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  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em pH 7,0 e pH ajustado 5,0 são vistas na figura 5A.14 e figura 5A.15.

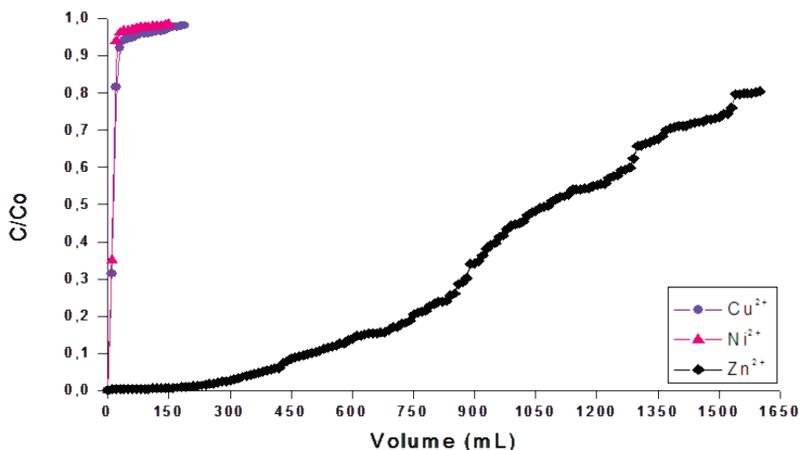


Figura 5A.14 Curva de ruptura para amostra de efluente real no bagaço do pedúnculo de caju. Condições: pH 7,0, tamanho de partícula 20–59 mesh, vazão =  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ , altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

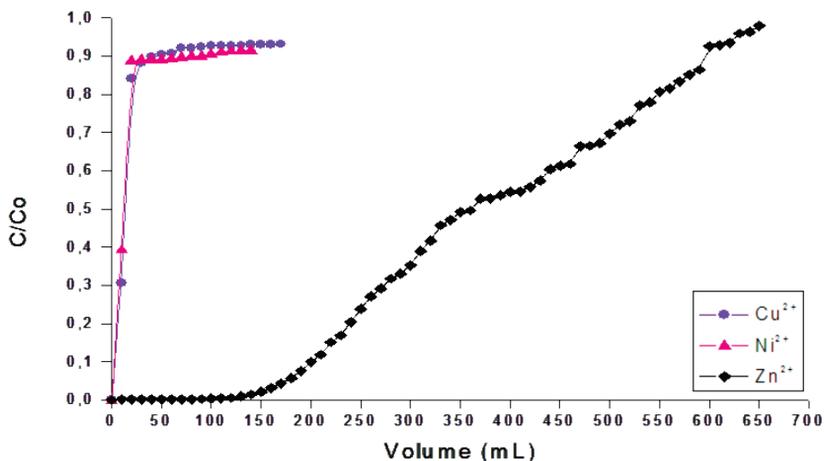


Figura 5A.15 Curva de ruptura para amostra de efluente real no bagaço do pedúnculo de caju. Condições: pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh, vazão =  $3,0 \text{ mL min}^{-1}$ , altura do leito = 12,0 cm e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

A partir das curvas obtidas, observa-se que, em pH 7,0, a coluna satura com um volume aproximado de 40 mL para o  $\text{Cu}^{2+}$ , 30 mL para o  $\text{Ni}^{2+}$  e somente com 1530 mL para o  $\text{Zn}^{2+}$ . Observa-se ainda que essa quantidade de efluente tratada permite que o  $\text{Zn}^{2+}$ , ao alcançar o ponto de ruptura, apresente um valor de concentração em torno de 2,3  $\text{mg L}^{-1}$ , ou seja, um limite permitido para o descarte desse elemento. O  $\text{Ni}^{2+}$ , mesmo com um pequeno volume de efluente tratado, até o ponto de ruptura, também alcança um nível permitido para seu descarte, aproximadamente 1,4  $\text{mg.L}^{-1}$ . O CONAMA, por meio da Resolução 357/2005, estabelece que o lançamento de efluentes líquidos nos corpos d'água não ultrapasse o limite de 5,0  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$  e 2,0  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$ . No entanto, para o  $\text{Cu}^{2+}$  não se observa o mesmo comportamento (tabela 5A.20).

Tabela 5A.20 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	$C_b$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_x$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$V_b$ (mL)	$V_x$ (mL)	$V_x - V_b$ (mL)	$F_m$ ( $\text{mL.L}^{-1}$ )
$\text{Cu}^{2+}$	19,20	57,50	10	40	30	3,0
$\text{Ni}^{2+}$	1,40	3,80	10	30	20	3,0
$\text{Zn}^{2+}$	2,3	36,20	370	1530	1160	3,0

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

Para o pH da amostra de efluente ajustado para valor de 5,0, observa-se que há uma diminuição no volume de efluente tratado, nos pontos de ruptura e saturação, para o íon  $\text{Zn}^{2+}$ . Entretanto, para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ , a diminuição no volume tratado é de somente 10 mL, ao passo que, para o íon  $\text{Ni}^{2+}$ , não há alterações.

Tabela 5A.21 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	$C_b$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$C_x$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$V_b$ ( $\text{mL}$ )	$V_x$ ( $\text{mL}$ )	$V_x - V_b$ ( $\text{mL}$ )	$F_m$ ( $\text{mL.min}^{-1}$ )
$\text{Cu}^{2+}$	18,03	53,10	10	30	20	3,0
$\text{Ni}^{2+}$	1,50	3,50	10	30	20	3,0
$\text{Zn}^{2+}$	2,20	49,30	170	650	480	3,0

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

Esses resultados sugerem que, mesmo com a diminuição do volume de efluente tratado, a concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  ainda se encontra dentro do limite estabelecido pelo CONAMA 357/2005, no momento do ponto de ruptura.

Dessa forma, conclui-se que, tanto em valor de pH 7,0 como em 5,0, o bagaço do pedúnculo de caju pode remover satisfatoriamente os íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ . Uma observação que pode ser feita quanto aos íons  $\text{Cu}^{2+}$  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 desse elemento, que, segundo o CONAMA 357/2005 e 430/2011, é  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos podem ser usados para calcular os parâmetros  $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $t_p$ ,  $f$  e o percentual de saturação da coluna. Os resultados calculados estão apresentados nas tabelas 5A.22 e 5A.23.

Os resultados em pH 7,0 mostram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) fica entre 10–510 min, e, para a amostra em pH 5,0, situa-se entre 10–217 min. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_\sigma$ ), em pH 7,0, fica 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 encontra-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  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , fica em torno de 70%, e, para o  $\text{Ni}^{2+}$ , em torno de 50%. Enquanto que a amostra com pH corrigido para 5,0 apresenta 50% de saturação para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , e em torno de 64,71% para  $\text{Zn}^{2+}$ . Assim, o efeito de competição entre os íons metálicos e os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 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 5A.22 Parâmetros  $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $t_f$ ,  $f$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna (%S) para amostra de efluente real em pH 7,0.

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

Fonte: Moreira (2008) (dados originais).

Tabela 5A.23 Parâmetros  $t_x$ ,  $t_\sigma$ ,  $t_f$ ,  $f$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna (%S) para amostra de efluente real em pH 5,0.

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

Fonte: Moreira (2008). Dados originais.

## Regeneração do adsorvente

O estudo de regeneração (dessorção) do adsorvente na coluna é de suma importância do ponto de vista econômico. Estudos operacionais realizados (MOREIRA, 2008) testaram os eluentes HCl e HNO<sub>3</sub> 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. Os parâmetros operacionais, vazão e altura do leito, foram mantidos constantes, 3,0 mL/min e 12,0 cm, respectivamente. Os resultados são apresentados na figura 5A.16 e figura 5A.17. Segundo Vijayaraghavan; Palani-velu; Velan (2006), considera-se um bom eluente aquele que consegue retirar todo o soluto adsorvido na coluna no menor volume possível.

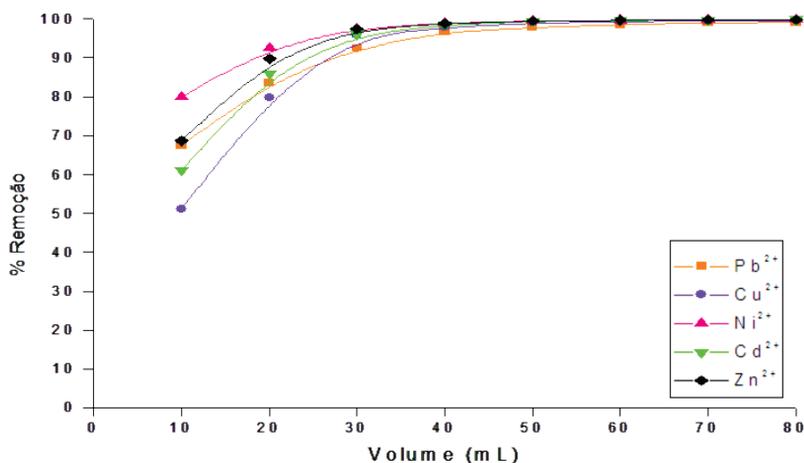


Figura 5A.16. Percentagem de remoção dos íons metálicos do leito adsorvente, utilizando HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> como eluente. Condições: solução multielementar C<sub>0</sub> = 100 mg L<sup>-1</sup>, pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh e temperatura ambiente (28 ± 2°C).

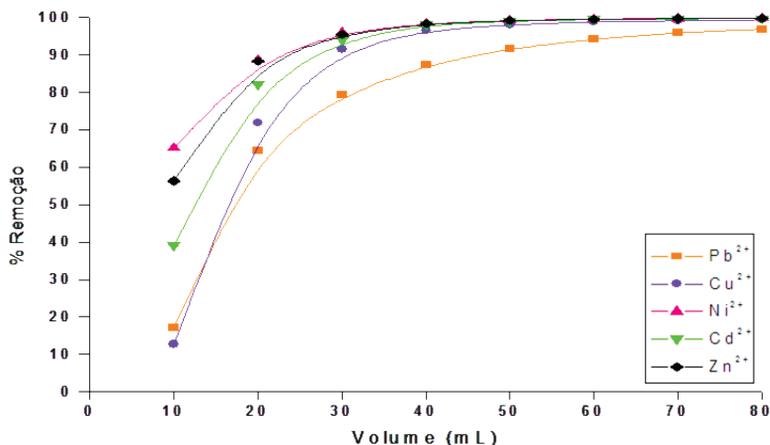


Figura 5A.17. Percentagem de remoção dos íons metálicos do leito adsorvente utilizando  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  como eluente. Condições: solução multielementar  $C_o = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

De acordo com as figuras acima, observa-se que os eluentes investigados apresentaram excelentes desempenhos de remoção. Porém,  $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  é mais eficiente na remoção dos íons metálicos do leito adsorvente, pois 50 mL são suficientes para um percentual de remoção acima de 95% para todos os íons metálicos estudados.

### Ciclos de reutilização da coluna

Após a escolha do melhor eluente para a regeneração do adsorvente, foram realizados ensaios para os ciclos de adsorção na mesma coluna. Para estudo de cinco ciclos de adsorção na mesma coluna, os resultados são apresentados na figura 5A.18. Verifica-se que o leito adsorvente para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  da solução multielementar apresenta 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,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,

$\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , apresentam 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.

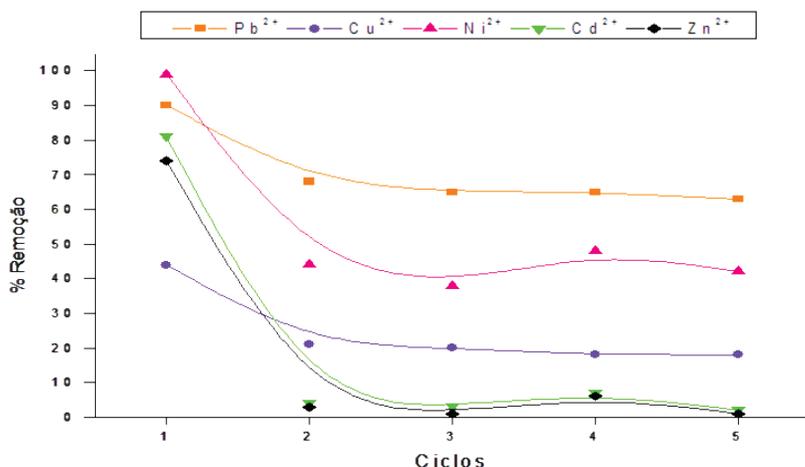


Figura 5A.18. Eficiência de remoção dos íons metálicos em função do número de ciclos de utilização do leito adsorvente (BPC tratado). Condições: solução multielementar  $C_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 5,0, tamanho de partícula 20–59 mesh e temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

## Uso do pó da casca de coco como adsorvente para a remoção de metais tóxicos

### Remoção de metais tóxicos em sistema de batelada e leito fixo

Este tópico trata exclusivamente dos resultados obtidos por Sousa e colaboradores (2007, 2009, 2010), os quais usaram o bagaço de coco para remover íons metálicos de efluentes sintéticos e reais de sistema mono e multimetal por meio de processos de batelada e de leito fixo.

## Sistema de batelada para adsorção de monometal

O equilíbrio de adsorção foi investigado usando modelos de Langmuir e Freundlich (COONEY, 1999). As isotermas de adsorção de  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  em casca de coco em pó pré-tratado com  $NaOH$   $0,1mol.L^{-1}$  são mostrados na figura 5B.1. As isotérmicas, de acordo com a classificação de Giles, são do tipo L. Os parâmetros determinados para cada modelo estão apresentados na tabela 5B.1. Os dados experimentais mostram, claramente, que as isotérmicas de tipo Langmuir descrevem bem o mecanismo de adsorção para  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , exceto para o  $Zn^{2+}$ . Por outro lado, o comportamento para  $Ni^{2+}$  está de acordo com ambos os modelos. A capacidade de adsorção segue a ordem:  $Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ni^{2+}$ , que pode ser correlacionada com o raio iônico de Pauling, exceto para o  $Pb^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  (VÁZQUEZ et al., 2002; MOHAN; SINGH, 2002; SEKHAR et al., 2003; MATTUSCHKA; STRAUBE, 1993) A tabela 5B.1 apresenta outras propriedades que podem influenciar a adsorção desses íons no pó da casca de coco tratada.

Os resultados experimentais para as soluções de monocombinadas são dados na tabela. 5B.1. Nesta podem ser observadas variações de percentagens de remoção de 93,73 – 99,33%; 9,65 – 97,28%; 92,12 – 98,34 %; 83,99 – 95,85%, e 90,07 – 97,18%, respectivamente para  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  para uma concentração inicial dos íons metálicos, variando de  $10\text{ mg L}^{-1}$  para  $1000\text{ mg L}^{-1}$ , indicando assim uma satisfatória eficiência de remoção.

Como já mencionado, o fator de separação ( $R_L$ ) é usado para prever a afinidade entre o adsorvente e adsorbato. De acordo com Ngah; Endud; Mayanar (2002), valores de  $R_L$  entre 0 e 1 predizem o quão favorável o processo de adsorção é, como é o caso para todos os íons metálicos estudados (tabela 5B.1).

Tabela 5B.1 – Parâmetros de Langmuir e Freundlich com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) em uma solução monometal.

Íon	Langmuir			Freundlich			
	Adsorção%	$q_{Max}$ ( $mg\ g^{-1}$ )	$R^2$	$R_L$	$K_L$ ( $mg^{1-1/n}.L^1/n.g^{-1}$ )	1/n	$R^2$
$Pb^{2+}$	93.73 - 99.33	8.32	0.986	0.560 - 0.008	0.814	1.492	0.925
$Ni^{2+}$	89.65 - 97.28	6.71	0.986	0.241 - 0.003	0.685	0.547	0.986
$Cd^{2+}$	92.12 - 98.34	17.51	0.979	0.098 - 0.001	1.315	0.669	0.880
$Zn^{2+}$	83.99 - 95.85	11.78	0.865	0.677 - 0.025	0.526	0.731	0.883
$Cu^{2+}$	90.07 - 97.18	10.45	0.994	0.354 - 0.004	0.767	0.614	0.958

Fonte: Sousa et al. (2011).

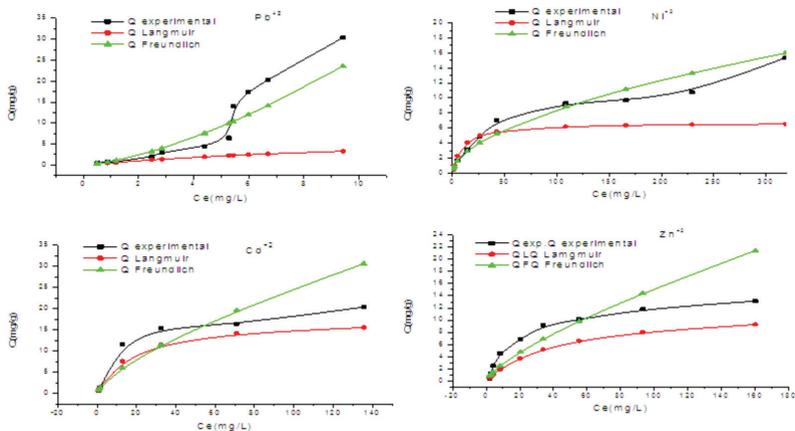


Figura 5B.1 Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isotérmica experimental para monossistema ( $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ), usando casca de coco em pó pré-tratado com  $NaOH\ 0,1\ mol.L^{-1} / 3h$ ,  $pH\ 5$ ,  $C_{biomassa} = 40g\ L^{-1}$ , tamanho de partícula 60–99 mesh, temperatura ambiente ( $28 \pm 2^{\circ}C$ ).

## Sistema de batelada para adsorção de multimetal

As isotermas de adsorção de multimetais em solução aquosa usando o pó de casca de coco verde tratado como adsorvente são mostrados na figura 5B.2 De acordo com a classificação de Giles, essas isotermas são do tipo L. As isotermas de Langmuir e Freundlich envolvendo os íons metálicos são mostrados nas figuras 5B.2. Os parâmetros determinados para cada modelo são apresentados na tabela 5B.2. Os dados experimentais mostram, claramente, que a isoterma de Langmuir descreve o mecanismo de adsorção para o  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , enquanto, para  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , os dados são descritos pelo modelo de Freundlich, como se pode observar pelos elevados valores de coeficientes de correlação ( $R^2$ ). A magnitude da capacidade de adsorção dos íons metálicos segue a ordem:  $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . Essa sequência pode ser atribuída à especificidade dos sítios ativos do adsorvente, a qual controla a afinidade para a adsorção bem como os efeitos competitivos. Sekhar et al. (2003) comentam que os sistemas com multicomponentes têm complexas interações e que vários fatores, como carga iônica e raio iônico podem explicar as diferenças de capacidade de adsorção de cada íon metálico pelo adsorvente. Entretanto, a ordenação dos mesmos com base em um único fator não é tarefa muito fácil. Os resultados experimentais para as soluções de multimetais são apresentados na tabela 5B.2 e mostram que existe forte influência do efeito de competição, uma vez que apenas cerca de 40,97–99,30% de  $\text{Pb}^{2+}$ ; 41,50–97,46% de  $\text{Ni}^{2+}$ ; 47,03–99,16% de  $\text{Cd}^{2+}$ , 56,74–96,54%, de  $\text{Zn}^{2+}$  e 46,56–97,93% para o  $\text{Cu}^{2+}$  foram removidos de suas concentrações iniciais. Os valores de  $R_L$  entre 0 e 1 indicam que a adsorção dos íons metálicos pelo pó de casca de coco é um processo favorável (tabela 5B.2).

Tabela 5B.2 Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficientes de correlação ( $R^2$ ) em uma solução multimetálica.

Íon	Langmuir			Freundlich			
	Adsorção %	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$R_L$	$K_L$ (mg <sup>1-1/n</sup> .L <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	1/n	$R^2$
Pb <sup>2+</sup>	40.97 – 99.30	7.89	0.972	0.560 – 0.008	0.812	0.497	0.886
Ni <sup>2+</sup>	41.50 – 97.46	1.72	0.967	0.241 – 0.003	0.580	0.245	0.900
Cd <sup>2+</sup>	47.03 – 99.16	3.24	0.991	0.098 – 0.001	1.04	0.315	0.759
Zn <sup>2+</sup>	56.74 – 96.54	13.3	0.896	0.677 – 0.025	0.877	0.341	0.903
Cu <sup>2+</sup>	46.56 – 97.93	5.09	0.969	0.354 – 0.004	0.834	0.581	0.977

Fonte: Sousa et al. (2011).

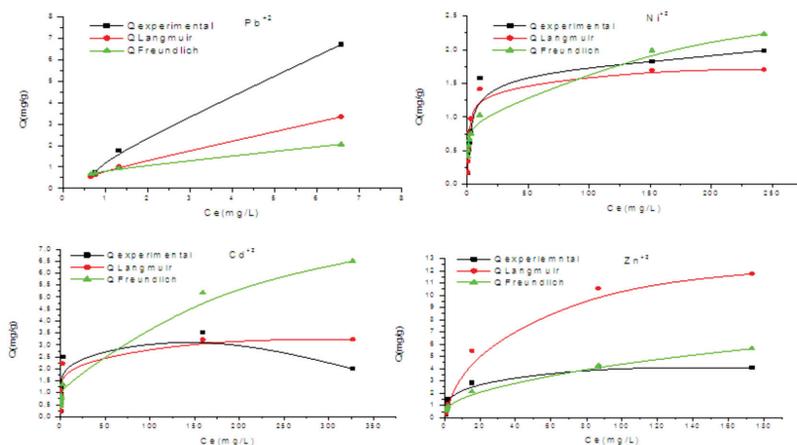


Figura 5B.2 Comparação dos modelos de Langmuir e Freundlich com a isotérmica experimental para multissistema (Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>) usando casca de coco em pó pré-tratado com NaOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> / 3h, pH 5,  $C_{\text{biomass}} = 40\text{g L}^{-1}$ , tamanho de partícula 60–99 mesh, temperatura ambiente ( $28 \pm 2$  ° C).

O processo de adsorção competitiva pode ser estudado usando a equação estendida de Langmuir (DEOSARKAR; PANGARKAR, 2004). Resultados mostrados na figura 5B.3 revelam uma competição dos íons metálicos por sítios de adsorção do adsorvente, notadamente pela comparação entre os dados experimentais e previstos. Assim, a adsorção não é específica e limitada a uma capacidade máxima de adsorção. Os efeitos das interações iônicas de adsorção são expressos pela razão de capacidade de adsorção para um metálico específico, na presença de outros (MOHAN; CHANDER, 2001) como pode ser observado a seguir.

Para  $q_{\text{MIX}} / q > 1$ : adsorção é promovida pela presença de outros íons metálicos;

para  $q_{\text{MIX}} / q = 1$ : interação de cargas está ausente;

para  $q_{\text{MIX}} / q < 1$ : adsorção é suprimida pela presença de outros íons metálicos.

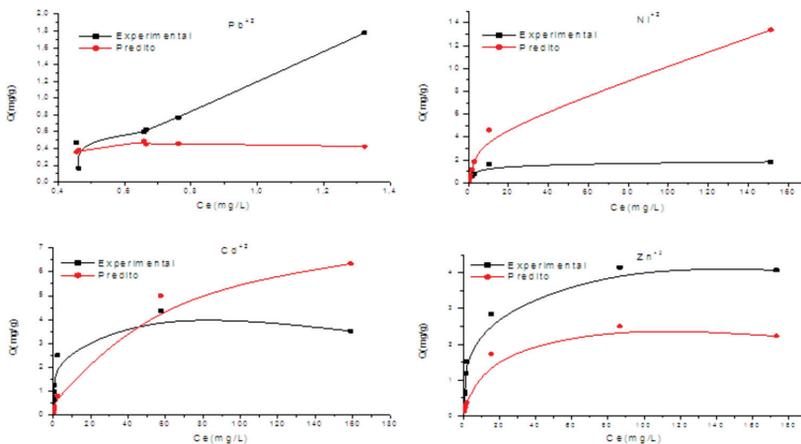


Figura 5B.3 Comparação entre os modelos experimentais e previstos para adsorção para multissistema (Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>), usando casca de coco em pó pré-tratado com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> / 3h, pH 5, C<sub>biomassa</sub> = 40g L<sup>-1</sup>, tamanho de partícula 60–99 mesh, temperatura ambiente (28 ± 2°C).

Os resultados revelam que a adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  é suprimida na solução multimetal ( $q_{\text{Mix}} / q < 1$ ), enquanto que a adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  é promovida pela presença da outra íons de metal ( $q_{\text{Mix}} / q > 1$ ).

Resumidamente, pode-se constatar que, em relação ao bagaço de coco estudado, o modelo de Langmuir descreve bem o mecanismo de adsorção para o  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , enquanto que o modelo de Freundlich é mais eficaz para  $\text{Zn}^{2+}$ . Adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  se correlaciona bem com ambos os modelos de adsorção. Para uma solução multimetal, efeitos de competição podem ser observados para todos os íons metálicos estudados. O pó da casca de coco tratado com  $\text{NaOH}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  durante 3h pode representar uma alternativa de baixo custo viável para remover íons de metal tóxicos, a partir de águas residuais industriais contaminadas.

### **Comparação de resultados obtidos com bagaço de coco e outros adsorventes**

A comparação de desempenho, em termos de capacidade de adsorção (geralmente, determinada pela equação de Langmuir), é essencial para se medir a viabilidade prática de aplicação de dado adsorvente investigado. Na tabela 5B.3, são apresentados resultados comparativos de capacidade de adsorção para diferentes adsorventes de baixo custo. Na tabela, pode-se observar uma diferença marcante entre as capacidades de vários adsorventes naturais e carvão vegetal. No entanto, desde que as condições experimentais são diferentes, então não é possível extrair conclusões totalmente pertinentes em relação à natureza do adsorvente. Os resultados da tabela 5B.3 mostram que os valores de capacidade para Ni, Cd, Pb e Zn referentes ao pó de casca de coco são mais elevados em comparação com outros materiais de baixo custo. No entanto, o carvão ativado parece apresentar maior eficiência de adsorção em alguns estudos. No entanto, como já mencionado, desde que as capacidades de adsorção exatas dependem das condições de operação e a fonte de cada adsorvente, então não é possível extrair conclusões confiáveis sob diferentes condições operacionais (HUAMÁN-PINO, 2005).

**Table 5B.3** – Comparação da capacidade de adsorção de íons  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e íons  $Cu^{2+}$  em vários adsorventes naturais e carvão.

Adsorvente	$q_{max}$ ( $mg\ g^{-1}$ ) $Pb^{2+}$ $Ni^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	pH	T(°C)	Referência
Casca de coco em pó pré-tratada (sol. monoelementar)	8.32	17.51	11.78	10.45	5	30	SOUSA et al., 2010
Casca de coco em pó pré-tratada (sol. multielementar)	7.89	3.24	13.26	5.09	5.0	30	SOUSA et al., 2010
Casca de coco verde	-	285.7	-	-	7	27	PINO et al., 2006
Resíduo de Cenoura	-	-	29.61	32.74	4.5	25	NASERNEJAD et al., 2005
Macroalgas marinhas	-	181.5	-	-	5	30	KALYANI et al., 2004
Hardwood fibers	422	-	-	-	6	-	ZHANG et al., 2010
Casca de arroz	-	8.58	-	-	6.6-6.8	28-30	KUMAR; BANDYOPADHYAY, 2006
Madeira de mamão	-	17.35	14.44	19.9	5	30	SAEED; AKHTER; IQBAL et al., 2005
Carvão preparado a partir de casca de coco	26.51	-	-	-	4.5	45	SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004
Mesocarpo do coco	-	-	-	40,98	6	-	VIETRA et al., 2010
Cinza de bagaço	-	0.03	-	-	8	30	RAO; PARWATE; BHOLE, 2002
<i>Moringa oleifera</i> (Moringa)	-	163,88	171,37	167,90	5	-	REDDY et al., 2012
Carvão preparado a partir do bagaço de cana-de-açúcar (sol. multielementar)	-	29.77	19.02	-	4.5	25	MOHAN; SINGH, 2002

Fonte: O autor (dados originais).

## Adsorção em leito fixo

### Caracterização do leito do adsorvente

Em estudos de adsorção em coluna de leito fixo, é de suma importância a determinação prévia de algumas propriedades físicas do leito do material na coluna para posterior tratamento dos resultados experimentais. Resultados obtidos por Sousa et al. (2010) são apresentados na tabela 5B.4.

Tabela 5B.4 Parâmetros físicos do adsorvente (pó da casca de coco verde tratado) e do sistema de coluna.

Propriedade	Pó da casca de coco verde tratado
<b>Diâmetro da coluna (<math>d_L</math>) (cm)</b>	1,10
<b>Comprimento do leito (cm)</b>	10,0
<b>Área total da coluna (<math>cm^2</math>)</b>	105,5
<b>Volume da coluna vazia (<math>V_L</math>) (<math>cm^3</math>)</b>	28,49
<b>Massa de adsorvente na coluna (g)</b>	1,620
<b>Densidade aparente (<math>g/cm^3</math>)</b>	0,176
<b>Densidade de empacotamento (<math>\rho_E</math>) (<math>g/cm^3</math>)</b>	0,057
<b>Volume de partículas (<math>V_{ap}</math>) (<math>cm^3</math>)</b>	9,20
<b>Porosidade do leito (<math>\rho</math>)</b>	0,677

Fonte: Sousa et al. (2010).

### Estudo dos parâmetros operacionais (fluxo e altura do leito)

Outros parâmetros operacionais de uma coluna de leito fixo, tais como velocidade de fluxo, altura do leito, tempo de detenção hidráulica e dimensões da coluna são importantes para o alto desempenho do processo. Neste contexto, Sousa et al. (2010) realizaram experimentos iniciais para investigar o efeito da velocidade de fluxo e altura do leito na adsorção de  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  (em sistema mono e multicomponentes) para otimização das condições

operacionais da coluna. Os resultados obtidos para variação do fluxo da solução multielementar na coluna mostraram que o percentual de remoção dos íons metálicos aumentou à medida que a velocidade do fluxo diminuiu de 15 para 2,0 mL min<sup>-1</sup>. Han et al. (2006) relatam que quanto maior o fluxo volumétrico menor é o tempo de retenção da coluna. Como pode ser observado pela tabela 5B.5, o maior tempo de detenção hidráulica é verificado para um fluxo de 2,0 mL min<sup>-1</sup>, devido ao maior tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato para todos os íons metálicos estudados.

Tabela 5B.5 Tempo de detenção hidráulico observado (TDH) para o sistema de coluna nos diferentes fluxos (concentração inicial: 100 mg L<sup>-1</sup> de solução multielementar; pH 5; altura do leito 10 cm).

<b>Fluxo (mL/min)</b>	<b>Carga hidráulica (mL/min.cm<sup>2</sup>)</b>	<b>TDH (min)</b>
2,0	2,11	9,98
4,0	4,21	5,00
6,0	6,32	3,33
15	15,8	1,33

Fonte: Sousa et al. (2010).

O estudo da influência da variação da altura do leito na adsorção dos íons metálicos na coluna mostrou que, quando a altura do leito varia de 5,0 cm para 18,0 cm, a percentagem de remoção dos íons metálicos aumenta. A literatura relata que quanto maior a altura do leito maior será o tempo de serviço da coluna, provavelmente devido ao aumento da quantidade de sítios ativos de ligação disponíveis (HAN et al., 2006). Além disso, o aumento da altura do leito (massa do adsorvente) proporciona um aumento da capacidade máxima de adsorção da coluna (MALKOC; NUHOGLU, 2006).

## Curva de ruptura para sistema monoelementar

A curva de ruptura é uma ferramenta geralmente estudada após a otimização das condições operacionais da coluna (ex.: fluxo  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; altura do leito  $10 \text{ cm}$ ) para poder determinar a capacidade de adsorção da coluna bem como o volume ou tempo de ruptura (saturação). A figura 5B.4 apresenta os resultados de estudos de curvas de ruptura envolvendo a remoção dos íons metálicos numa solução monoelementar de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em  $\text{pH } 5,0$ . A avaliação das curvas de ruptura mostrou que a coluna satura com um volume de solução de aproximadamente  $920 \text{ mL}$ ,  $280 \text{ mL}$  e  $320 \text{ mL}$ , respectivamente para  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  (tabela 5B.6).

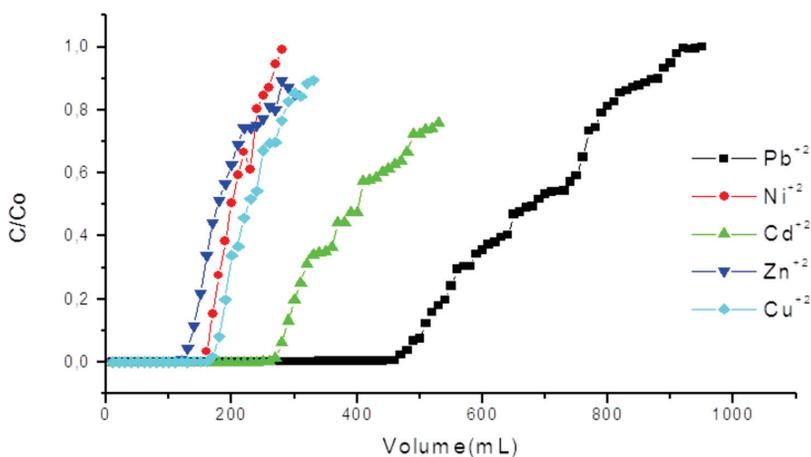


Figura 5B.4 Curva de ruptura monoelementar dos íons ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ ) no pó da casca de coco verde tratado com  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}/3\text{h}$ . Condições: solução monoelementar  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{pH } 5,0$ ; fluxo  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; altura do leito  $10 \text{ cm}$ ; temperatura ambiente ( $28 \pm 2^\circ \text{C}$ ).

Tabela 5B.6 Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução monoelementar 100mg L<sup>-1</sup>; pH 5,0; fluxo 2,0 mL min<sup>-1</sup>; altura do leito 10cm; temperatura ambiente (28± 2°C).

Íon metálico	C <sub>b</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>x</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	V <sub>b</sub> (mL)	V <sub>x</sub> (mL)	V <sub>x</sub> - V <sub>b</sub> (mL)	F <sub>m</sub> (mL min <sup>-1</sup> )
Pb <sup>2+</sup>	5,69	90,94	470	920	450	2
Ni <sup>2+</sup>	4,38	86,76	150	280	130	2
Cd <sup>2+</sup>	5,51	81,18	270	510	240	2
Zn <sup>2+</sup>	4,68	83,44	120	280	160	2
Cu <sup>2+</sup>	4,99	88,37	160	320	160	2

Fonte: Sousa et al., 2010.

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos foram usados para calcular os parâmetros  $t_x$ ,  $t_p$ ,  $t_\delta$ , o percentual de saturação da coluna como mostrado na tabela 5B.7. Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) é máximo para o Pb<sup>2+</sup> (460 min) e mínimo para Ni<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> (140 min), enquanto que, para Cu<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>, situa-se entre esses valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_\delta$ ) encontra-se entre 65–225 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária ( $t_p$ ) situa-se entre 32–116 min. A capacidade fracional da coluna ( $f$ ), na zona de adsorção, no momento do ponto de ruptura (*breakpoint*), é de 0,484; 0,496; 0,500; 0,486 e 0,482 para Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, respectivamente. As percentagens de saturação observadas seguiram esta ordem: Ni<sup>2+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup>.

Tabela 5B.7 Parâmetros  $t_x$ ,  $t_f$ ,  $t_\delta$ ,  $f$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna para uma solução monoelementar.

Íon metálico	$t_x$ (min.)	$t_\delta$ (min.)	$t_f$ (min.)	$f$	$\delta$ (cm)	% Saturação
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	460	225	116,1	0,484	6,54	66,25
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	140	65	32,76	0,496	6,06	69,46
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	255	170	85,00	0,500	10,0	50,00
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	140	80	41,12	0,486	8,09	58,42
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	160	80	41,44	0,482	6,75	65,04

Fonte: Sousa et al., 2010.

A capacidade de adsorção da coluna pode ser determinada, usando a relação  $C/C_0 = 0,5$ . Os valores das capacidades de adsorção do sistema de batelada e coluna são mostrados na tabela 5B.8. Nesta pode ser notado que o sistema em coluna de leito fixo apresenta melhor performance do que o sistema de batelada. Gupta e Ali (2000) relataram que as maiores capacidades de adsorção, nas operações de coluna, são estabelecidas 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 de batelada diminui com o tempo.

Tabela 5B.8 Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas monoelementar de batelada e coluna. Condições: solução monoelementar 100 mg L<sup>-1</sup>; pH 5,0 e temperatura ambiente (± 28°C).

Íon metálico	q (mg g <sup>-1</sup> )	
	Batelada	Coluna
Pb <sup>2+</sup>	3,07	54,62
Ni <sup>2+</sup>	2,98	16,34
Cd <sup>2+</sup>	3,63	37,78
Zn <sup>2+</sup>	0,753	17,08
Cu <sup>2+</sup>	5,35	41,36

Fonte: Sousa et al., 2010.

### Curva de ruptura para sistema multielementar

A curva de ruptura para sistema multielementar (100mg.L<sup>-1</sup> em pH 5,0) obtida por Sousa et al. (2010) é mostrada na figura 5B.5. A avaliação das curvas de ruptura mostrou que a coluna satura com um volume de aproximadamente 270mL de solução para Pb<sup>2+</sup>, 80mL para Ni<sup>2+</sup> e 250mL para Cu<sup>2+</sup> (tabela 5B.9).

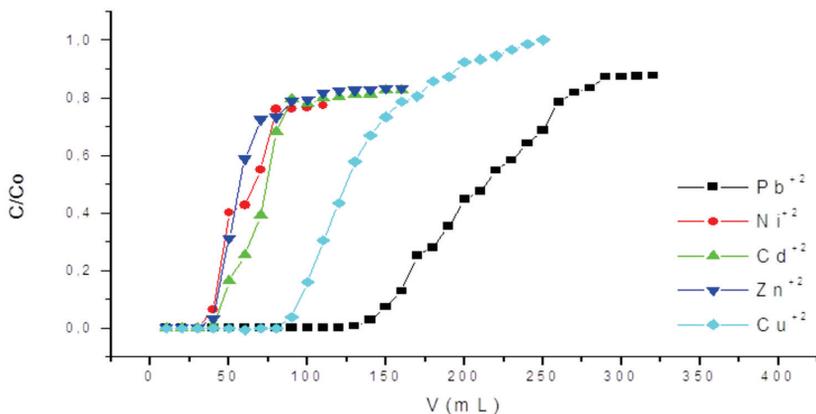


Figura 5B.5 Curva de ruptura multielementar no pó da casca de coco verde tratado com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>/3h. Condições: solução multielementar 100mg L<sup>-1</sup>; pH 5,0; fluxo 2,0 mL min<sup>-1</sup>; altura do leito 10cm; temperatura ambiente (28± 2 °C).

Os resultados do volume de saturação para multissistema são menores do que os obtidos para monossistema, indicando que maior quantidade de efluente pode ser tratada quando a solução é mono-elementar e que o efeito competição está fortemente presente para todos os íons metálicos estudados.

Tabela 5B.9 Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: solução multielementar 100mg L<sup>-1</sup>; pH 5,0; fluxo 2,0 mL min<sup>-1</sup>; altura do leito 10cm; temperatura ambiente (± 28°C).

Íon metálico	C <sub>b</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	C <sub>x</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	V <sub>b</sub> (mL)	V <sub>x</sub> (mL)	V <sub>x</sub> - V <sub>b</sub> (mL)	F <sub>m</sub> (mL.min <sup>-1</sup> )
Pb <sup>2+</sup>	5	87,11	150	270	120	2
Ni <sup>2+</sup>	5	75,9	40	80	40	2
Cd <sup>2+</sup>	5	79,6	40	90	50	2
Zn <sup>2+</sup>	5	78,8	40	90	50	2
Cu <sup>2+</sup>	5	95	90	250	160	2

Fonte: Sousa et al., 2010.

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos podem ser usados para calcular os parâmetros  $t_x$ ,  $t_p$ ,  $t_\delta$ ,  $f$  e o percentual de saturação da coluna como mostrado na tabela 5B.10.

Os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária ( $t_x$ ) é máximo para o Pb<sup>2+</sup> (135 min) e mínimo para Ni<sup>2+</sup> (40 min), enquanto que os íons Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> situam-se entre estes valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna ( $t_\delta$ ) encontra-se entre 20–80 min. O tempo para formação da zona de adsorção primária ( $t_p$ ) situa-se entre 12–40 min. A capacidade fracional da coluna ( $f$ ), na zona de adsorção no momento do “breakpoint”, de continuar removendo soluto da solução é 0,500; 0,316; 0,500; 0,394 e 0,500 para Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>,

Zn<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> respectivamente. As percentagens de saturação observadas seguiram esta ordem: Pb<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>.

As observações mencionadas acima fornecem uma relação direta entre o comprimento da zona de adsorção ( $\delta$ ) e o percentual de saturação no ponto de ruptura quando  $C/C_0 = 0,5$ . Os resultados revelam que a maior percentagem de saturação é obtida para o Pb<sup>2+</sup> com um menor comprimento da zona de adsorção, enquanto que, para os demais íons metálicos, a presença de um maior comprimento da zona de adsorção apresenta baixos valores de saturação. Gupta et al. (1997) relataram que as menores zonas de adsorção ( $\delta$ ) fornecem elevadas percentagens de remoção, quando a capacidade fracional ( $f$ ) for alta.

Tabela 5B.10 Parâmetros  $t_x$ ,  $t_p$ ,  $t_\delta$ ,  $f$ ,  $\delta$  e o percentual de saturação da coluna para uma solução multielementar.

Íon metálico	$t_x$ (min.)	$t_\delta$ (min.)	$t_f$ (min.)	$f$	$\delta$ (cm)	% Saturação
Pb <sup>2+</sup>	135	60	30,0	0,500	5,73	71,00
Ni <sup>2+</sup>	40	20	13,68	0,316	7,59	48,08
Cd <sup>2+</sup>	45	25	12,49	0,500	7,68	61,60
Zn <sup>2+</sup>	45	25	15,15	0,394	8,37	49,19
Cu <sup>2+</sup>	125	80	40,00	0,500	9,41	52,95

Fonte: Sousa et al., 2010.

Os valores das capacidades de adsorção do sistema de batelada e coluna são mostrados na tabela 5B.11. Nesta pode ser verificado que o sistema de coluna apresentou melhor desempenho do que o de batelada.

Tabela 5B.11 Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas multielementar de batelada e coluna. Condições: 100mg L<sup>-1</sup> em pH 5,0.

Íon metálico	q (mg g <sup>-1</sup> )	
	Batelada	Coluna
Pb <sup>2+</sup>	7,61	17,9
Ni <sup>2+</sup>	1,68	3,12
Cd <sup>2+</sup>	4,48	11,96
Zn <sup>2+</sup>	4,16	7,32
Cu <sup>2+</sup>	2,06	20,26

Fonte: Sousa et al., 2010.

Os resultados de capacidade de adsorção obtidos com o pó da casca de coco verde tratado na adsorção de metais tóxicos, para os sistemas de leito fixo multielementar e monoelementar são comparados com diferentes biomassas utilizadas para tratamento de soluções aquosas, contendo metais tóxicos, tabela 5B.12. Nesta, podem ser verificados a viabilidade e o potencial de uso do pó da casca de coco verde tratado (um material de fonte renovável e de baixo custo) para uso no tratamento de efluentes industriais. Entretanto, uma comparação direta entre os adsorventes é difícil, devido à utilização de diferentes condições experimentais.

Tabela 5B.12 Comparação da capacidade de adsorção dos íons metálicos  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  com alguns resíduos agrícolas e carvão ativado para sistemas de leito fixo.

Adsorvente	Q(mg g)					pH	Fluxo (mL/min)	Altura do leito (cm)	Referência
	$Pb^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$				
Casca de coco verde tratada sol. monoelementar	54,62	16,34	37,78	17,08	41,36	5	2	10	SOUSA et al. (2010)
Casca de coco verde tratada sol. multielementar	17,9	3,12	11,96	7,32	20,26	5	2	10	SOUSA et al. (2010)
Carvão ativo de resíduo de fertilizante	1110,6	-	-	-	-	4,0	-	7	GUPTA et al. (1997)
<i>Sargassum muticum</i>	-	-	88	-	-	3,5-4,5	5	13	LODEIRO; HERRERO; SASTRE DE VICENTE, (2006)
Carvão ativo modificado com SDDC	-	-	-	9,9	38	-	2	20	MONSER; ADHOUM (2002)
Zeolita de óxido de manganês	1,117	-	-	-	0,125	5,0	5,45	15	HAN et al. (2006)
Biomassa de fungo	10,05	1,08	3,60	-	2,89	5-7	3	24,5	KAPOOR; VIJAYARAGHAVAN (1998)
Resíduo de chá	65	-	-	-	48	5-6	20	10	AMARASINGHE; WILLIAMS (2007)

Fonte: Sousa et al., 2010.

## Regeneração do adsorvente

Resultados de estudo de recuperação (dessorção) dos metais retidos no adsorvente da coluna, utilizando os eluentes  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , são apresentados nas Figuras 5B.6 e 5B.7. De acordo com VIJAYARAGHAVAN; PALANIVELU; VELAN (2006) considera-se um bom eluente aquele que consegue retirar todo o soluto adsorvido na coluna no menor volume possível. Os resultados obtidos para os eluentes  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  na remoção dos íons metálicos apresentaram eficiências semelhantes. Tanto o  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  como  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  eluem todos os metais tóxicos com 50mL de solução.

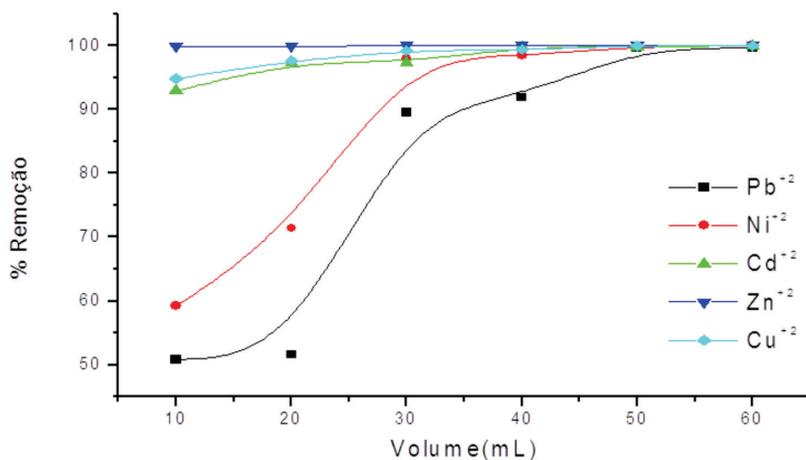


Figura 5B.6 Percentagem de dessorção dos íons metálicos na coluna, utilizando o  $\text{HNO}_3$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  como eluente.

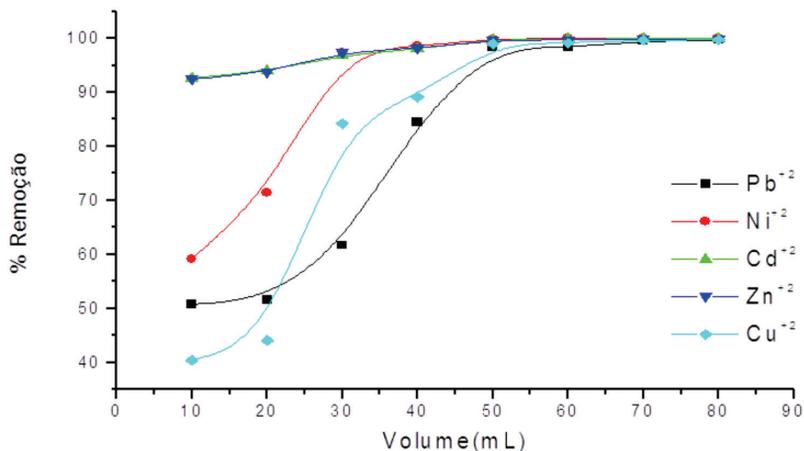


Figura 5B.7 Percentagem de dessorção dos íons metálicos na coluna, utilizando o HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  como eluente.

### Ciclos de reutilização da coluna

Ensaio de adsorção-dessorção são usualmente realizados para estudar eficiência de reciclagem da coluna. A figura 5B.8 apresenta testes de cinco ciclos de adsorção em uma mesma coluna. Os resultados revelam que o adsorvente pode ser utilizado apenas num ciclo, pois, a partir do segundo ciclo, há perda na eficiência de remoção para todos os metais tóxicos. A capacidade de remoção diminui mais de 50% para o  $\text{Pb}^{2+}$ ; 70% para o  $\text{Ni}^{2+}$ ; 67% para o  $\text{Cd}^{2+}$ ; 76% para o  $\text{Zn}^{2+}$  e 75% para o  $\text{Cu}^{2+}$  do primeiro ao quinto ciclo.

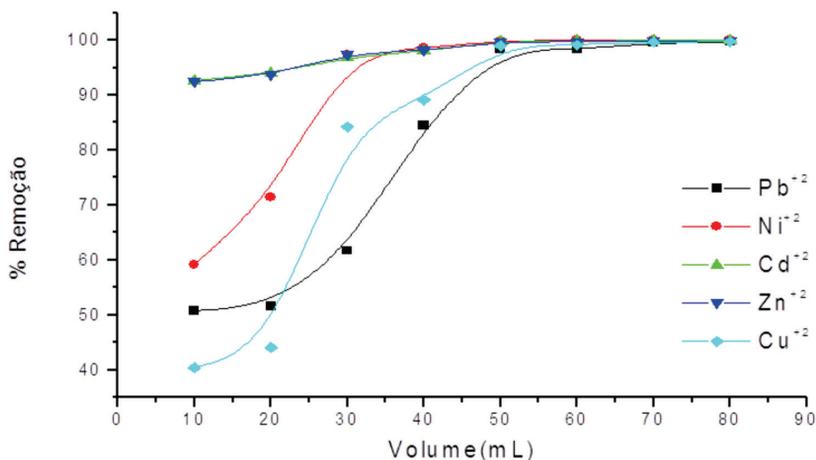


Figura 5B.8 Eficiência de remoção dos metais em função do número de ciclos de utilização da coluna, contendo pó de coco verde tratado com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

## Uso do pó do bagaço de cana-de-açúcar como bioadsorvente para a remoção de metais tóxicos em sistema de batelada e coluna de leito fixo

### Remoção de metais tóxicos em sistema de batelada

Estudos realizados Sousa et al. (2009) e Nascimento et al. (2012), aplicando processo de batelada envolvendo o bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> de solução aquosa são discutidos neste tópico.

Os resultados do efeito ácido no tratamento do bagaço de cana são apresentados na tabela 5C.1, em que as condições de análise foram: concentração inicial 10,0 mg L<sup>-1</sup> em pH 5, solução multielementar. Esses estudos, geralmente, têm a pretensão de avaliar a eficiência do tratamento ácido na capacidade de adsorção do adsorvente e posteriormente determinar o método a ser usado no estudo de adsorção dos íons metálicos. Os resultados indicam que a eficiência de

adsorção aumenta quando o material é tratado com ácido clorídrico (HCl) ou nítrico (HNO<sub>3</sub>). Entretanto, pode ser notada uma diferença muito pequena entre os valores de capacidade de adsorção (mg metal/g adsorvente) após o tratamento com os dois ácidos. Nesse trabalho, devido ao menor custo, o HCl foi adotado.

Tabela 5C.1 Resultados, expressos em capacidade de adsorção (mg g<sup>-1</sup>), do efeito do tratamento ácido dado ao bagaço de cana-de-açúcar na remoção de íons metálicos. Tempo de contato de 24 horas.

Íon metálico	T1 (HCl 1,0 M)	T2 (HNO <sub>3</sub> 1,0M)	Não tratado
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	0,343	0,307	0,239
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	0,135	0,228	0,063
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	0,217	0,211	0,050
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	0,179	0,120	0,137
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	0,209	0,287	0,183

Fonte: O autor (dados originais).

## Adsorção com bagaço de cana usando sistema monometal

A isoterma de adsorção de íons metálicos é, usualmente, construída envolvendo uma representação gráfica de concentração do soluto na fase sólida versus concentração do soluto na fase líquida. Resultados de isotermas de adsorção com o bagaço de cana a temperatura ambiente (28±2°C) são mostrados na tabela 5C.2 e figura 5C.1.

Os parâmetros de Langmuir ( $K_L$ ;  $q_{max}$ ) e Freundlich ( $K_F$ ;  $1/n$ ) são, geralmente, determinados pelos valores do coeficiente angular e coeficiente linear das equações linearizadas (por regressão linear) de ambos os modelos. Na tabela 5C.2, são listados resul-

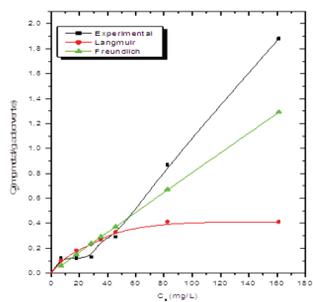
tados da aplicabilidade dos dados experimentais, aos modelos de Langmuir e Freundlich, obtidos dos gráficos mostrados nas figuras 5C.1(a–d). O comportamento das isotermas revela que os dados experimentais são melhor descritos pelo modelo de Langmuir. Esses resultados sugerem que o mecanismo de adsorção dos íons metálicos no bagaço de cana tratado (com HCl 1,0 mol<sup>-1</sup>) assume adsorção monocamada.

As capacidades de adsorção (em mg g<sup>-1</sup>) do bagaço de cana-de-açúcar determinadas pela equação de Langmuir foram de 1,23, 2,84, 1,99 e 4,98, respectivamente para Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, 1,99 Pb<sup>2+</sup> e 4,98 Cd<sup>2+</sup> em pH 5,0.

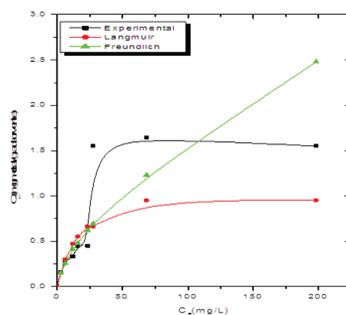
Tabela 5C.2 Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>) em sistema monometal.

Íon metálico	Langmuir			Freundlich		
	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	q <sub>max</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg <sup>1-1/n</sup> .L <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	1/n	R <sup>2</sup>
Pb <sup>2+</sup>	0,0053	1,99	0,98	0,253	0,612	0,929
Ni <sup>2+</sup>	0,0147	1,23	0,966	0,028	0,755	0,927
Cu <sup>2+</sup>	0,0017	2,84	0,956	0,072	0,822	0,958
Cd <sup>2+</sup>	0,0033	4,98	0,883	0,044	0,582	0,898

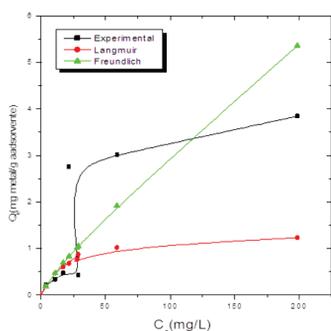
Fonte: O autor (dados originais).



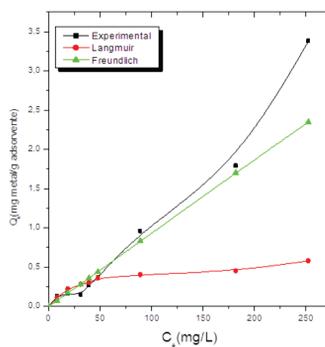
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5C.1 Isotherma de adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$  (a),  $\text{Cu}^{2+}$  (b),  $\text{Pb}^{2+}$  (c) e  $\text{Cd}^{2+}$  (d) em bagaço de cana (tempo de contato 24 hs;  $\text{pH}=5$ ). Fonte: Nascimento et al. (2012).

## Adsorção com bagaço de cana-de-açúcar usando sistema multimetal

Considerando que qualquer adsorvente sólido tem uma determinada área superficial, então a presença de outros solutos, invariavelmente, implica em uma competição pelos sítios de adsorção disponíveis. Porém alguns sítios de adsorção adsorvem somente certos solutos, e nem todos competem exatamente pelos mesmos sítios. Em geral, a presença de outros solutos reduz a capacidade de adsorção

de qualquer adsorvente pelo soluto alvo. Os resultados com multisistema são apresentados na tabela 5C.3.

O estudo mostrou que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Langmuir do que ao modelo de Freundlich (de acordo com o coeficiente de correlação ( $R^2$ ), indicando, assim, fenômeno de adsorção dos íons metálicos por monocamada (na superfície do adsorvente). O mecanismo dominante sugerido, neste caso, foi de troca iônica. O bagaço de cana-de-açúcar estudado apresentou uma capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de 1,54; 0,576; 1,10 e 0,602 para  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivamente.

Resultados comparativos entre os valores de capacidade de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar em sistema simples e multielementar são mostrados na figura 5C.2. Nesta, observa-se que a capacidade de adsorção diminui marcadamente, em sistema multielementar, principalmente para o  $\text{Cd}^{2+}$ . Isso ocorre provavelmente pelo efeito competição preferencial do sítio de adsorção pelos outros íons.

Tabela 5C.3 Parâmetros de Langmuir e Freundlich e coeficiente de correlação ( $R^2$ ) em multissistema.

Íon metálico	Langmuir					
	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	$q_{\text{max}} (\text{mg g}^{-1})$	$R^2$	$K_F (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
$\text{Pb}^{2+}$	0,040	1,54	0,952	0,063	0,839	0,964
$\text{Ni}^{2+}$	0,028	0,576	0,982	0,009	0,974	0,835
$\text{Cu}^{2+}$	0,060	1,10	0,891	0,08	0,646	0,775
$\text{Cd}^{2+}$	0,03	0,602	0,961	0,009	1,005	0,894

Fonte: O autor (dados originais).

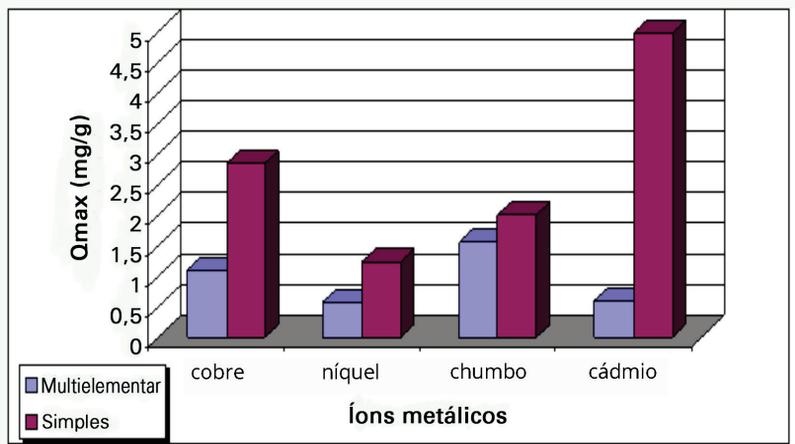


Figura 5C.2 Capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) do bagaço de cana-de-açúcar em adsorção simples e multielementar.

O estudo de efeito competitivo dos íons metálicos em processo de adsorção tem sido investigado e reportado na literatura (NASCIMENTO et al., 2012; SOUSA et al. 2010). Resultados obtidos com solução multielementar, usando a equação estendida de Langmuir (Nascimento et al. 2012) são apresentados na figura 5C.3. Nesta, observa-se que os valores de capacidade de adsorção experimentais e preditos são bem diferentes. Neste caso, indicando que o efeito competição entre os íons metálicos pelos sítios de adsorção é dominante.

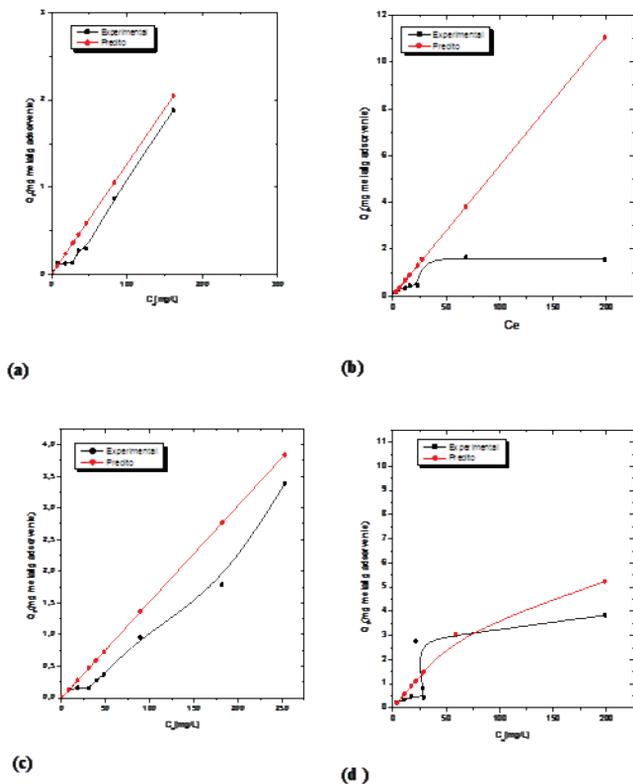


Figura 5C.3 Efeito competição dos íons em solução multielementar (pH=5.0, tempo de contato 24 hs).  $Ni^{2+}$  (a);  $Cu^{2+}$  (b),  $Pb^{2+}$  (c),  $Cd^{2+}$  (d).

Fonte: Nascimento et al. (2012) e Sousa et al. (2011).

## Cinética de adsorção usando bagaço de cana-de-açúcar

Estudos de cinética são especialmente realizados para determinar a constante de velocidade, a capacidade de equilíbrio, e a taxa de adsorção inicial do soluto no adsorvente. Os resultados

são apresentados na tabela 5C.4. Os modelos tradicionais envolvem reações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, bem como de difusão intrapartícula. Os resultados mostrados na tabela 5C.4 sugerem uma cinética de pseudo-segunda ordem, de acordo com os valores coeficiente de correlação e capacidade de adsorção teórica ( $q_{e,cal}$ ).

Tabela 5C.4 Parâmetros de cinética de adsorção para íons metálicos adsorvidos por bagaço de cana.

Metal	$C_o$	$q_{e(exp)}$ $q_e$ (cal)		$K_1$	$R^2$	$K_2$	$R^2$
		Pseudo-primeira ordem					
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	74.14	2.015	2.01	0.98	0.89	0.14	0.88
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	108.81	0.827	1.05	0.61	0.89	–	–
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	117.99	2.54	2.56	0.51	0.92	0.04	0.93

Fonte: O autor (dados originais).

### Estudo de adsorção em leito fixo (coluna)

Oliveira et al. (2009) estudaram o efeito da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar, e os resultados de adsorção não mostraram diferenças significativas, provavelmente devido à natureza fibrosa do bagaço de cana. Por isso, uma faixa granulométrica de 20–48 mesh foi estudada em coluna. Ensaios de adsorção em coluna foram realizados com a finalidade de se verificar a influência das variáveis pH, efeito da velocidade do fluxo, volume de amostra percolada, além da recuperação de íons metálicos. Posteriormente, com as condições ótimas estabelecidas à aplicação em amostras de

efluentes sintéticos e reais. A eficiência do bagaço de cana-de-açúcar foi investigada pós tratamento com ácidos inorgânicos, utilizando soluções de íons metálicos ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ , a pH 5.0). Pode-se observar que a capacidade de adsorção do material tratado com ácido é maior em relação à não tratada. As propriedades do material estudado são apresentadas na tabela 5C.5.

Tabela 5C.5. Propriedades físicas do bagaço de cana-de-açúcar tratado com HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Propriedade	Tratado com HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$
<b>Tamanho de partícula (mm)</b>	0,833-0,317
<b>Densidade relativa (<math>\text{g mL}^{-1}</math>)</b>	0,920
<b>Densidade de empacotamento (<math>\text{g mL}^{-1}</math>)</b>	0,075
<b>Densidade de massa (<math>\text{g mL}^{-1}</math>)</b>	0,051
<b>Porosidade (%)</b>	13,32

Fonte: O autor (dados originais).

Aplicação de curvas de ruptura em efluentes aquosos com bagaço de cana-de-açúcar

Adsorção de íons metálicos de efluentes sintéticos e industriais

Oliveira et al. (2004) estudaram remoção de íons metálicos de amostras sintéticas e reais empregando uma coluna de polietileno ( $10 \text{ cm} \times 0,8 \text{ cm D.I}$ ) recheada com  $0,30 \text{ g}$  de adsorvente (altura de leito  $6 \text{ cm}$ ) com um fluxo de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . O efeito de concentração na eficiência de remoção dos íons metálicos com bagaço de cana-de-açúcar foi estudado numa faixa de concentração de  $10$  a  $300 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 5.0. Os resultados são mostrados na Tabela 5C.6, e nessa observase uma remoção de  $99,8$ – $70,5\%$  para  $\text{Cu}^{2+}$  com faixa de concentração de  $10,0$ – $274,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $81,9$ – $38,5\%$  para  $\text{Ni}^{2+}$  em  $14,3$ – $244,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $100,0$ – $69,5 \%$  para  $\text{Pb}^{2+}$  em  $9,7$ – $266,7 \text{ mg L}^{-1}$  e  $88,7$ – $50,0 \%$  para  $\text{Cd}^{2+}$  com concentração variando de  $8,45$ – $231,6 \text{ mg L}^{-1}$ .

Resultados de ensaios de remoção de íons metálicos em efluentes reais coletados de indústrias de galvanoplastia da cidade de Juazeiro do Norte – Ceará são apresentados na tabela 5C.7. Os parâmetros foram previamente otimizados com soluções sintéticas. Observa-se, na tabela 5C.7, que remoções de 75,0–90,8%; 33,21–50,64% e 68,11–82,19 são alcançadas para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  respectivamente. Os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  não foram detectados nas amostras investigadas

Tabela 5C.6 Resultados da remoção de íons metálicos das amostras sintética, usando coluna contendo o bioadsorvente bagaço de cana (0,30 g), tratado com HCl 1,0 M. Volume percolado de amostra 50 mL: velocidade de fluxo 1,0 ml min<sup>-1</sup>, pH corrigido para 5.0.

Íon metálico	Amostra sintética	$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_f$ (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção%
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	1	10.01	0.02	99.82
	2	19.59	0.17	98.75
	3	40.05	88.36	88.36
	4	87.19	6.77	92.23
	5	186.24	40.35	78.33
	6	274.30	80.95	70.49
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	1	14.32	2.59	81.89
	2	28.65	11.91	58.44
	3	57.31	21.08	63.21
	4	112.46	61.01	45.75
	5	244.05	150.02	38.52
	6	392.53	232.07	40.88
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	1	9.73	ND	100
	2	19.47	ND	100
	3	38.93	0.76	98.05
	4	81.34	8.45	89.6
	5	122.39	41.74	81.23
	6	266.69	81.44	69.46
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	1	8.04	1.09	86.47
	2	16.08	5.00	68.92
	3	32.16	12.14	62.24
	4	84.91	34.63	59.22
	5	162.64	57.14	64.87
	6	220.26	76.10	65.45

Fonte: O autor (dados originais).

Tabela 5C.7 – Resultados da remoção de íons metálicos das amostras industriais usando coluna contendo bagaço de cana (0,30 g), tratado com HCl 1M, como adsorvente. Volume percolado de amostra 50 mL: velocidade de fluxo 1,0 ml min<sup>-1</sup>. pH corrigido para 5.0.

Íon metálico	Amostra real	Conc. Inicial	Conc. Final	Remoção
		mg L <sup>-1</sup>	(mg L <sup>-1</sup> )	%
Cu <sup>2+</sup>	1	73.03	19.77	72.92
	2	17.44	1.60	90.80
	3	147.03	36.75	75.00
	4	3.95	0.41	89.70
	5	17.84	2.02	88.69
Ni <sup>2+</sup>	1	38.45	18.98	50.64
	2	1.15	0.77	33.21
	3	17.94	9.09	49.33
	4	1.52	0.77	49.62
	5	1.62	0.91	43.96
Zn <sup>2+</sup>	1	40.13	7.15	82.19
	2	10.53	3.34	68.11
	3	31.29	7.26	76.80
	4	ND	–	–
	5	ND	–	–

Fonte: O autor (dados originais).

### *Efeito do íon cianeto no processo de adsorção dos íons metálicos*

Os resultados quantitativos de eficiência de remoção dos íons metálicos realizados nas amostras de efluentes industriais são diferentes em relação aos obtidos com amostras sintéticas. No entanto, desde que as amostras reais contêm complexos de metal-cianeto, um estudo para avaliar o efeito do cianeto foi realizado por Sousa et al. (2009). Neste estudo, amostras de efluentes sintéticos foram dopadas com quantidades conhecidas de íons metálicos cobre, zinco e níquel e de cianeto (na mesma ordem de grandeza do efluente industrial investigado) como visto na tabela 5C.8. Amostras sintéticas

não dopadas com cianeto também foram investigadas para verificar o efeito do cianeto na adsorção dos íons metálicos. Os resultados obtidos desses estudos são mostrados por meio de curvas de rupturas (figuras 5C.4 e 5C.5).

A literatura relata que o processo de adsorção envolvendo íons metálicos, tais como cobre, níquel, zinco e cianeto, é fortemente dependente do pH e das concentrações dos íons (PURANIK; PAKNIKAR, 1997). A interação entre esses íons, geralmente, forma íons complexos do tipo metal–cianeto, os quais são dependentes da ordem de grandeza da concentração dos íons metálicos (PATIL; PAKNIKAR, 1999; BOSE; BOSE; KUMAR et al., 2002). Por exemplo, complexos cobre-cianeto são formados em misturas, contendo baixas concentrações de zinco, níquel e alta concentração de cobre devido à alta afinidade entre os íons de cianeto e de cobre.

As curvas de ruptura mostradas nas figuras 5C.4 e 5C.5 representam sistemas contendo íons de cobre, níquel, zinco na presença e ausência de cianeto em 200 mL de solução, que foi percolada pela coluna (4.0g de adsorvente) com fluxo de 2.0 mL min<sup>-1</sup>. As capacidades de adsorção são mostradas na tabela 5C.8. Nesta, observa-se que os valores de percentagem de remoção são de 97,1% de Cu<sup>2+</sup>, 96,3 % de Ni<sup>2+</sup> e 97,1 % para Zn<sup>2+</sup> na ausência de cianeto, ao passo que, na presença de cianeto, as percentagens de remoção foram 96,0 % para Cu<sup>2+</sup>, 67,0% para Ni<sup>2+</sup> e 65,5 % para Zn<sup>2+</sup>. Também pode ser visto que complexos de cobre-cianeto são a espécie aniônica majoritária em condição bastante ácida (pH 1.26). Nesta condição, ocorre a protonação, e prevalece à interação eletrostática entre a superfície do bagaço de cana-de-açúcar carregada positivamente e o complexo aniônico cobre-cianeto (PATIL; PAKNIKAR, 1999; BOSE; BOSE; KUMAR, 2002). Desde que certa quantidade de íons zinco e níquel tendem a permanecer na forma livre (não complexado), esses íons não são adsorvidos pelo bagaço de cana-de-açúcar protonado devido à repulsão eletrostática.

Tabela 5C.8 Remoção de íons metálicos de efluente sintético (Dados obtidos das figuras 5C.4 e 5C.5).

Efluente sintético	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	CN <sup>-</sup>
	200,0 mg L <sup>-1</sup>	14,5 mg L <sup>-1</sup>	45,5 mg L <sup>-1</sup>	18,1 mg L <sup>-1</sup>
	<b>Q (mg.g<sup>-1</sup>)</b>			
<b>Inicial</b>	1,85	0,145	0,421	–
<b>Com cianeto</b>	1,89	0,134	0,412	18,1
<b>Sem cianeto</b>	2,04	0,144	0,443	ND

Fonte: O autor (dados originais).

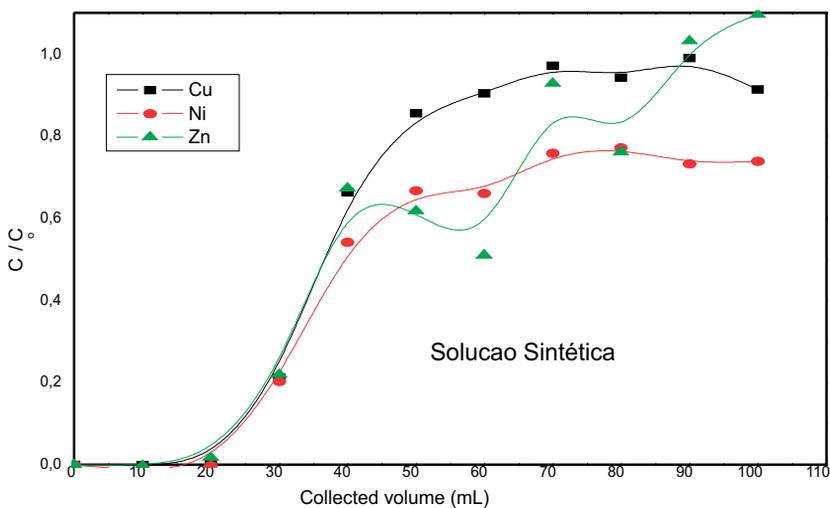


Figura 5C.4 Curvas de ruptura da solução sintética de concentração semelhante à da amostra real. 4,0 g do adsorvente em pH 1.78, velocidade de fluxo 2,0 mL min<sup>-1</sup>. C/C<sub>0</sub> representa concentração e inicial.

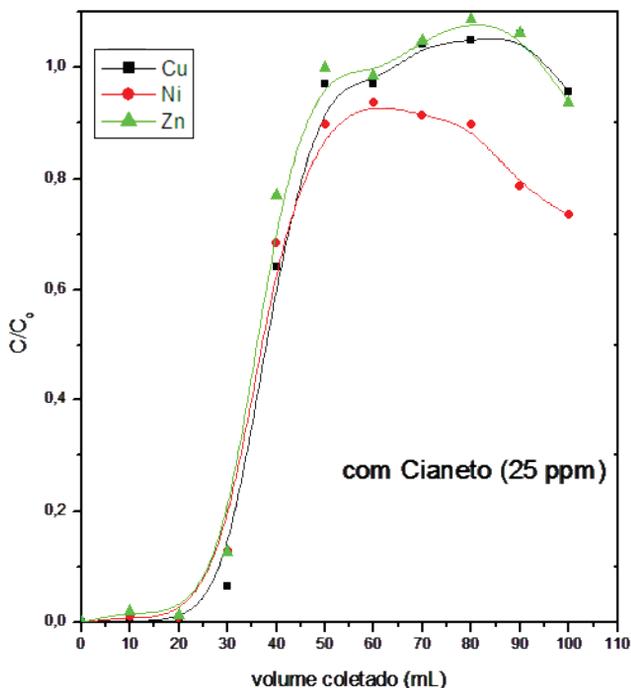


Figura 5C.5 Curva de ruptura da amostra real com adição de 25 ppm de cianeto, 4,0 g do adsorvente em pH 1.78, velocidade de fluxo 2,0 mL min<sup>-1</sup>. C/C<sub>0</sub> representa concentração dos íons na solução

### *Estudo de recuperação e reuso da coluna de leito fixo de bagaço de cana*

A regeneração do material da coluna foi realizada por eluição com ácido clorídrico (HCl) nas condições utilizadas para as curvas de ruptura. Os resultados mostrados na figura 5C.6 indicam que 50 mL de eluente ácido são suficientes para a dessorção dos metais retidos. A primeira aliquota de 30 mL recupera mais de 50% de íons

metálicos adsorvidos, enquanto que o volume de eluente de 20 mL completa a recuperação.

A reciclagem do material da coluna foi avaliada pela circulação de 30 mL de água através da coluna, seguidos por 60 mL de solução da amostra, e 70 mL de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> para a eluição de íons metálicos acumulados. Este procedimento foi repetido cinco vezes com o mesmo adsorvente na coluna. Os resultados, apresentados na figura 5C.6 indicam que a eficiência de remoção diminui para 79,6% para Cu<sup>2+</sup>, 77,4% para Zn<sup>2+</sup>, e 73,8% para o Ni<sup>2+</sup> durante o primeiro e quarto ciclos. Contudo, uma considerável diminuição da eficiência foi observada após quatro ciclos devido ao esgotamento causado pela eluição ácida (GUPTA et al., 2009).

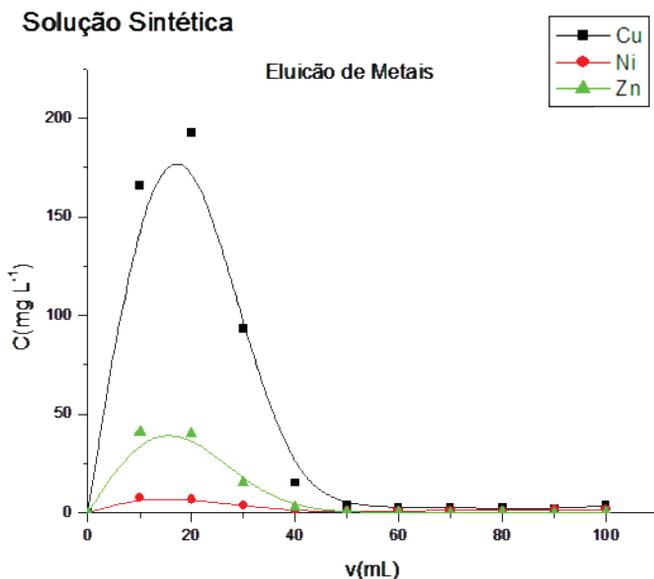


Figura 5C.6 Eluição dos íons metálicos com soluções ácidas do bagaço de cana para fluxo de 2,0 ml min<sup>-1</sup>. Cada fração de 10 mL.

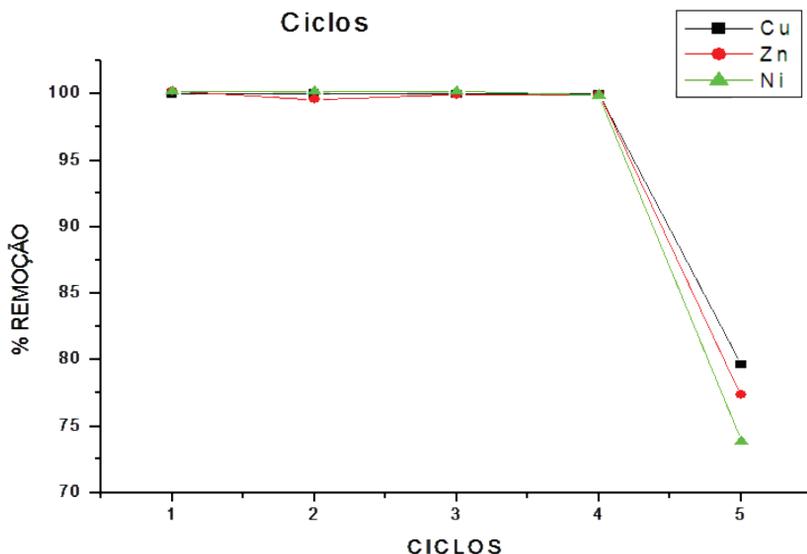


Figura 5C.7 Eficiência de remoção de íons de metais tóxicos de águas residuais de uma fábrica de galvanização e o número de ciclos de reuso do bagaço de cana

### *Comparação de resultados da literatura*

Uma comparação entre as capacidades de remoção de íons metálicos pelo bagaço de cana-de-açúcar com outros adsorventes é fornecida na tabela 5C.9. Nesta, observa-se que o carvão ativado (MONSER; ADHOUM, 2002) é superior ao adsorvente bagaço de cana-de-açúcar tratado com ácido, o mesmo foi superior ao adsorvente zeólita (HAN et al., 2006) e a outros tipos de biomassa (KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1998).

Tabela 5C.9 Comparação da eficiência de adsorção de íons metálicos tóxicos em bagaço de cana-de-açúcar tratados com ácido e outros adsorventes.

Adsorvente	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> mg g <sup>-1</sup>	Zn <sup>2+</sup>	pH	Altura do leito (cm)	Referência
<b>Bagaço de cana</b>	4.08	0.29	0.90	1.26	7.0	SOUSA et al. 2009
<b>Casca de coco</b>	10.13	3.66	1.56	5.0	7.0	SOUSA et al. 2010
<b>Resíduo de chá</b>	48	-	-	5-6	10.0	AMARASINGHE; WILLIAMS, 2007
<b>Carvão ativado</b>	38.0	9.9	-	-	20.0	MONSER; ADHOUM, 2002
<b>Biomassa</b>	2.89	-	1.08	5-7	24.5	KAPOOR; VIRARAGHAVAN, 1998
<b>Zeolita</b>	0.125	-	-	5.0	24.5	HAN et al., 2006

Fonte: O autor (dados originais).

## Fatores que afetam a remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos

Os poluentes orgânicos acumulam-se nos microorganismos, plantas, animais e, obviamente, no homem, ao longo dos anos, e não são eliminados com o tempo. Considerando que a maior parte dos resíduos produzidos pelas indústrias é despejada em rios, então quase sempre todos acabam, cedo ou tarde, desaguando nos mares, e, devido às correntes marítimas, as águas de todos os oceanos terminam poluindo a fauna e flora de diferentes locais (KENNISH, 1997; BARAKAT et al., 2002). Dentre os compostos orgânicos naturais presentes nas águas produzidas de refino de petróleo, encontram-se, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPAs), insolúveis na água e fenóis policlorados (FPCs), relativamente solúveis na água.

Entre estes, há uma preocupação maior, pelas agências de proteção ambiental (EPA-US, UE) para os HPAs, pois são compostos altamente tóxicos e que necessitam de estrito enquadramento dentro dos limites estabelecidos para descarte de efluente (PEREIRA NETO et al., 2000; BARAKAT et al., 2002).

### *Fatores que afetam a remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos*

Vários são os fatores que afetam a extensão em que um dado composto orgânico pode ser adsorvido por um adsorvente, porém, neste estudo, levou-se em conta somente a influência da temperatura, natureza do solvente, natureza do soluto, pH da solução e competição do soluto. A granulometria dos adsorventes também foi controlada (COONEY, 1999).

O aumento da temperatura favorece a diminuição da adsorção porque as moléculas adsorvidas têm alta energia vibracional facilitando a dessorção da superfície do adsorvente. Neste tópico, todas as aplicações foram realizadas em condições de temperatura ambiente ( $\pm 28^{\circ}\text{C}$ ) para simular a temperatura do efluente estudado.

Estudos já comprovaram que o efeito do pH da solução é extremamente importante quando a espécie a ser adsorvida é capaz de se ionizar no pH do meio (não dissociada), proporcionando uma pobre adsorção (COONEY, 1999). Por exemplo, moléculas com grupo  $-\text{NH}_2$  em  $\text{pH} < 1$  se protona e passam a existir na forma  $-\text{NH}_3^+$  (molécula ionizada e não dissociada), sendo pobremente adsorvidas. Espécies ácidas são melhor adsorvidas em pH ácidos, e espécies básicas em pH elevados ( $\text{pH} > 7$ ). Esse efeito pode ser explicado em função das fortes forças de repulsão/atração eletrostática entre os íons, em comparação com as forças de Van der Waals, impedindo assim a ocupação maciça das espécies na superfície do adsorvente (COONEY, 1999).

O solvente tem um importante efeito na adsorção, uma vez que ele compete com os sítios ativos do adsorvente na atração do so-

luto. Sendo assim, adsorção de um composto orgânico em solvente não aquoso é menor que sua adsorção em solvente aquoso.

A natureza do soluto afeta o processo de adsorção. Substâncias orgânicas não polares (baixa solubilidade em água), por exemplo, são melhores adsorvidas em meio aquoso. Também um aumento no tamanho da molécula do soluto aumenta a adsorção, especialmente para compostos similares. Em suma, a adsorção de compostos de soluções aquosas, aumenta fortemente e regularmente em uma série homóloga, mas, obviamente, quando o tamanho da molécula aumenta significativamente, o número de poros do adsorvente torna-se inacessível. Geralmente, o efeito da presença de certos grupos substituintes provoca mudanças na capacidade de adsorção. Por exemplo, grupos hidroxilas, amino e sulfônicos, geralmente, reduzem a adsorção, enquanto os grupos nitro frequentemente aumentam a adsorção.

A estrutura molecular também é um fator importante, os aromáticos, por exemplo, são usualmente mais adsorvidos do que os alifáticos de similar tamanho molecular. Moléculas ramificadas são mais adsorvidas do que as de cadeia retas, e o efeito do grupo substituinte depende muito da posição onde é introduzido (ex: orto, meta e para).

A solubilidade é um fator a ser respeitado, pois é indicador da adsorção ou não do composto. A solubilidade reflete o grau de atração do soluto pelo solvente. Como exemplo, temos a água (solvente muito polar), que tem forte afinidade por moléculas polares.

### **Adsorção em batelada de compostos orgânicos**

Oliveira et al. (2013) e Crisafully et al. (2008) investigaram a remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), benzeno, tolueno (B,T) e fenóis clorados (FCs) de um efluente de refinaria de petróleo, utilizando bioadsorventes lignocelulósicos. Os autores estudaram a eficiência de remoção dos compostos orgânicos do efluente aquoso pelos bioadsorventes em pH 3,0; 7,5 e 9,0. Os resultados obtidos com solução multielementar dos compostos (100

mg L<sup>-1</sup>) indicaram uma pequena variação na capacidade de adsorção, somente em pH 7,5.

Nesses estudos os compostos foram adsorvidos em efluente sintético constituído de uma mistura água (70%) e acetona (30%). Esse fato implica, é claro, em uma real participação do solvente na capacidade de adsorção, como explicado anteriormente, mas, segundo os autores (CRISAFULLY et al., 2008), isso não invalidou as constatações verificadas nos resultados obtidos, considerando o efeito do solvente. Contudo, segundo Crisafully et al., (2008), a adsorção dos compostos investigados pelos adsorventes lignocelulósicos não foi fortemente influenciada pelos fatores supracitados.

### Isotermas de adsorção de compostos orgânicos

Nascimento et al. (2012) realizaram um estudo de adsorção em batelada e coluna de poluentes orgânicos em efluente de petróleo com a finalidade de reutilizar o efluente investigado. Nesse estudo, os autores determinaram a capacidade de adsorção dos compostos orgânicos poluentes Benzeno e Tolueno (B,T); Fenol, 2-Nitrofenol, 2,3-Dimetilfenol; 2,4-Diclorofenol, 2,4,6-Triclorofenol e Pentaclorofenol (FPCs), Acenafteno, Naftaleno, Benzonaftaleno, Antraceno, Pireno, Fenantraceno, Fluranfeno e Fluoreno (HAPs), utilizando-se adsorventes lignocelulósicos (bagaço de cana-de-açúcar e bagaço de coco). Também estudaram adsorventes quitinosos (quitosana e quitina) para fins de comparação. A partir dos dados experimentais, foram investigadas a seletividade de adsorção dos compostos nos adsorventes e a modelagem de adsorção pelas equações de Langmuir e Freundlich.

Os experimentos de isoterma de adsorção envolveram soluções de BT, FPCs e PHAs, contidas em balão volumétrico de 250,0 mL (pH 7,5). Em 5 erlenmeyers, contendo cada um 0,200 g de adsorvente seco, com adição de 10 mL de cada solução dos padrões (BT, FPCs e HPAs) com concentrações variando de 5,0 a

400,0 mg L<sup>-1</sup>. Os erlenmeyers, devidamente fechados, foram agitados no tempo necessário para se atingir o equilíbrio (temperatura ambiente e pH 7,5). Após o tempo adequado de agitação, a solução foi filtrada. Em seguida, foram realizadas análises por cromatografia em fase gasosa (CG-FID) para determinar as concentrações residuais dos compostos e a capacidade de adsorção experimental para cada composto.

A separação dos compostos HPAS, BT e FPCs foi realizada utilizando-se uma coluna capilar DB-5 (30m x 0,25mm x 0,32 µm). Para todos os compostos estudados, utilizou-se fluxo do gás de arraste (H<sub>2</sub>) de 1 mL min<sup>-1</sup>, volume injetado de 1,0 µL e razão de split 1:30. A figura 5D.1 ilustra um cromatograma dos compostos estudados.

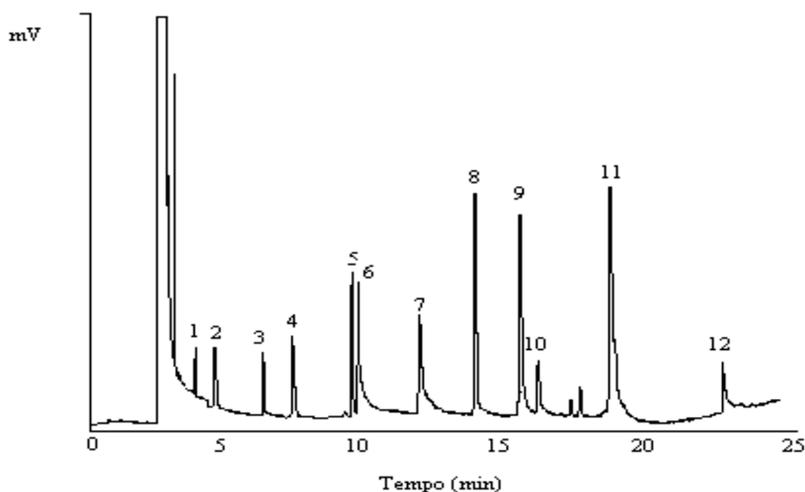


Figura 5D.1 Cromatograma de uma mistura de padrões de BT (10 mg L<sup>-1</sup>), PFCs (50 mg L<sup>-1</sup>) e HPAs (100 mg L<sup>-1</sup>) separados em coluna capilar H-5 (30 m x 0,25 mm x 0,32 µm espessura do filme) com CG-FID. Identificação dos picos: 1= tolueno, 2 = benzeno, 3 = fenol, 4 = 2,3 dimetilfenol, 5 = naftaleno, 6 = 2,4 diclorofenol, 7 = 2,4,6-triclorofenol, 8 = fenantreno, 9 = fluranfeno, 10 = azobenzeno, 11 = fluoreno, 12 = pireno.

Condições cromatográficas: temperatura do detector (FID) e injetor de 250 °C; programa de temperatura 60 °C (10 °C/min.) → 190 °C (3 min.) → 225 °C (10 °C/min.) por 5 min. Para os **HPAs**, utilizou-se a seguinte metodologia: temperatura do injetor (modo split) e detector (FID) de 250 °C, programa de temperatura de 120 °C (10 °C/min.) → 190 °C (10 °C/min.) → 250 °C por 10 min.

## Adsorção em batelada

Aplicando modelagem de adsorção aos dados experimentais, os pesquisadores (CRISAFULLY et al. 2008) determinaram os parâmetros de Langmuir e Freundlich, calculados a partir dos coeficientes linear e angular da equação de isoterma linearizada de cada modelo. Os resultados são mostrados na tabela 5D.1, e observa-se que os valores de coeficiente de determinação ( $R_2 > 0,90$ ) são satisfatórios. No entanto, é muito difícil determinar qual o modelo que representa os melhores dados experimentais apenas com base neste parâmetro. Por outro lado, a comparação dos modelos é mais eficaz aplicando-se o parâmetro conhecido como desvio percentual normalizado, P, expresso como:

$$P = (100/N) \sum (|q_{\text{exp}} - q_{\text{pred}}|/q_{\text{exp}}) \quad (\text{eq. 5.D1})$$

$q_{\text{exp}}$  e  $q_{\text{pred}}$  são, respectivamente, a capacidade de adsorção experimental, N é o número de observações. Quanto menor o valor de P, melhor é o ajuste dos dados (SCHMUHL; KRIEG; KEIZER, 2001; GUPTA, 1998):

O valor de P calculado define o melhor ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich. Na tabela 5D.1, são apresentados os resultados, e pode-se observar, de acordo com a magnitude de P, um melhor ajuste dos dados experimentais pela equação de Freundlich para todos os HPAs estudados. No entanto,

o modelo de Langmuir pode ser considerado adequado para alguns HPAs. De acordo com a literatura (SCHMUHL; KRIEG; KEIZER, 2001; GUPTA, 1998), a inclinação da curvatura inicial da isoterma de adsorção dá as características do processo de adsorção. Essas características essenciais da isoterma de adsorção são definidas em termo da constante conhecida como factor de separação ( $R_L$ ), já previamente definida.

De acordo com os valores calculados da constante de Freundlich ( $K_F$ ) mostrados na tabela 5D.1, a ordem de capacidade de adsorção dos HPAs estudados é como segue:

Quitosana: pireno > antraceno > diazobenzene > acenafteno > naftaleno

Quitina: pireno > antraceno > diazobenzene > acenafteno > naftaleno

Bagaço de coco: pireno > antraceno > diazobenzene > acenafteno > naftaleno

Bagaço de cana: pireno > antraceno > diazobenzene > acenafteno > naftaleno

Crisafully et al. (2008) também verificaram a tendência de adsorção de HPAs em função de sua massa molecular como mostrado na figura 5D.2. Nesta, observa-se que, para todos os adsorventes estudados, a adsorção é mais efetiva para pireno (peso molecular 202) e menos favorável para o naftaleno (peso molecular 128). Isso também pode ser explicado pelas propriedades químicas, tais como o tamanho molecular e natureza hidrofóbica das interações soluto-adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A figura 5D.2 mostra que a adsorção dos HPAs aumenta com o aumento do peso molecular. Esse efeito é esperado para o caso de uma série homóloga. Pode ser observado também (figura 5D.2) pelos adsorventes investigados que a adsorção é mais efetiva para pireno (peso molecular 202) e menos favorável para o naftaleno (peso molecular 128). Por outro lado, a eficiência de adsorção também pode ser explicada pelas propriedades químicas, tais como o tamanho molecular e natureza

hidrofóbica das interações soluto-adsorvente (RUTHVEN, 1984).

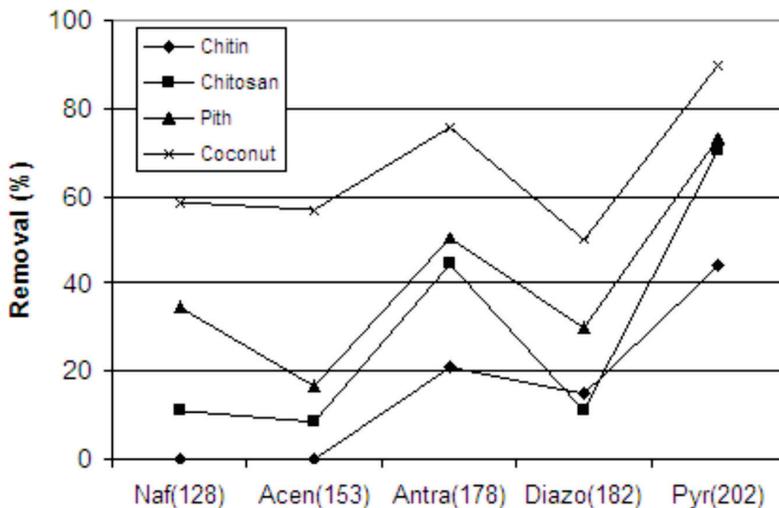


Figura 5D.2 Efeito da massa molecular dos HPA's no processo de adsorção dos bioadsorventes estudados.

Entretanto, o efeito do tamanho molecular é frequentemente superado pelo efeito de estrutura química. Por exemplo, para diazobenzene (peso molecular 186), provavelmente devido ao grupo substituinte diazo. Outros parâmetros que justificam a tendência de adsorção dos HPA's pelos adsorventes são a natureza hidrofóbica (apolar) e a baixa solubilidade em água (tabela 5D.3).

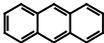
O efeito de pH da solução é de extrema importância quando os solutos são ionizáveis, em resposta ao pH. Neste caso em particular, como os HPA's são moléculas neutras, então não são adsorvidos na forma ionizada. A literatura relata estudos de variação da eficiência de adsorção de poluentes orgânicos em carvão ativado devido ao efeito de pH (CHARLESWORTH; SERVICE; GIBSON, et al. 2002).

O processo de adsorção de compostos orgânicos em adsorventes, nem sempre é único e simples. Geralmente, é uma combinação de interações responsáveis por regular a associação entre soluto-adsorvente. Além

disso, os mecanismos de adsorção de qualquer soluto orgânico (em solução aquosa), com qualquer sólido adsorvente, podem estar associados às forças de Van der Waals, dipolo-dipolo, ligações covalentes, forças electrostáticas e ou outras forças intermoleculares fracas (BARAKAT et al., 2002; BONNEVIE-SVENDSEN, 1975; RUTHVEN, 1984). A interação dominante dependerá das propriedades estruturais dos solutos orgânicos e dos adsorventes. No entanto, desde que HPAs não são ionizáveis em solução aquosa, as forças electrostáticas não são consideradas.

O processo adsorativo entre adsorventes e HPAs pode ser considerado, principalmente, como uma interação apolar (força de Van der Waals), e isto pode ser atribuído, provavelmente, à natureza química dos grupos funcionais desses adsorventes. Assim, o mecanismo de adsorção dos HPAs estudados envolvendo o bagaço de coco e o bagaço de cana, é provavelmente devido à quantidade de lignina e celulose presentes na estrutura desses materiais (CRISAFULLY et al., 2008). A baixa capacidade de adsorção observada pela quitosana, em comparação com a fibra de coco verde e bagaço de cana pode ser atribuída à sua natureza polar.

Tabela 5D.3 Estrutura de HPAs, a solubilidade em água (USEPA).

Adsorbato	Estrutura química	Massa molecular (g/mol)	Solubilidade em água, a 25 °C (mg L <sup>-1</sup> )
Naftaleno (Naf)		128	32,0
Acenafteno (Acen)		153	3,93
Antraceno (Antra)		178	0,05–0,07
Azobenzeno (Azo)	–	182	
Pireno (Pyr)		202	0,140

Fonte: O autor (dados originais).

Tabela5D.4: Parâmetros dos modelos de isotermas (USEPA).

	Langmuir				Freundlich		
	$K_L$	$q_{max}$	$R_L$	P	$K_F$	1/n	P
	(L mg <sup>-1</sup> )	(mg g <sup>-1</sup> )					
<b>Naftaleno</b>							
Quitina	0,05	0.23	0.172	9.00	0.138	0.055	6.44
Bagaço de cana	0,093	0.186	0.518	18.8	0.0135	0.98	15.1
Bagaço de coco	0.065	0.393	0.606	9.14	0.023	1.34	3.44
Quitosana	0.053	0.060	0.757	25.5	0.0023	1.39	13.6
<b>Acenafteno</b>							
Quitina	0.075	0.0044	0.751	23.9	0.0032	1.99	3.82
Bagaço de cana	0.039	0.442	0.649	4.44	0.0145	1.23	7.08
Bagaço de coco	0.083	0.074	0.446	23.4	0.0015	2.39	6.86
Quitosana	0.053	0.060	0.606	12.8	0.0014	2.71	9.21
<b>Diazobenzeno</b>							
Quitina	0.158	0.143	0.183	43.6	0.1016	0.276	11.3
Bagaço de cana	0.026	0.794	0.216	29.5	0.0322	0.876	17.93
Bagaço de coco	0.043	0.407	0.697	6.84	0.102	0.274	33.8
Quitosana	0.079	0.0132	0.216	81.7	0.0012	1.52	13.3
<b>Antraceno</b>							
Quitina	0.034	0.06	0.458	40.1	0.004	3.26	109.5
Bagaço de cana	0.066	0.275	0.309	4.94	0.025	0.638	9.96
Bagaço de coco	0.50	0.050	0.137	25.3	0.05	0.77	6.11
Quitosana	0.051	0.134	0.450	13.8	0.019	0.77	10.8
<b>Pireno</b>							
Quitina	0.53	0.19	0.156	4.76	0.125	0.144	5.54
Bagaço de cana	1.56	0.254	0.032	4.28	0.173	0.147	1.98
Bagaço de coco	0.653	0.384	0.156	25.8	0.138	0.994	12.4
Quitosana	0.262	0.178	0.162	24.5	0.047	0.2157	16.0

Fonte: O autor (Dados originais).

## Comparação com outros materiais adsorventes

A literatura contém vários estudos de adsorção de HPAs usando adsorventes de baixo custo. O resultado de um estudo comparativo (CRISAFULLY et al. (2008) da eficiência de remoção de HPAs entre adsorventes lignocelulósicos e comerciais (carvão ativado, celulose, sílica gel, amberlit) é mostrado na figura 5D.3. Nesse experimento, a adsorção foi determinada após o contato de 10,0 mL de solução de HPAs multielementar ( $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), em água-acetona 70:30 v/v, com 0,20 g do adsorvente. A solução foi mantida sob agitação por 4 horas na temperatura ambiente ( $28 \text{ }^\circ\text{C}$ , a  $\text{pH} = 7,5$ ).

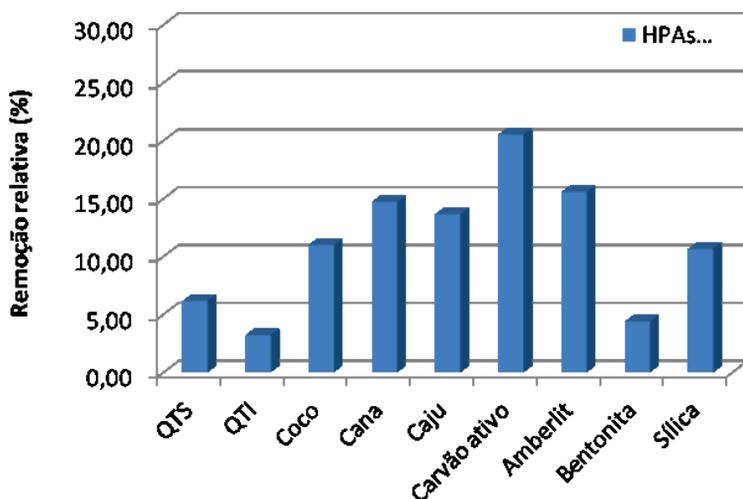


Figura 5D.3 Comparação de eficiência de adsorção (HAPs) entre adsorventes comerciais e bioadsorventes de baixo custo

Na figura 5D.3, pode ser observado que a eficiência de adsorção de HPAs pelos adsorventes investigadas é similar à de outros adsorventes comerciais, em particular, o carvão ativado, o mais utilizado comercialmente. Entretanto, os autores recomendam uma

investigação mais completa das isotermas de adsorção envolvendo esses adsorventes.

Estudos de adsorção em coluna podem prever e comparar, com maior precisão, as capacidades de adsorção desses materiais. Por outro lado, os resultados apresentados, embora preliminares, indicam que os adsorventes de baixo custo têm um bom potencial para o tratamento de águas residuais.

Resultados obtidos por Crisafully et al. (2008), envolvendo o equilíbrio de adsorção dos compostos orgânicos (HPAs), empregando-se as equações linearizadas de Langmuir de Freundlich são mostrados nas tabelas 5D.4–5D.7. Esses resultados são discutidos para cada adsorvente investigado. Os parâmetros calculados de adsorção indicam que os dados experimentais são bem descritos pelos modelos de Langmuir e Freundlich, considerando que não houve uma variação significativa nos valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ), obtidos por regressão linear.

### Adsorção em quitina (QTI)

Os resultados das isotermas de adsorção com adsorvente quitina (QTI) são apresentados na tabela 5D.4. Essa mostra os valores calculados de  $q_{\max}$ ,  $K_L$ ,  $P$ ,  $1/n$  e os valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Observa-se que os valores de capacidade de adsorção ( $q_{\max}$ ) para os FPCs na QTI são bem distintos. Por exemplo, uma capacidade de adsorção de  $3,44 \text{ mg g}^{-1}$  para 2,4,6 triclofenol, significa que o adsorvente pode adsorver este soluto em uma quantidade igual a 0,344% de sua própria massa para  $C_e = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Em contraste, o 2,3 dimetilfenol, com capacidade de  $0,150 \text{ mg g}^{-1}$ , tem 0,015 % de massa. Por outro lado, os resultados encontrados para os HPAs indicam que a capacidade de adsorção varia de  $0,151$  a  $5,26 \text{ mg g}^{-1}$ . Isso implica que os HPAs podem ser adsorvidos por uma massa de adsorvente variando de 0,0015 a 0,526 %.

## Adsorção em quitosana (QTS)

Para QTS, a ordem de adsorção foi  $BT > HPAS > FPCs$ , como pode ser observado nos dados da tabela 5D.5. Em geral, a quitosana, à exceção de benzeno e tolueno, não apresentou eficiência satisfatória na adsorção dos solutos (FPCs e HPAs). A capacidade de adsorção ( $q_{max}$ ) dos HPAs, naftaleno, acenafteno, azobenzeno, antraceno, pireno, por exemplo, é cerca de 10 vezes menor, em relação aos outros adsorventes, como pode ser visto nas tabelas 5D.4–5D.7. Comportamento semelhante é observado em relação ao fenol e 2-nitrofenol, com capacidade de adsorção ( $q_{max}$ ) de 0,352 e 0,170  $mg\ g^{-1}$  para QTI e 0,291 e 0,130  $mg\ g^{-1}$  para QTS, respectivamente.

## Adsorção em bagaço de coco

O parâmetro  $q_{max}$  ( $mg\ g^{-1}$ ) correspondente para os HPAs e FCs e BT, calculados em relação ao bagaço de cana (tabela 5D.6), indica que a capacidade máxima do adsorvente bagaço de coco, em média, diminui semelhantemente à ordem apresentada para QTS e QTI ( $BT > HPAs > PFCs$ ). O desempenho na adsorção dos PFCs no bagaço de coco, frente aos demais adsorventes, foi notadamente superior, principalmente para o fenol, 2-nitrofenol e 2,3-dimetilfenol, em que os valores de  $q_{max}$  são respectivamente: 1,17; 1,25 e 1,16  $mg\ g^{-1}$ . Em relação aos HPAs, a eficiência na adsorção pode ser considerada similar à da QTI.

## Adsorção em bagaço de cana

Os resultados obtidos com o bagaço de cana (tabela 5D.7) mostram que os compostos FCs e HPAs são adsorvidos de maneira significativa. Os valores do parâmetro  $Q_{max}$   $q_{max}$  calculados para naftaleno (0,666  $mg\ g^{-1}$ ), acenafteno (0,300  $mg\ g^{-1}$ ), azobenzeno (0,793  $mg\ g^{-1}$ ), antraceno (0,424  $mg\ g^{-1}$ ) e pireno (1,78  $mg\ g^{-1}$ ) são maiores do que os dos demais adsorventes estudados. Como pode ser visto na tabela 5D.7, pode ser constatada a eficiência do bagaço de cana na adsorção dos FCs, com

destaque para o 2,4 diclorofenol (2,0 mg g<sup>-1</sup>) e 2,4,6 triclorofenol (8,0 mg g<sup>-1</sup>). A capacidade máxima de adsorção  $q_{\max}$  (mg g<sup>-1</sup>) do bagaço de cana não foi calculada para os solutos, benzeno, tolueno e pentaclorofenol.

Tabela 5D.4 Parâmetros experimentais dos resultados (em duplicatas) em sistema de batelada das isoterms realizadas com quitina.

Compostos	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$K_L$ (mg <sup>-1</sup> )	$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	1/n	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> .L <sup>1/n</sup> .g-1)	$R^2$
<b>HPAs</b>						
Fenantraceno	0,103	3,81	0,937	0,348	1,15	0,967
Fluranfeno	0,057	2,41	0,969	0,870	1,32	0,949
Fluoreno	0,031	5,26	0,989	0,792	7,41	0,884
Naftaleno	1,05	0,210	0,749	0,315	0,107	0,800
Acenafteno	0,07	0,100	0,987	1,99	0,002	0,971
Azobenzeno	0,3112	0,354	0,994	0,5084	0,0918	0,994
Antraceno	0,0417	0,185	0,999	1,283	0,0062	0,999
Pireno	0,0216	1,085	0,997	0,847	0,0273	0,996
<b>BT</b>						
Tolueno	0,0016	30,40	0,999	0,998	19,50	0,999
Benzeno	0,0018	27,20	0,999	0,996	19,90	0,999
<b>FCPs</b>						
Fenol	0,153	0,352	0,998	0,370	0,089	0,991
2-Nitrofenol	0,055	0,170	0,990	2,740	0,0004	0,986
2,3-Dimetilfenol	0,042	0,150	0,945	1,532	0,072	0,862
2,4 Diclorofenol	0,003	2,48	0,921	1,92	3,08	0,975
2,4,6 Diclorofenol	0,014	3,44	0,962	2,48	2,62	0,973
Pentaclorofenol						

Fonte: O autor (dados originais).

Tabela 5D.5 Parâmetros experimentais dos resultados (em duplicatas) em sistema de batelada das isotermas realizadas com quitosana.

Compostos	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$K_L$ (mg <sup>-1</sup> )	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	1/n	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> .L <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>HPAs</b>						
Fenantraceno	0,0048	1,51	0,831	1,19	186,2	0,780
Fluranfeno	0,0049	1,19	0,827	1,16	199,5	0,781
Fluoreno	0,013	2,73	0,971	0,476	6,31	0,921
Naftaleno	0,0047	0,723	1,000	1,520	0,0019	0,998
Acenafteno	0,08	0,017	0,989	2,716	0,00014	0,988
Azobenzeno	0,061	0,035	0,847	2,614	0,0002	0,796
Antraceno	0,0925	0,071	0,858	2,112	0,0025	0,925
Pireno	0,1819	0,122	0,998	0,398	0,0311	0,999
<b>BT</b>						
Tolueno	0,0021	77,5	0,999	0,998	19,5	0,999
Benzeno	0,0005	88,2	0,999	0,996	20,1	0,999
<b>PCFs</b>						
Fenol	0,0382	0,291	0,997	1,731	0,0038	0,998
2-Nitrofenol	0,470	0,130	0,988	3,574	0,00005	0,966
2,3-Dimetilfenol	0,0477	0,300	0,952	1,94	0,0033	0,943
2,4 Diclorofenol	0,004	0,817	0,898	0,128	4,083	0,901
2,4,6 Diclorofenol	0,0023	2,433	0,952	2,05	–	0,981
Pentaclorofenol						

Fonte: O autor (dados originais).

Tabela 5D.6 Parâmetros experimentais dos resultados (em duplicatas) em sistema de batelada das isotermas realizadas com bagaço de coco.

Compostos	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	1/n	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> .L <sup>1/n</sup> .g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>HPAs</b>						
Fenantraceno	0,003	3,06	0,921	1,120	1,68	0,827
Fluranfeno	0,005	1,06	0,857	0,809	1,32	0,983
Fluoreno	0,020	1,45	0,990	0,803	1,35	0,983
Naftaleno	0,065	0,391	0,993	1,344	0,022	0,986
Acenafteno	–	0,209*	–	–	–	–
Azobenzeno	0,043	0,410	0,988	1,210	0,0165	0,987
Antraceno	0,087	0,570	0,986	0,771	0,0498	0,971
Pireno	1,588	0,2503	0,997	0,163	0,167	0,998
<b>CFPs</b>						
Fenol	0,042	1,17	0,999	1,000	0,049	0,999
2-Nitrofenol	0,04	1,25	0,999	1,000	0,05	0,999
2,3-Dimetilfenol	0,043	1,16	0,999	1,000	0,05	0,999
2,4 Diclorofenol	0,004	2,09	0,966	1,52	2,45	0,973
2,4,6 Diclorofenol	0,002	3,33	0,939	1,51	1,33	0,902
Pentaclorofenol						

Fonte: O autor (dados originais).

Tabela 5D.7 Parâmetros experimentais dos resultados (duplicatas) em sistema de batelada das isotermas realizadas com bagaço de cana-de-açúcar.

Compostos	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	1/n	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> .L <sup>1/n</sup> .g-1)	R <sup>2</sup>
Fenantraceno	0,024	1,61	0,973	2,04	1,97	0,961
Fluranfeno	0,016	1,96	0,997	2,27	2,04	0,998
Fluoreno	0,020	2,56	0,988	2,07	1,94	0,976
Naftaleno	0,048	0,666	0,990	0,978	0,04	0,978
Acenafteno	0,051	0,300	0,909	1,41	0,011	0,907
Azobenzeno	0,026	0,793	0,993	0,876	0,0221	0,992
Antraceno	0,038	0,424	0,969	0,715	0,0222	0,962
Pireno	0,021	1,78	0,989	1,03	0,0333	0,901
PFCs						
Fenol	0,073	0,683	0,999	0,992	0,05	0,999
2-Nitrofenol	0,039	1,28	1,000	0,999	0,05	1,000
2,3-Dimetilfenol	0,056	0,882	0,999	0,998	0,05	1,000
2,4 Diclorofenol	0,004	2,0	0,996	0,235	1,506	0,991
2,4,6 Diclorofenol	0,025	7,99	0,945	–	–	–
Pentaclorofenol						

Fonte: O autor (dados originais).

## Adsorção em coluna de leito fixo

A legislação ambiental estabelece limite cada vez mais baixo para os valores permissíveis de compostos orgânicos poluentes de efluentes industriais despejados nos rios e oceanos. O reaproveitamento de matérias orgânicas do efluente industrial, além de reduzir o gasto com a matéria-prima, reduz o custo na unidade de tratamento de efluentes. Uma das alternativas atuais para a recuperação de produtos de alto valor agregado em escala industrial é a utilização do processo de adsorção, seguido de lavagem e eluição. Entretanto, devido à própria inconveniência e os custos relativamente altos para o transporte contínuo das partículas sólidas, quando se utilizam operações em estado estacionário, é frequentemente utilizado o processo de adsorção em leito fixo. Essa operação é mais econômica, e trata-se basicamente de passar a solução em presença de um leito contendo os sólidos adsorventes.

Estudos de eficiência de coluna de leito fixo foram realizados por Crisafully et al. (2008), com os compostos, benzeno, tolueno, fenol, 2-nitrofenol e 2,3-dimetilfenol. Conforme os resultados apresentados nas tabelas 5D.8 e 5D.9. Nestas, observa-se uma variação significativa nos valores de porcentagem de remoção (%) desses compostos. Os dados da tabela 6 mostram que a quitosana, por exemplo, adsorve o fenol com mais eficiência, enquanto que o bagaço de cana-de-açúcar adsorve mais o 2,3-dimetilfenol.

No entanto, em média, as porcentagens de remoção para o tolueno em relação aos adsorventes QTS (10–57,7%), QTI (36–59,6%) e bagaço de cana (15,5–55,3%) foram bastante similares, não ultrapassando os 60%. Os resultados obtidos para o fenol para: QTS (6,5–47,7%), QTI (31,6–27%), bagaço de cana (28–39,1%) e bagaço de coco (22,6–34,4%) foram menos expressivos, indicando baixa eficiência desses materiais. No geral, constata-se que a quitina é o adsorvente que apresenta maior eficiência, considerando a maior

percentagem de remoção para mais de um composto, Fenol (> 70%) e 2-nitrofenol (> 80%).

Os resultados também indicam que os compostos orgânicos, à exceção de benzeno e tolueno, foram adsorvidos em leito fixo na mesma ordem de grandeza da obtida com adsorção em batelada. Esses resultados podem ser considerados expressivos, uma vez que, por sistema de batelada, o equilíbrio de adsorção total é alcançado, porém, em sistema de coluna, isso não ocorre (menor equilíbrio). Entretanto, é importante mencionar que, se os adsorventes são eficientemente pré-ativados, então aumenta a eficiência de remoção e seletividade da coluna para compostos orgânicos poluentes.

A recuperação dos compostos retidos nas colunas e a reciclagem dos materiais podem ser totalmente viáveis com o uso de eluentes adequados. Os resultados obtidos por Crisafully et al. (2008) sinalizam que o uso de colunas, do ponto de vista de uso prático, pode ser de grande utilidade para remoção ou recuperação de compostos orgânicos de águas de dejetos industriais. Os dados também apontam para o aumento da eficiência de adsorção, utilizando-se um adsorvente com composição mista.

Tabela 5D.8 Resultados dos testes de eficiência de adsorção de compostos orgânicos pelos adsorventes em sistema de leito fixo.

Compostos	Quitosana			Quitina			
	Co (mg L <sup>-1</sup> )	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção%	q (mg g <sup>-1</sup> )	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção%	q (mg g <sup>-1</sup> )
<b>Tolueno</b>	19,25	8,68	54,9	0,528	7,77	59,6	0,574
	30,00	12,67	57,7	0,866	18,97	36,7	0,551
	42,22	38,05	10,0	0,208	24,80	41,3	0,871
<b>Benzeno</b>	16,84	8,81	47,7	0,401	14,54	14,0	0,115
	33,45	22,98	31,3	0,523	30,67	8,30	0,139
	42,55	39,77	6,53	0,145	31,14	27,0	0,570
<b>* Fenol</b>	19,29	18,41	4,60	0,045	13,20	31,6	0,305
	32,44	17,32	46,6	0,754	14,05	57,0	0,919
	37,22	26,65	28,4	0,531	10,11	73,0	1,35
<b>2-Nitrofenol</b>	18,76	*	*		16,9	10,0	0,090
	33,23	25,23	24,1	0,400	29,23	12,1	0,200
	37,23	3,53	90,5	1,68	5,84	84,3	1,57
<b>2,3-Dimetilfenol</b>	14,36	*	*		*	*	
	36,45	28,10	23,0	0,417	31,97	12,3	0,224
	44,01	4,26	90,3	–	7,17	83,7	1,84

\*valores médios obtidos de análise em duplicatas.

Fonte: O autor (dados originais).

Tabela 5D.9 Resultados dos testes de eficiência de adsorção de compostos orgânicos pelos adsorventes em sistema de leito fixo.

Compostos	Bagaço de cana-de-açúcar			Bagaço de Coco			
	Co (mg L <sup>-1</sup> )	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção%	q (mg g <sup>-1</sup> )	Ce (mg L <sup>-1</sup> )	Remoção%	q (mg g <sup>-1</sup> )
<b>Tolueno</b>	21,01	17,75	15,5	0,163	17,75	15,5	0,163
	34,78	15,56	55,3	0,961	26,31	24,3	0,423
	37,45	22,14	40,9	0,765	29,64	21,0	0,390
<b>Benzeno</b>	19,87	12,11	39,1	0,388	13,04	34,4	0,341
	28,88	20,80	28,0	0,404	22,36	22,6	0,326
	40,68	26,39	35,1	0,714	33,23	18,3	0,372
<b>* Fenol</b>	24,27	8,96	63,1	0,765	9,79	59,7	0,724
	27,69	11,85	57,2	0,792	16,04	42,1	0,582
	41,91	15,45	63,1	1,323	28,73	31,46	0,659
<b>2-Nitrofenol</b>	26,41	18,11	31,4	0,415	16,98	35,7	0,471
	34,34	15,09	56,1	0,962	23,01	33,0	0,566
	42,45	19,43	54,2	1,151	22,83	46,2	0,981
<b>2,3-Dimetilfenol</b>	26,02	13,76	47,1	0,613	10,75	58,7	0,763
	32,68	20,64	36,9	0,602	18,49	43,4	0,709
	38,81	16,88	56,5	1,096	22,90	41,0	0,795

\*valores médios obtidos de análise em duplicatas.

Fonte: O autor (dados originais).

## Seletividade dos compostos nos adsorventes

A presença de outros solutos com potencial de adsorção implica usualmente em uma competição pelos sítios ativos do adsorvente. Em geral, a presença de outros solutos pode reduzir a capacidade de adsorção de um dado adsorvente. O efeito da competição de outros solutos, em condições de equilíbrio de adsorção, na quantidade adsorvida de qualquer soluto pode ser expresso matematicamente, empregando-se equações de isoterma de adsorção (NGAH; ENDUD; MAYANAR, 2002).

$$\beta_{\text{Bez/Tol}} = - (q_{\text{Bez}}/q_{\text{Tol}}) / (C_{0, \text{Bez}}/C_{0, \text{Tol}})$$

Os resultados apresentados (tabela 5D.10) apontam para a possibilidade da separação seletiva dos compostos de uma solução multielementar. Por exemplo, a separação do benzeno de tolueno, Fenol e 2-nitrofenol. A quantificação do efeito da competitividade, fator de seletividade dos compostos foi calculada pela equação acima, tomando-se como exemplo benzeno (Bez) e tolueno (Tol).

Na tabela 5D.11, observa-se que, em média,  $\beta$  aumenta com o aumento da concentração do soluto, fato demonstrado, principalmente, para o sistema envolvendo a quitosana, ao passo que, para quitina, bagaço de cana e de coco, aumenta paulatinamente. Para os sistemas binários dados nas tabelas ( $Q_{\text{Bez}}/Q_{\text{Tol}}$ ,  $Q_{\text{Bez}}/Q_{\text{F}}$ ,  $Q_{\text{Bez}}/Q_{\text{2NF}}$ ,  $Q_{\text{Tol}}/Q_{\text{F}}$ ,  $Q_{\text{Tol}}/Q_{\text{2NF}}$  e  $Q_{\text{F}}/Q_{\text{2NF}}$ ), o fator de seletividade ( $\beta$ ), na região estudada, alcança um máximo respectivamente de 2,51 (cana-de-açúcar); 9,25 (QTS); 2,02 (QTS), 11,75 (QTS); 6,21 (QTI) e 3,29 (QTI), indicando assim que QTS e QTI têm maior capacidade de separação dos compostos. Comparando-se os valores médios de  $\beta$  (tabela 8), verifica-se que a tendência é mantida. A diminuição do fator de seletividade ( $\beta$ ) para os sistemas segue a ordem:

$(Q_{Bez}/Q_{Tot})$ : QTS > Cana > Coco > QTI;  $(Q_{Bez}/Q_F)$ : QTS > Coco > Cana > QTI

$(Q_{Bez}/Q_{2NF})$ : QTS > QTI > Cana > Coco;  $(Q_{Tot}/Q_F)$ : QTS > QTI > Cana > Coco;

$(Q_{Tot}/Q_{2NF})$ : QTI > QTS > Cana > Coco;  $(Q_F/Q_{2NF})$ : QTI > QTS > Cana > Coco

Tabela 5D.10 Fator de seletividade dos compostos para diferentes concentrações iniciais em sistema binário.

Adsorventes	$Q_{Bez}/Q_{Tot}$	$Q_{Bez}/Q_F$	$Q_{Bez}/Q_{2NF}$	$Q_{Tot}/Q_F$	$Q_{Tot}/Q_{2NF}$	$Q_F/Q_{2NF}$
	2,212	9,25	-	11,75	-	-
<b>Quitosana</b>	0,928	0,41	0,93	1,24	2,39	1,93
	0,878	0,72	2,02	0,345	1,091	3,16
	0,229	0,431	1,423	1,885	6,215	3,295
<b>Quitina</b>	0,226	0,146	0,690	0,648	3,051	4,706
	0,649	0,369	0,317	0,568	0,489	0,860
	2,516	0,619	1,242	0,246	0,493	2,005
<b>Bagaço de cana</b>	0,506	0,489	0,499	0,966	0,986	1,021
	0,859	0,556	0,647	0,647	0,753	1,164
	2,212	0,575	0,962	0,260	0,435	1,672
<b>Bagaço de coco</b>	0,408	0,537	0,684	0,578	0,737	1,275
	0,447	0,581	0,395	0,662	0,450	0,680

\* valores calculados dos dados referentes às tabelas.

Fonte: O autor (dados originais).

Tabela 5D.11 Fator de seletividade médio dos compostos para concentrações iniciais médias em sistema binário.

Adsorvente	$Q_{\text{Bez}}/Q_{\text{Tol}}$	$Q_{\text{Bez}}/Q_{\text{fenol}}$	$Q_{\text{Bez}}/Q_{\text{2NF}}$	$Q_{\text{Tol}}/Q_{\text{F}}$	$Q_{\text{Tol}}/Q_{\text{2NF}}$	$Q_{\text{F}}/Q_{\text{2NF}}$
Quitosana	1,33	3,46	1,47	4,44	1,74	2,54
Quitina	0,368	0,315	0,809	1,03	3,25	2,95
Bagaço cana	1,29	0,554	0,795	0,619	0,744	1,395
Bagaço coco	1,02	0,564	0,681	0,500	0,540	0,825

Fonte: O autor (dados originais).

## Comparação da capacidade de adsorção dos adsorventes

Crisafully et al. (2008) realizaram um estudo comparativo da adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ) de vários compostos orgânicos nos adsorventes comerciais (carvão ativado, sílica, bentonita) e nos bioadsorventes bagaço de coco e bagaço de cana-de-açúcar. A eficiência desses materiais foi avaliada pela capacidade de adsorção ( $q_e$ ,  $\text{mg g}^{-1}$ ) dos compostos orgânicos (HPAs e PFCs). Os pesquisadores determinaram a capacidade de adsorção dos adsorventes após o contato de 10 mL de uma solução multielementar dos compostos ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ , em água-acetona 70:30 v/v) com 0,300 g dos adsorventes. A solução foi mantida sob agitação por 4 horas em temperatura ambiente ( $28 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,76$ ). Os resultados obtidos são apresentados nos histogramas ilustrados na figura 5D.4. Levando-se em conta o desempenho de adsorção reconhecido do carvão e da sílica, adsorventes tradicionalmente utilizados na indústria, constata-se que os materiais bagaço de cana e de coco tiveram desempenho muito similar ao do carvão para alguns dos compostos HPAs e PFCs. Para o 2,4 diclorofenol (figura 5D.4), o

desempenho de adsorção da quitina foi maior que dos adsorventes comerciais, ao passo que, para o 2,4,6 triclorofenol, os adsorventes QTS, QTI, bagaço de cana e de coco apresentaram desempenhos consideráveis frente ao carvão ativado. Destaque maior pode ser observado em relação HPAs fluoreno e pireno. Entretanto, os resultados parecem indicar que o desempenho da quitina é mais significativo. No tocante geral, os resultados obtidos pelos autores mostram que adsorção dos compostos orgânicos (exceção do naftaleno) nos materiais investigados, é da mesma ordem de grandeza do carvão ativado, que é, sem dúvida, o adsorvente mais importante atualmente.

Entretanto, faz-se necessário um estudo mais acurado envolvendo isoterma de adsorção e de leito fixo para se prever e comparar com mais precisão a capacidade de adsorção desses materiais. Porém os resultados comparativos obtidos nesses estudos (NASCIMENTO et al., 2012), embora preliminares, sugerem que os adsorventes bagaço de cana e de coco verde têm um bom potencial para remover compostos orgânicos poluentes de água.

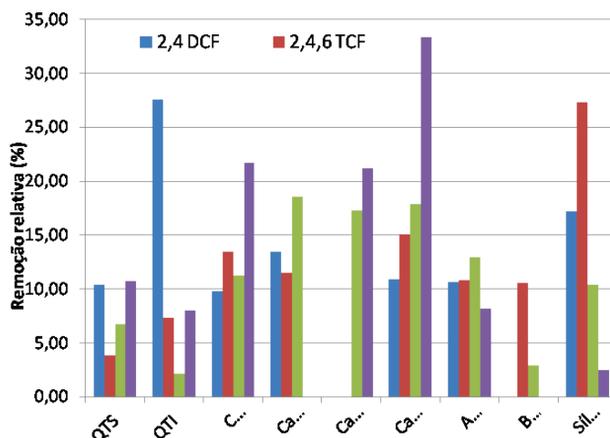


Figura 5D.4 – Histogramas ilustrando a capacidades de adsorção ( $Q_e$ ) dos materiais naturais estudados e comerciais para clorofenóis e HPAs. Solução 100 mg L, 28oC, pH=7,76

Com base nos resultados obtidos neste estudo, podemos concluir que:

– os resultados das isotermas de adsorção, considerando o efeito solvente, mostraram que os adsorventes, à exceção da quitosana, têm, em média, uma considerável capacidade de adsorção para os compostos (BT, FPCs, HPAS). A quitina, bagaço de cana-de-açúcar e de coco verde, desde que bem tratados, sinalizam que podem competir com outros adsorventes comerciais (carvão, sílica, etc.) na remoção de compostos orgânicos poluentes. Os resultados de adsorção em coluna de leito fixo sugerem que, do ponto de vista de uso prático, pode ser útil na remoção/recuperação de compostos orgânicos de águas de dejetos industriais. A reciclagem dos adsorventes é totalmente viável com o uso de eluentes adequados;

– a seletividade ( $\beta$ ), aliada a um tempo relativamente curto de adsorção (<2-3 horas), mostra que esse processo pode ser utilizado, com vantagens, como técnica analítica de isolamento de fenóis policlорados (FPCs) de efluente aquoso e também sinaliza na direção de seu aproveitamento como processo produtivo.



## BIBLIOGRAFIA

ABOLLINO, O. et al. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, v. 37, p. 1619-1627, abr. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402005249>>. Acesso em: 1 fev. 2014.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical chemistry of surfaces*. 6. ed. Wiley: New York, 1997.

ADONIS, M. et al. Susceptibility and exposure biomarkers in people exposed to PAHs from diesel exhaust. *Toxicology Letters*, v. 144, p. 3-15, 15 set. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037842740300225X>>. Acesso em: 1 fev. 2014.

AGARWAL, G. S.; BHUPTAWAT, H. K.; CHAUDHARI, S. Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Bioresource technology*, v. 97, p. 949-956, 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15964190>>. Acesso em: 1 fev. 2014.

AGENCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL AMERICANA – USEPA. *Glossary of technical terms*. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2009.

AGENCIA EMBRAPA DE INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA – AGEITEC. *Árvore do conhecimento coco*. Brasília, DF: Embrapa, [2010]. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/coco/arvore/CONT000giw3qz5o02wx5ok05vadr1u5iye30.html>>. Acesso em: 1 fev. 2014.

AGRAWAL, A.; SAHU, K. K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of hazardous materials*, v. 171, p. 61-75, 2009.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409010267>>. Acesso em: 1 fev. 2014.

AGRAWAL, A.; SAHU, K. K.; PANDEY, B. D. Removal of zinc from aqueous solutions using sea nodule residue. *Colloids and surfaces*, v. 237, p. 133-140, 20 abr. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775704001025>>. Acesso em: 1 fev. 2014.

AJMAL, M. et al. Role of sawdust in the removed of copper (II) from industrial wastes. *Water Research*, v. 32, p. 3085-3091, out. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498000670>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

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. 30, n. 108, p. 85-94, 4 abr. 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15081166>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

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, 1 jan. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586600002124>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Separation and Purification Technology*, v. 49, p. 205-216, maio 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605003163>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of

breakthrough curves. *Process Biochemistry*, v. 39, p. 599-613, 30 jan. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959203001328>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

AL-DEGS, Y. et al. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*, v. 34, p. 927-935, 15 Fev. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499002006>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

ALMEIDA, C. A. P. Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. 2005. 179 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

ALONSO-GONZÁLEZ, O. et al. Use of quaternary ammonium salts to remove copper–cyanide complexes by solvent extraction. *Minerals Engineering*, v. 23, p. 765-770, set. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687510001500>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

ALVES, A. C. M. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, 2007.

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, 1 ago, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894707000332>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19. ed. Washington: [s.n.], 1995.

AMIRIANSHOJA, T. et al. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 101, p. 21-23, jan. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410512002264>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

APEEL, C. et al. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, p. 77-93, abr. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706102003166>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

ARAÚJO, J. P. P.; SILVA, V. V. *Cajucultura: modernas técnicas de produção*. Fortaleza: EMBRAPA/CNPAT, 1995.

AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p. 83-88, 1 abr. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704010537>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

AYYAPPAN, R. et al. Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 1293-1299, mar. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959204002298>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

AZEREDO, H. M. C. et al. Avaliação do impacto de pré-tratamentos sobre a extração de carotenóides por prensagem sequencial de bagaço de caju. *Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos*, v. 24, n. 2, p. 397-404, jul./dez. 2006. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/alimentos/article/view/7497>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

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. *Chemosphe-*

re, v. 54, p. 951-567, fev. 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14637353>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water: a review. *Journal of hazardous materials*, v. 97, p. 219-243, 28 fev. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389402002637>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BAILEY, S. E. et al. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water research*, v. 33, p. 2469-2479, ago. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498004758>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BAIRD, C. *Química Ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BANDYOPADHYAY, A.; BISWAS, M. N. Removal of hexavalent chromium by synergism modified adsorption. *Indian Journal of Environmental Protection*, v. 18, n. 9, p. 662-671, 1998.

BARAKAT, A. O et al. Organochlorine pesticides and PCB residues in sediments of Alexandrai Harbour, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, p. 1426-1434, dez. 2002. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12523549>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BARRETO, A. C. H. Modificações químicas em fibras lignocelulósicas para aplicação na elaboração de biocompósitos de matriz fenólica derivada do LCC e na biossorção de metais. 2009. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

BARROS, A. R. B. Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. 105 f. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BARROS, F. C. et al. 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, mar. 2008. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/clen.200700004/pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BAUMARD, P. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research*, v. 47, n. 1, p. 17-47, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141113698001056>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BERNARDES, A. M.; NÍQUEL, C. L. V.; SCHIANETZ, K. Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica. Porto Alegre: SENAI, 2000.

BLÁZQUEZ, G. et al. Removal of cadmium ions with olive stones: the effect of some parameters. *Process Biochemistry*, v. 40, p. 2649-2654, jun. 2005. Disponível em: <<http://hera.ugr.es/doi/1578101x.pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BOLETIM TÉCNICO DA PETROBRAS. Rio de Janeiro, v. 43, n. 2, p. 129-136, abr./jun. 2000. Disponível em: <<http://vdpf.petrobras.com.br/vdpf/index.jsp>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BONNEVIE-SVENDSEN, M. Sorption and Filtration Methods for Gas and Water Purification. [S. l.]: NATO Advanced Study Institute, 1995.

BORBA, C. E. Modelagem de remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo. 2006. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=vtls000379660&fd=y>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BOSE, P.; BOSE, M. A.; KUMAR, S. Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastes containing copper, zinc and cyanide. *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 179-195, nov. 2002. Disponível em: <<http://www>.

sciencedirect.com/science/article/pii/S1093019101001253>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BOTARO, V. R. Deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar: fracionamento e benzilação das ligninas obtidas. 1996. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

BOYD, G. E.; SCHUBERT, J.; ADAMSON, A. W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion-exchange equilibria. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, p. 2818-2829, 1947. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01203a064>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTE, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: CETESB, 1993.

BRANDÃO, P. C. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 1469 de 29 de Dezembro de 2000. Aprova a Norma de Qualidade da Água para Consumo Humano. Disponível em <[http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria\\_MS\\_1469-00.pdf](http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_1469-00.pdf)>. Acesso em: 22 maio 2008.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Brasília, DF, 1991. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 30 Mar. 2013. Acesso em: 16 jul 2013.

BRESSOLA JÚNIOR, R.; CARRARA, S. M. C. M. Reuso de água residuais gerados em processos de galvanoplastia. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA AMBIENTAL (ABES), 27., 2000, Porto Alegre, RS. Anais... Porto Alegre, RS: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000.

BROWN, P. et al. Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Advanced Environmental Research*, v. 4, p. 19-29, jun. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1093019100000046>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

BRUM, S. S. Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais. 2007. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

BURRIEL, F. M. et al. *Química Analítica Cualitativa*. 4. ed. Madrid: Paraninfo, 2001.

CAMARGO, C. A. Conservação de energia na indústria da açúcar e do álcool: manual de recomendação. São Paulo: IPT, 1990. Cap. 2, p. 5-16.

CAMPANA FILHO, S. P. et al. Formação de multicamadas de polissacarídeos e proteína, *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 757-761, set./out. 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n5/11405.pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CAMPOS, A. R. N. Enriquecimento protéico do bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale* L.) por fermentação semi-sólida. 2003. Dissertação (Mestrado em Zootecnia) – Universidade Federal de Campina de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

CAMPOS, A. R. N. et al. Enriquecimento protéico do bagaço do pedúnculo de caju por cultivo semi-sólido. *Revista de Biologia e*

Ciências da Terra, Paraíba, v. 5, n. 2, jul./dez. 2005. Disponível em: <<http://eduep.uepb.edu.br/rbct/sumarios/pdf/caju..pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CANILHA, L. et al. A study on the pretreatment of a sugarcane bagasse sample with dilute sulfuric acid. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, v. 38, p. 1467-1475, 2011. Disponível em: <[http://download.springer.com/static/pdf/994/art%253A10.1007%252Fs10295-010-0931-2.pdf?auth66=1416417667\\_38a49e88022021ecc9a7c889a13765a3&ext=.pdf](http://download.springer.com/static/pdf/994/art%253A10.1007%252Fs10295-010-0931-2.pdf?auth66=1416417667_38a49e88022021ecc9a7c889a13765a3&ext=.pdf)>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CANILHA, L. et al. Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica através de pré hidrólise ácida seguida por hidrólise enzimática: uma estratégia de “desconstrução” da fibra vegetal. *Revista Analytica*, São Paulo, n. 44, p. 48-91, 2010. Disponível em: <[http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/revista\\_digital/artigos\\_analytica\\_44.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/analytica/revista_digital/artigos_analytica_44.pdf)>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CARRIJO, O. A.; LIZ, R. S.; MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v. 20, n. 4, p. 533-535, dez. 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/hb/v20n4/14486.pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CARVALHO, J. L. M.; TOLEDO, J. C. Reestruturação Produtiva, Programas da Qualidade e Certificações Iso 9000 e Iso 14000 em empresas Brasileiras: Pesquisa no setor Químico/Petroquímico. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, v. 10, n. 4, p. 179-192, 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v10n4/4110.pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CEARÁ. Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará – SEMACE. Portaria nº 154 de 22 de Julho de 2002. Estabelece que a concentração máxima permitida para descarte desse metal seja de 0,1 mg Cd L<sup>-1</sup>. *Diário oficial do estado*, Fortaleza, 22 Jul. 2001. Disponível em: <[http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo\\_legislacao.asp?cd=95](http://antigo.semace.ce.gov.br/integracao/biblioteca/legislacao/conteudo_legislacao.asp?cd=95)>. Acesso em: 12 jan. 2008.

CÉROVIC, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. *Colloids and Surfaces*, v. 27, p. 1-6, 5 abr. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706007515>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CHARLESWORTH, M.; SERVICE, M.; GIBSON, C. E. PAH Contamination of irish sedments. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, p. 1421-1426, dez. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X02003065>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CHEN, G.; WHITE, P. A. The mutagenic hazards of aquatic sediments: a review. *Mutation Research*, v. 567, p. 151-152, 2004. Disponível em: <<http://jllakes.org/web/Mutagen-in-sediments-MR2004.pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CHEN, Z.; MA, W.; HAN, M. Biosorption of nickel and copper onto treated alga (*Undaria pinnatifida*): Application of isotherm and kinetic models. *Journal of Hazardous Materials*, v. 155, p. 327-333, 30 jun. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407016949>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CHUI, V. W. et al. Removal and recovery of copper(II), Chromium(III), and Nickel(II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns. *Environment international*, v. 22, p. 463-468, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0160412096000347>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COLES, C. A.; YONG, R. N. Use of equilibrium and initial metal concentrations in determining Freundlich isotherms for soils and sediments. *Engineering Geology*, v. 85, p. 19-25, maio 2006.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013795206000615>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

COSTA, M. C. O. Estudo da estabilidade do suco de caju (*Anacardium occidentale* L.) preservado pelos processos hot fill e asséptico. 1999. 81 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1999.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 38-70, jan. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000400125X>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CRISAFULLY, R. et al. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 4515-4519, jul. 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407007018>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

CROW, D. R. Principles and Applications of Electrochemistry. London: Blackie Academic and Professional, 1994.

CUSSLER E. L. Difussion: mass transfer in fluid systems. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1997.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, out. 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11591108>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

DABROWSKI, A. et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method.

Chemosphere, v. 56, p. 91-106, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504001675>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

DELIYANNI, E. A.; PELEKA, E. N.; MATIS, K. A. Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent. Journal of hazardous materials, v. 141, p. 176-184, 6 mar. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406007692>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

DELLE-SITE, A. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants: a review. Journal of Physical and Chemical, v. 30, p. 187-439, 2001. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jpcrd/30/1/10.1063/1.1347984>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. Journal of Hazardous Materials, v. 157, 220-229, 15 set. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408000629>>. 2 fev. 2013.

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. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603002843>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

DOGAN, M. et al. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal, v. 124, p. 89-101, nov. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894706003184>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia

ria da Universidade do Porto, Porto. 2005. Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/12811/2/Texto%20integral.pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

DRAKE, L. R. et al. Chemical modification and metal binding studies of Daturainnoxia. *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 110-114, 1996. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es950131d>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

DUBININ, M. M.; RADUSHKEVICH, L. V. The equation of the characteristic curve of the activated charcoal. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 55, 1947. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es950131d>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

ESPOSITO, A. et al. Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations. *Hydrometallurgy*, v. 60, p. 129-141, abr. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X0000195X>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

FARAJZADEH, M. A.; MONJI, A. B. Adsorption characteristics of wheat bran towards heavy metal cations. *Separation and purification technology*, v. 38, p. 97-207, set. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586603002776>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood and cellulosic chemistry*. New York: [s.n.], 1991.

FERREIRA NETO, M. et al. Qualidade do fruto verde de coqueiro em função da irrigação com água salina. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 6, n. 1, 2002. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1415-43662002000100013](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1415-43662002000100013)>. Acesso em: 2 fev. 2013.

FERREIRA, A. C. H. et al. Características químicas e fermentativas do capim-elefante ensilado com níveis crescentes de subproduto da agroindústria do caju. *Ciência Animal Brasileira*, Goiânia, v. 8, n. 4, p. 723-731, out./dez. 2007. Disponível em: <<http://www.revistas.ufg.br/index.php/vet/article/view/2693>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

FERREIRA, J. M. et al. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb<sup>2+</sup> por *Saccharomyces cerevisiae*. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 188-1193, set./out. 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a26v30n5.pdf>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

FIOL, N. et al. 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, jun. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605003680>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

FOUST S. A. et al. *Princípios das Operações Unitárias*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

GABAI, B. Remoção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) por adsorção. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

GABALLAH, I. et al. J. Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 28, p. 13-23, 1997. Disponível em: <[http://download.springer.com/static/pdf/200/art%253A10.1007%252Fs11663-997-0122-3.pdf?auth66=1414782629\\_3e63ce7a4940545726f026a7c4189ac8&ext=.pdf](http://download.springer.com/static/pdf/200/art%253A10.1007%252Fs11663-997-0122-3.pdf?auth66=1414782629_3e63ce7a4940545726f026a7c4189ac8&ext=.pdf)>. Acesso em: 4 nov. 2012.

GALARIS, D.; EVANGELOU A. The role of oxidative stress in mechanisms of metal-induced carcinogenesis. *Critical Reviews in Oncology Hematology*, v. 42, p. 93-103, abr. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1040842801002128>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

GAO, Y. et al. Adsorption behavior of metal ions on cross-linked chitosan and the determination of oxoanions after pretreatment with a chitosan. *Analytical Sciences*, v. 16, 2000.

GARCIA, E. M. M. Aproveitamento do bagaço de caju (*Anacardium occidentale*, L.) na elaboração de alimentos obtidos por extrusão termoplástica. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

GASPAR, A. T. F. S. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

GHEYI, H. R. et al. Qualidade do fruto verde de coqueiro em função da irrigação com água salina. *Revista brasileira engenharia agrícola ambiental*, v. 6, n. 1, p. 69-75, jan./abr. 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbeaa/v6n1/v6n1a13.pdf>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

GILES, C.; SMITH, D. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 47, n. 3, p. 755-765, jun. 1974. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979774902525>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

GOMES, L. M. B. Remoção do cádmio de soluções aquosas utilizando fibra de coco da baía visando o tratamento de efluentes. 2000. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Faculdade de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

GOMEZ-SALAZAR, S. et al. Analysis of cadmium adsorption on novel organo-ceramic adsorbents with a thiol functionality. *Industrial engineering chemistry research*, v. 42, p. 3403-3341, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie020840h>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

- GOMIDE, R. Operações unitárias. São Paulo: Edição do autor, 1980.
- GONG, G. et al. Regulation of pore size distribution in coal-based activated carbon. *New Carbon Materials*, v. 24, p. 141-146, jun. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872580508600438>>. Acesso em: 4 nov. 2012.
- GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 362-371, 19 jul. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406014890>>. Acesso em: 4 nov. 2012.
- GUO, X.; ZHANG, S.; SHAN, X. Adsorption of metal ions on lignin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 151, p. 134-142, 28 fev. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407007790>>. Acesso em: 4 nov. 2012.
- GUPTA, B. S. et al. Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *Journal of Environmental Management*, v. 90, p. 954-960, 2 fev. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479708000716>>. Acesso em: 4 nov. 2012.
- GUPTA, V. K. Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 192-202, 1998. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie9703898>>. Acesso em: 4 nov. 2012.
- GUPTA, V. K. et al. 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. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X97100629>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

GUPTA, V. K. et al. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash – a sugar industry waste. *Water Research*, v. 37, p. 4038-4044, set. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403002926>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

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, 15 mar. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979703010518>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

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, 6 mar. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358669900058>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

GUPTA, V. K.; GUPTA, M.; SHARMA, S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud-an aluminium industry waste. *Water research*, v. 35, p. 1125-1134, abr. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400003894>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

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, abr. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313549900322X>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine. *Water Research*, v. 43, p. 4479-4488, out. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409004710>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

GUSMÃO K. et al. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagaço modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: Kinetic and equilibrium aspects. *Journal of Environmental Management*, v. 118, p. 135-143, 30 mar. 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23428463>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

HAN, R. et al. Copper (II) and lead (II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite. *Journal of Hazardous materials*, v. 137, p. 934-942, 21 set. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406002548>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 6. ed. [S.l.], LTC, 2005.

HATZIKIOSEYIAN, A.; TSEZOS, M.; MAVITUNA, F. Application of simplified rapid equilibrium models in simulating experimental breakthrough curves from fixed bed biosorption reactors. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 395-406, fev. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X00001699>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

HIGAZY, A. et al. Development of anti-microbial jute fabrics via in situ formation of cellulose–tannic acid–metal ion complex. *Carbohydrate Polymers*, v. 79, p. 890-897, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861709005633>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

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, 1 mar. 1999a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344998000536>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, jul. 1999b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. *Chemical Engineering Journal*, v. 70, p. 115-124, jun. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0923046798000761>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The sorption of lead (II) ions on peat. *Water research*, v. 33, p. 578-584, 1999c. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498002073>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

HORSFALL JÚNIOR, M.; ABIA, A. A.; SPIFF, A. I. Kinetic studies on the adsorption of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 283-291, jan. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405001264>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

HU, L. Methods to Improve Lignin's Reactivity as a Phenol Substitute and as Replacement for other Phenolic Compounds: A Brief Review. *Bioresources*, v. 6, n. 3, p. 3515-3525, 2011. Disponível em: <<http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/1601>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

HUAMÁN-PINO, G. A. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*). 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

HUANG, H. et al. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation and Purification Technology*, v. 62,

p. 1-21, ago. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586607005825>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

HUTCHINS, R. A. New method simplifies design of activated-carbon system. *Chemical Engineering*, v. 80, p. 133-138, 1973.

İPEK, I. Y.; KABAY, N.; YUKSEL, M. Modeling of fixed bed column studies for removal of boron from geothermal water by selective chelating ion exchange resins. *Desalination*, v. 310, p. 151-157, fev. 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916412005668>>. Acesso em: 4 nov. 2013.

JAFELICE, D. A eterna crise global provocada pelo preço do petróleo. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 10, n. 4, out./dez. 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/po/v10n4/4108.pdf>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, p.734-738, set./out. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n5/a11v27n5.pdf>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

JOHNSON, P. D. et al. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu(II) from wastewater. *Waste Management*, v. 22, p. 471-480, ago. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X01000368>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

JONGENELEN, F. J. Biological monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons; 1-hydroxypyrene in urine of people. *Toxicology Letters*, v. 72, p. 205-211, 1994. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378427494900302>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

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, jan. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1093019102000187>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KÄMPF, A. N.; FERMINO, M. H. Substratos para plantas: a base da produção vegetal em recipientes. In: ENCONTRO NACIONAL SOBRE SUBSTRATO PARA PLANTAS, 1., 2000, Porto Alegre. Anais... Porto Alegre: Genesis, 2000. 312p.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of heavy metals from aqueous solutions using immobilized fungal biomass in continuous mode. *Water Research*, v. 32, p. 1968-1977, jun 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313549700417X>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KARAGÖZ, S. et al. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6214-6222, set. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407010292>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KARNITZ JÚNIOR, O. et al. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1291-1297, abr. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406002100>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KATSUMATA, H. et al. Removal of heavy metals in rinsing wastewater from plating factory by adsorption with economical viable materials. *Journal of environmental management*, v. 69, p. 187-191, out. 2003 Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pub-med/14550661>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KATZ, M. Effects of pollution upon aquatic life. In: Water and water pollution Handbook. New York: Marcel Deker, 1971. v. 1.

KENNISH, M. J. Pollution impacts on marine biotic communities. Boca Raton: CRC Press, 1997.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. Adsorption Science & Technology, Brentwood, v. 17, n. 4, p. 269-282, 1999.

KIM, J. W. et al. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu<sup>2+</sup> ion. Journal hazardous materials, v. 85, p. 301-315, 17 ago. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389401002394>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KIRAN, I. et al. Biosorption kinetics and isotherm studies of Acid Red 57 by dried *Cephalosporium aphidicola* cells from aqueous solutions. Biochemical Engineering Journal, v. 31, p. 197-203, out. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369703X06001951>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. Trends in Biotechnology, v. 16, p. 291-300, jul. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167779998012189>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KRISHNANI, K. K. et al. Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk. Journal of Hazardous Materials, v. 153, p. 1222-1234, 30 maio 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940701374X>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KROON-BATENBURG, L. M. J.; KROON, J. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. Glycoconjugate Journal, v.

14, p. 677-690, 1997. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1023/A:1018509231331>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KUMAR, K. V. Optimum sorption isotherm by linear and non-linear methods for malachite green onto lemon peel. *Dyes Pigments*, v. 74, p. 595-597, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720806001240>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KUMAR, P. P. et al. A.S. Process for Isolation of Cardanol from Technical Cashew (*Anacardium occidentale* L.) Nut Shell Liquid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 4705-4708, 2002. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf020224w>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KUMAR, R. et al. Physical and chemical characterization of corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, v. 100, p. 3948-3962, set. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409001552>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

KUMAR, U.; BANDYOPADHYAY, M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource technology*, v. 97, p. 104-109, jan. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405001100>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

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, out. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705003784>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

LACERDA, M. R. B. et al. Características físicas e químicas de substratos à base de pó de coco e resíduo de sisal para produção de mudas de sabiá (*Mimosa caesalpiniaefolia* benth). *Revista da árvore, Viçosa, MG*, v. 30, n. 2, mar./abr. 2006. Disponível em: <<http://www>.

scielo.br/scielo.php?pid=S0100-67622006000200002&script=sci\_arttext>. Acesso em: 4 nov. 2012.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glassmica and platinum. Journal of the American Chemical Society, v. 40, p. 1361-1403, 1918. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja02242a004>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

LANQUETTE, K. H. Heavy metals removal. Chemical engineering deskbook, v. 17, 1977.

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. 4. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1996.

LEUSCH, A.; VOLESKY, B. The influence of film diffusion on cadmium biosorption by marine biomass. Journal of Biotechnology. v. 43, n. 1, p. 1-10, 21 nov. 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168165695001027>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

LIMA, A. C.; GARCÍA, N. H.; LIMA, J. R. Obtenção e caracterização dos principais produtos do caju. Boletim CEPPA, v. 2, n. 1, p. 133-144, 2004. Disponível em: <[http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo\\_1993.pdf](http://www.ceinfo.cnpat.embrapa.br/arquivos/artigo_1993.pdf)>. Acesso em: 4 nov. 2012.

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; SASTRE DE VICENTE, ME. Batch desorption studies and multiple sorption-regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd(II) elimination by protonated Sargassum muticu. Journal of Hazardous Materials, v. 137, p. 1649-1655, maio 2006. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16759799>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

LUZ, D. A. et al. Adsorptive separation of fructose and glucose from an agroindustrial waste of cashew industry. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 2455-2465, jun. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17600702>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MACDONALD, R. W.; HARNER, T.; FYFE, J. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment*, v. 342, p. 5-86, abr. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969704008381>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MACHIDA, M.; AIKAWA, M.; TATSUMOTO, H. Prediction of simultaneous adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto activated carbon by conventional Langmuir type equations. *Journal of Hazardous Materials*, v. 120, p. 271-275, 2005. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15811691>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MAEDA HK, S. et al. 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. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496399208018911#preview>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MAGDY, Y. H.; DAIFULLAH, A. A. M. Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugar-industry-mud in two modes of operations. *Waste Management*, v. 18, p. 219-226, jul. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X98000221>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

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, jul. 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250906001126>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MARSHALL, W. E. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresource Technology*, v. 69, p. 263-268,

set. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852498001850>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MASEL, R. I. Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. New York: John Wiley, 1996.

MATTUSCHKA, B.; STRAUBE, G. J. Biosorption of metals by a waste biomass. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, v. 58, n. 1, 57-63, 1993. Disponível em: <[http://www.readcube.com/articles/10.1002%2Fjctb.280580108?r3\\_referer=wol&tracking\\_action=preview\\_click&show\\_checkout=1](http://www.readcube.com/articles/10.1002%2Fjctb.280580108?r3_referer=wol&tracking_action=preview_click&show_checkout=1)>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MAZUCHELLI, J.; ACHCAR, J. A. Algumas considerações em regressão não linear. Acta Scientiarum, Maringá, v. 24, n. 6, p. 1761-1770, 2002.

MEENA, A. K. et al. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as na adsorbent. Journal of hazardous materials, v. 122, p. 161-170, 30 jun. 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405001433>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MELO, D. Q. et al. Chemical modifications of lignocellulosic materials and their application for removal of cations and anions from aqueous solutions. Journal of Applied Polymer Science. 43286 (1 of 22), DOI: 10.1002/app.43286.

\_\_\_\_\_. Removal of Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions using tururi fibers as an adsorbent. Journal of Applied Polymer Science., 131, 40883, doi: 10.1002/app.40883

MILHOME, M. A. L. Estudo da adsorção de fenol em quitina e quitosana visando o tratamento de efluentes de refinarias de petróleo. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil-Saneamento ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

MOHAN, D.; CHANDER, S. Single component and multicomponent metal ions adsorption by activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 177, p. 183-196, 2001. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0927775700006701/1-s2.0-S0927775700006701-main.pdf?\\_tid=0610fbb0-6bf5-11e4-a12b-00000aacb35e&acdnat=1415966264\\_9d3bbdbebd66e66405a37c4e473fcf76](http://ac.els-cdn.com/S0927775700006701/1-s2.0-S0927775700006701-main.pdf?_tid=0610fbb0-6bf5-11e4-a12b-00000aacb35e&acdnat=1415966264_9d3bbdbebd66e66405a37c4e473fcf76)>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MOHAN, D.; SINGH, K. P. Single and multicomponent adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse fan agricultural waste. *Water Research*, v. 36, p. 2304-2318, maio 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540100447X>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MONSER, L.; ADHOUM, N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 26, p. 137-146, mar. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358660100155>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MOREIRA, C. S. Adsorção competitiva de cádmio cobre, níquel e zinco em solos. 2004. 120 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/11/11140/tde-11112004-144415/pt-br.php>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MOREIRA, S. A. Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

MOREIRA, S. A. et al. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. *Química Nova*, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1717-1722, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000700007](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000700007)>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MOSIER, N. et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, v. 96, p. 673-686, abr. 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852404002536>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

MOURA, C. F. H. Qualidade de pedúnculos de clones de cajueiro-anão precoce (*Anacardium occidentale* L. var. *nanum*) irrigados. 1998. 96 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 1998.

NAGARALE, R. K.; GOHIL, G. S.; SHAHI, V. K. Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes. *Advances in Colloid and Interface Science*. v. 119, p. 97-130, 28 fev. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868605001107>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

NAJA, G.; VOLESKY, B. Behavior of the Mass Transfer Zone in a Biosorption Column. *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 3996-4003, 2006. Disponível em: <http://biosorption.mcgill.ca/publication/PDFs/182-EST%2706-40,3996-4003-zoneNaja.pdf>>. Acesso em: 4 nov. 2013.

NASCIMENTO, R. F. do et al. Biomass Adsorbent for Removal of Toxic Metal Ions From Electroplating Industry Wastewater. In: SEBAYANG, D.; HASAN, S. B. H. *Electroplating*. [S.l.:s.n], 2012. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/books/electroplating/biomass-adsorbent-for-removal-of-toxic-metal-ions-from-electroplating-industry-wastewater>>. Acesso em: 4 nov. 2013.

NASERNEJAD, B. et al. Comparison for biosorption modeling of heavy metals (Cr (III), Cu (II), Zn (II)) adsorption from wastewater by carrot residues. *Process Biochemistry*, v. 40, 2005.

NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper (II) ions from aqueous onto chitosan and cross-linked chitosan

beads. *Reactive & Funcional Polymers*, v. 50, p. 181-190, jan. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514801001134>>. Acesso em: 4 nov. 2013.

NOELINE, B. F.; MANOHAR, D. M.; ANIRUDHAN, T. S. Kinetic and equilibrium modelling of lead(II) sorption from water and wastewater by polymerized banana stem in a batch reactor. *Separation and Purification Technology*, v. 45, p. 131-140, out. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605001073>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

OLIVEIRA, A. G.; NASCIMENTO, R. F. Monitoramento da emissão e remoção de metais pesados de águas residuais nos efluentes oriundos de indústrias galvânicas de Juazeiro do Norte. Encontro de Iniciação Científica (PIBIC-UFC). Fortaleza: UFC, 2004.

OLIVEIRA, A. M. de et al. Use of Low-cost Adsorbents to Chlorophenols and Organic Matter Removal of Petrochemical Wastewater. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 5, n. 3, p.171-178, Jul./set. 2013. Disponível em: <<http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/477/pdf>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em solução. 2000. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – aplicações) – Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 2000.

ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 158-163, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405005108>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

PACHECO, C. E. M. Compilação de técnicas de prevenção à poluição para a indústria de galvanoplastia: projeto piloto de prevenção

à poluição em indústrias de bijuterias no município de Limeira. São Paulo: CETESB, 2002.

PAREY, V. P. Relevância de parâmetros de qualidade das águas aplicados à águas correntes. Florianópolis: Fundação Nacional do Meio Ambiente, 1999.

PATIL, Y. B.; PAKNIKAR, K. M. Removal and recovery of metal cyanides using a combination of biosorption and biodegradation processes. *Biotechnology Letters*, v. 21, p. 913-919, 1999. Disponível em: <[http://download.springer.com/static/pdf/499/art%253A10.1023%252FA%253A1005550707798.pdf?auth66=1415820933\\_112909cfffcaf247457950c5fdd02c2c1&ext=.pdf](http://download.springer.com/static/pdf/499/art%253A10.1023%252FA%253A1005550707798.pdf?auth66=1415820933_112909cfffcaf247457950c5fdd02c2c1&ext=.pdf)>. Acesso em: 4 nov. 2012.

PAULA, G. M. Panorama da mineração. *Cadernos BDMG*, Belo Horizonte, v. 15, p. 1-170, 2007. Disponível em: <<http://www.bdmg.mg.gov.br/BancoDesenvolvimento/CadernoEconomico/Cadernos%20BDMG%20-%20Ed.%2015%20Setembro%202007.pdf>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

PEHLIVAN, E. et al. Equilibrium isotherm studies for the uptake of cadmium and lead ions onto sugar beet pulp. *Bioresource Technology*. v. 99, p. 3520-3527, jun. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240700613X>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

PEREIRA NETTO, A. D. et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*, São Paulo, v. 23, n. 6, p. 765-773, Dez. 2000. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422000000600010%094&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422000000600010%094&script=sci_arttext)>. Acesso em: 4 nov. 2012.

PERUZZO, Lucile Cecília. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes De efluentes da indústria têxtil em colunas de lei-

to fixo. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PETERNELE, W. S.; WINKLER-HECHENLEITNER, A. A.; PINE-DA, E. A. G. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 68, p. 95-100, abr. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852498000832>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

PINE, S. *Organic Chemistry*. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

PINO, G. A. H. Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera). 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PINO, G. H. et al. Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. *Minerals Engineering*, v. 19, p. 380-387, abr. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687505004279>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

PINZON BELLO, J. A. Superficie específica de una bentonita mediante la adsorción de azul de metileno. *Revista Colombiana de Química*, Bogotá, v. 26, n. 1, 1997. Disponível em: <<http://www.bdigital.unal.edu.co/20175/1/16247-50394-1-PB.pdf>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

POLLARD, S. J. T. et al. Low cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, v. 116, p. 31-52, maio 1992. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/004896979290363W>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

PRADHAN, S.; SHUKLA, S. S.; DORRIS, K. L. Removal of nickel from aqueous solutions using crab shells. *Journal of hazardous materials*, v. 125, p. 201-204, 17 out. 2005. Disponível em: <<http://>>

[www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405002682](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405002682)>. Acesso em: 5 jan. 2013.

PUPIM, B. A. B.; SCHEER, A. P. Estudo de adsorção na separação de misturas envolvendo substâncias derivadas do petróleo. Monografia (iniciação científica) – Programa Interdisciplinar em Engenharia de Petróleo e Gás Natural, UFPR, Curitiba, 2005.

PURANIK, P. R.; PAKNIKAR, K. M. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptocorticillium cinnamoneum* waste biomass. *Journal of Biotechnology*, v. 55, p. 113-124, 1997. Disponível em: <<https://www.deepdyve.com/lp/elsevier/biosorption-of-lead-and-zinc-from-solutions-using-streptocorticillium-F1b7ZCXIuO>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

QU, J. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. *Journal of environmental sciences*, v. 20, p. 1-13, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074208600017>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

QUINTELAS, C. M. C. Recuperação e reutilização de metais pesados. 2001. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade do Minho, Portugal, 2001.

RAMALHO, R. S. Introduction to wastewater treatment process. Canada: Academic Press, 1983.

RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G. Removal of Cr<sup>6+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste management*, v. 22, p. 821-830, nov. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X02000119>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

REDDY, C. M.; QUINN, J. G. GC-MS analysis of total petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater samples after the North Cape oil spill. *Marine pollution bulletin*, v. 38, p.

126-135, fev. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X98001064>> Acesso em: 5 jan. 2013.

REDDY, D. H. K. et al. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, p. 1077-1086, 15 abr. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712000938>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

REGEL-ROSOCKA, M. A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 57-69, 15 maio 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409020147>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

REICHENBERG, D. Properties of ion exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Journal of the American Chemical Society*, v. 75, p. 589-597, 5 fev. 1953. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01099a022>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

REN, J. L.; PENG, F.; SUN, R. C. Preparation and Characterization of Hemicellulosic Derivatives Containing Carbamoylethyl and Carboxyethyl Groups. *Carbohydrate Research*, v. 343, p. 2776-2782, 3 nov. 2008. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18561904>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

ROCHA, G. J. M. Polimerização enzimática de lignina solúvel contida em um efluente proveniente da deslignificação alcalina de bagaço de cana. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

ROGINSKY, S. Z.; ZELDOVICH. *Acta Physicochimica*, v. 1, 1934.

RORRER, G. L.; HSIEN, T. Y.; WAY, D. J. Syntesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, p. 2170-

2178, 1993. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie00021a042>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

ROSA, M. F. et al. Resúmenes de la 50ª Reunión de la Sociedad Interamericana de Horticultura Tropical, La Mercedes de Guácimo. Costa Rica: Sociedad Colombiana de Ciencias Hortícolas, 2004.

ROSA, M. F. et al. Utilização do pó da casca de coco verde na germinação de alface hidropônico. Horticultura Brasileira. CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA, 41., Brasília, DF, 2001. Anais... Brasília, DF: Associação Brasileira de Olericultura, 2001. 1 CD-ROM.

RUDZINSKI, W.; PLAZINSKI, W. Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: a theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. *Journal of Physical Chemistry*, v. 110, p. 16514 -16525, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp061779n>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SA, M. V. C. et al. Relative bioavailability of zinc in supplemental inorganic and organic sources for Nile tilapia *Oreochromis niloticus* fingerlings. *Aquaculture Nutrition*, v. 11, p. 273-281, 2005. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2095.2005.00352.x/pdf>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

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, set. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605000936>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SAG, Y.; KUTSAL, T. The Simultaneous Biosorption of Cu (II) and Zn (II) on *Rhizopus arrhizus*: Application of the Adsorp-

tion Models. *Hydrometallurgy*, v. 50, p. 29-3147, nov. 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X98000656>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SANTOS JÚNIOR, A. F. et al. Determinação de Mn, Cu e Zn em matrizes salinas após separação e pré-concentração usando Amberlite XAD-7 impregnada com Vermelho de Alizarina S. *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1086-1090, nov./dez. 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v25n6b/13123.pdf>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

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. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. 3., 2005, Salvador. Anais... Salvador: IBP/UNIFACS, 2005.

SANTOS, R. P. et al. Production and characterization of the cashew (*Anacardium occidentale* L.) peduncle bagasse ashes. *Journal of food Engineering*, v. 79, p. 1432-1437, abr. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877406003657>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SARIN, V., SINGH, T.S., PANT, K. K. Thermodynamic and breakthrough column studies for the selective sorption of chromium from industrial effluent on activated eucalyptus bark. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 1986-1993, nov. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405004712>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SATYANARAYANA, J.; MURTHY, G. S.; SASIDHAR, P. Adsorption studies of caesium on zirconium molybdoarsenate. *Waste Management*, v. 19, p. 427-432, 1999. Disponível em: <[http://ac.els-cdn.com/S0956053X99002007/1-s2.0-S0956053X99002007-main.pdf?\\_tid=a6c66482-5edf-11e4-a990-00000aacb360&acdnat=1414527719\\_d6b44e2b405c8c61b2c3ab49f63ac99b](http://ac.els-cdn.com/S0956053X99002007/1-s2.0-S0956053X99002007-main.pdf?_tid=a6c66482-5edf-11e4-a990-00000aacb360&acdnat=1414527719_d6b44e2b405c8c61b2c3ab49f63ac99b)>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SCHAKE, A. R. et al. Magnetic separation for environmental metals remediation. In: NASH, K. I; CHOPPIN, G. R. Separation of F elements. New York: Springer, 1987, p. 157-169. Disponível em: <[http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4899-1406-4\\_18](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4899-1406-4_18)>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SCHIEWER, S.; PATIL, S. B. Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1896-1903, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407003537>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SCHMUHL, R.; KRIEG, H. M.; KEIZER, K. Adsorption of Cu (II) and Cr (II) by Chitosan: Kinetics and equilibrium studies. *Water Research Commission*, v. 27, n. 1, jan. 2001. Disponível em: <<http://www.ajol.info/index.php/wsa/article/view/5002/12441>>. Acesso em: 2 fev. 2013.

SCHWARZENBACH, R. P.; GSCHWEND, P. M.; IMRODEM, D. M. *Environmental organic chemistry*. New York: Wiley-Interscience, 1993.

SEBER, G. A.; WILD, C. J. *Nonlinear Regression*. New Jersey: John Willey & Sons, 2003.

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, 15 nov. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005612>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SEKHAR, K. C. et al. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. *International Journal of Mineral Processing*, v. 68, p. 37-45, jan. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751602000479>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

ŞENGİL, I. A.; ÖZACAR, M.; TURKMENLER, H. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) biosorption onto valonia tannin resin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 1046-1052, 15 mar. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408008467>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SENHORAS, E. M. Estratégias de uma agenda para a cadeia agroindustrial do coco: transformando a ameaça dos resíduos em oportunidades eco-eficientes. Monografia (Graduação em economia) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <<http://www.cocoverderj.com.br/cocomonografia.pdf>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SENTHILKUMAR, R. et. al. Seaweeds for the remediation of wastewater contaminated with zinc (II) ions. *Journal of hazardous materials*, v. 136, p. 791-799, ago. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406000288>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SHEN, J.; DUVNJAK, Z.; Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles, *Process Biochemistry*, v. 40, p. 3446-3454, nov. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135951130500214X>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SHEWHART, W. A.; WILKS, S. S. *Regression Analysis by Example*. 4. ed. New York: Wiley Interscience, 2006.

SHIBI, I. G.; ANIRUDHAN, T. S. Adsorption of Co(II) by a carboxylate-functionalized polyacrylamide grafted lignocellulosics. *Chemosphere*, v. 58, p. 1117-1126, fev. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504008628>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SHUKLA, S. S. Removal of nickel from aqueous solutions by sawdust. *Journal of hazardous materials*, v. 121, p. 243-146, 20 maio

2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404005953>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SILVA, F. C. (Org.). Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. Brasília, DF: Embrapa, 1999.

SILVA, R. et al. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a10v32n3.pdf>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1979.

SIMÕES, A. N. et al. Caracterização química de pedúnculos de caju Ccp-76 em diferentes estádios de desenvolvimento. Caatinga, Mosoró, RN, v. 14, p. 75-78, dez. 2001.

SINGH, K. K. et al. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste rice polish. Journal of hazardous materials, v. 121, p. 51-58, 20 maio 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940400562X>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SINGH, T. S.; PANT, K. K. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution. Separation Purification Technology, v. 48 p. 288-296, 15 mar. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605002613>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SOUSA NETO, V. O. et al. Coconute Bagasse treated by thiourea/ammonia solution for cadmium removal: kinetics and adsorption equilibrium. Bioresources, v. 7, 1504-1524, 2012. Disponível em: <[http://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes\\_07/BioRes\\_07\\_2\\_1504\\_Neto\\_CHGBA-FN\\_Bagasse\\_Thiourea\\_Cd\\_Remov\\_2181.pdf](http://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_07/BioRes_07_2_1504_Neto_CHGBA-FN_Bagasse_Thiourea_Cd_Remov_2181.pdf)>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SOUSA NETO, V. O. et al. Use of Coccinea Bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Bioresources*, v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011. Disponível em: <[http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_06\\_3\\_3376\\_Neto\\_OTSFDN\\_Coconut\\_Bagasse\\_Sorbent\\_Cu2](http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_3_3376_Neto_OTSFDN_Coconut_Bagasse_Sorbent_Cu2)>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. 2007. Dissertação (Mestrado em Saneamento ambiental) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007. Disponível em: <[http://www.repositorio.ufc.br/ri/bitstream/riufc/2189/1/2007\\_dis\\_fwsousa.pdf](http://www.repositorio.ufc.br/ri/bitstream/riufc/2189/1/2007_dis_fwsousa.pdf)> Acesso em: 5 jan. 2013.

SOUSA, F. W. et al. Evaluation of a low -cost adsorbent for removal of toxic metal ions from wastewater of an electroplating factory. *Journal of environmental management*, v. 90, p. 3340-3344, 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19535200>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SOUSA, F. W. et al. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of environmental management*, v. 91, p. 1634-1640, ago. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710000393>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SOUSA, F. W. et al. Single and multielementary isotherms of toxic metals in aqueous solution using treated coconut shell powder. *Desalination and Water Treatment*, v. 36, p. 289-296, 2011.

SOUSA, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, p. 1153-1157, set./out. 2007. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422007000500019](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500019)>. Acesso em: 5 jan. 2013.

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*, v. 99, p. 6017-6027, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407010024>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SUN, J. X. et al. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, v. 84, p. 331-339, maio 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139100400045X>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

SUZUKI, M. Adsorption engineering. Tokyo: Kodansha, 1990.

TAHIR, H. et al. Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610312001391>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

TAM, N. F. Y. et al. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*, v. 114, p. 255-263, set. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749100002128>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

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, maio 2003. Disponível em: <[http://www.revistaanalytica.com.br/ed\\_anteriores/04/4%20Art%20Esponja.pdf](http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/04/4%20Art%20Esponja.pdf)>. Acesso em: 5 jan. 2013.

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, fev. 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14637356>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science Technology*, v. 39, n. 16, p. 6245-6250, 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0481169>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

TREYBAL, E. R. *Mass-transfer operations*. New York: McGraw-Hill, 1955.

TSOUMIS, G. *Science and technology of wood: structure, properties, utilization*. New York: Chapman & Hall, 1991.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. *Polymer*, v. 47, p. 2217–2262, 22 mar. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106001303>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

VAN DER OOST, R.; BEYER, J.; VERMEULEN, N. P. E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 13, p. 57-149, fev. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1382668902001266>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

VASCONCELOS, V. R.; NEIVA, J. N. M.; PIMENTEL, J. C. M. Utilização de subprodutos do processamento de frutas na alimentação de caprinos e ovinos. In: SEMINÁRIO NORDESTINO DE PECUÁRIA – PECNORDESTE, 6., 2002. Fortaleza-CE. Anais... Fortaleza: FAEC, 2002. p. 83-99.

VEGLIO, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A. P. Standardization of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modeling study. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 953-961, jan. 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959202002352>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

VERDONCK O.; DE VLEESCHAUWER, D.; PENNINCK, R. Co-cofibre dust, a new growing medium for plants in the tropics. *Acta Horticulturae*, v. 133, p. 215-225, 1983. Disponível em: <[http://www.actahort.org/books/133/133\\_25.htm](http://www.actahort.org/books/133/133_25.htm)>. Acesso em: 5 jan. 2013.

VIDAL, C. B. et al. BTEX removal from aqueous solutions by HDT-MA-modified Y zeolite. *Journal of environmental management*, v. 112, p. 178-185, dez. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479712003908>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

VIEIRA, A. P. et al. Copper sorption from aqueous solutions and sugar cane spirits by chemically modified babassu coconut (*Orbignya speciosa*) mesocarp. *Chemical Engineering Journal*, v. 161, p. 99-105, jul. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710003785>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

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, ago. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240500324X>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

VIJAYARAGHAVAN, K; PRABU, D. Potential of *Sargassum wightii* biomass for copper(II) removal from aqueous solution: application of different mathematic models to batch and continuous biosorption data. *Journal Hazardous Materials*, v. 137 p. 558-564, abr. 2006. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16600481>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

VOLESKY, B. *Biosorption of Heavy Metals*. Boston: CRC Press, 1990.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, fev. 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X00001602>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

VULLO, D. L. Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente. *Química Viva*, Buenos Aires, v. 2, n. 3, 2003. Disponível em: <<http://www.quimicaviva.qb.fcen.uba.ar/Actualizaciones/metales/metales.htm>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

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, jul. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407005068>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

WANG, C.; FANG, Y.; PENG, S. Synthesis of novel chelating agents and their effect on cadmium decorporation. *Chemical Reserch in Toxicology*, v. 12, p. 331-334, 1999. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/tx970134z>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

WASE, J.; FORSTER, C. *Biosorbents for Metal Ions*. Londres: Taylor & Francis, 1997.

WEBER JÚNIOR, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31-60, mar./abr. 1963. Disponível em: <<http://cedb.asce.org/cgi/WWWdisplay.cgi?13042>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

WILLETT, J. B.; SINGER, J. D. Another Cautionary Note About  $R^2$ : Its Use in Weighted Least Square Regression Analysis. *The American Statistician*, v. 42, n. 3, p. 236-238, 1988. Disponível em: <[http://gseacademic.harvard.edu/~willetjo/pdf%20files/Willettt\\_Singer\\_AS88.pdf](http://gseacademic.harvard.edu/~willetjo/pdf%20files/Willettt_Singer_AS88.pdf)>. Acesso em: 5 jan. 2013.

WILLIAMS, P. L.; JAMES, R.C.; ROBERTS, S. M. *Principles of toxicology: enviromental and industrial application*. 2. ed. New York: John Wiley, 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. International Agency for Research on Cancer. *IARC Monographs on the Evaluation of the*

Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. Lyon: IARC, 2010. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>>. Acesso em: 4 nov. 2012.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Comparative adsorption of metal and dye on flake-and bead-types of chitosans preparative from fishery wastes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 73 p. 63-75, mar. 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389499001685>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

YALÇIN, S. et al. Recovery of copper(II) and chromium (III, VI) from electroplating-industry wastewater by ion exchange. *Separation. Science Technology*, v. 36, p. 2181-2196, 2001. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/SS-100105912#.VE-SdvnF-Ck>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose Cellulose and Lignin Pyrolysis. *Fuel*, v. 86, p. 1781-1788, ago. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623610600490X>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

YASEMIN, B.; ZEKI, T. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, v. 19, p. 160-166, fev. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074207600266>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

ZHAI, Y. et al. Study of adsorbent derived from sewage sludge for the removal of Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> in aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 38, 2004. Disponível em: <[http://www.researchgate.net/publication/244307614\\_Study\\_of\\_adsorbent\\_derived\\_from\\_sewage\\_sludge\\_for\\_the\\_removal\\_of\\_Cd\\_2\\_Ni\\_2\\_in\\_aqueous\\_solutions](http://www.researchgate.net/publication/244307614_Study_of_adsorbent_derived_from_sewage_sludge_for_the_removal_of_Cd_2_Ni_2_in_aqueous_solutions)>. Acesso em: 5 jan. 2013.

ZHANG, L.; RUAN, D.; GAO, S. Dissolution and Regeneration of Cellulose in NaOH/Thiourea Aqueous Solution. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 40, p. 1521-1529, 15 jul. 2002. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.10215/pdf>> Acesso em: 5 jan. 2013.

ZHANG, W. et al. Preparation of carboxylate-functionalized cellulose via solvent-free mechanochemistry and its characterization as a bio-sorbent for removal of Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, v. 181, p. 468-473, set. 2010. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20605320>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

ZHAO, M.; DUNCAN, J.R.; HILLE, R.P.V. Removal and recovery of zinc from solution and electroplating effluent using azolla filiculoides. *Water Research*, v. 33, p. 1516-1522, abr. 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498003388>>. Acesso em: 5 jan. 2013.

ZUIM, D. R. Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.



## OS AUTORES

### **Ronaldo Ferreira do Nascimento**

Possui graduação em Química Industrial pela Universidade Federal do Maranhão (1991) e doutorado em Química Analítica pelo Instituto de Química de São Carlos – USP (1997). Atualmente, é professor titular do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Separação (métodos cromatográficos), Química ambiental (análise traços), Adsorção (tratamento de efluente usando biopolímeros de baixo custo).

### **Vicente de Oliveira Sousa Neto**

Possui graduação em Química pela Universidade Federal do Ceará (1998) e doutorado em Engenharia Civil na área de Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (2012). Atualmente, é professor do Departamento de Química da Universidade Estadual do Ceará no Centro de Ciências e Tecnologia da Região dos Inhamuns (CECITEC). Tem experiência na área de Química Ambiental, com ênfase em Bioadsorção (tratamento de efluente usando bioadsorbentes modificados e de baixo custo), Química de Materiais com ênfase no desenvolvimento de filmes finos para células fotovoltaicas

### **Diego de Quadros Melo**

Possui Graduação em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Estadual do Piauí (2009), Mestrado em Química Analítica pela Universidade Federal do Ceará (2012) e Doutorado em Química Analítica da Universidade Federal do Ceará (2015).

Professor do Instituto Federal do Piauí, com experiência em Métodos cromatográficos, Química ambiental (pré-concentração), Modificação de materiais porosos, Adsorção e Ensino de Química.



Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará - UFC  
Av. da Universidade, 2932 - fundos, Benfica  
Fone: (85) 3366.7485 / 7486  
CEP: 60020-181 - Fortaleza - Ceará

[imprensa.ufc@pradm.ufc.br](mailto:imprensa.ufc@pradm.ufc.br)

**A** Universidade Federal do Ceará vem contribuindo de modo decisivo para a educação e para a ciência em nosso país. Como um dos seus avanços acadêmicos, merece destaque o crescimento da pós-graduação, que desempenha papel fundamental na formação de recursos humanos.

A pós-graduação brasileira tem sido avaliada de forma sistemática nas últimas décadas. Nesse processo, o livro passou a ser incluído como parte importante da produção intelectual acadêmica, principalmente na área das Ciências Sociais e Humanas, divulgando os esforços dos pesquisadores que veiculam parte de sua produção nesse formato.

A Coleção de Estudos da Pós-Graduação foi criada visando apoiar os programas de pós-graduação *stricto sensu* da UFC a partir de uma política acadêmico-científica, viabilizando a publicação da produção intelectual em forma de livro.

Em 2014, segundo ano de sua criação, a Coleção de Estudos da Pós-graduação apoiou a edição de 13 livros, envolvendo diversos cursos de mestrado e doutorado de diferentes áreas do conhecimento.

