



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIA SE TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE GESTÃO AMBIENTAL E TRATAMENTO DE RESÍDUOS



**ADEILVA RODRIGUES VALENÇA**

**ATENUAÇÃO DO COBRE PRESENTE EM EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO  
BIOADSORVENTE DA CULTURA ALGODOEIRA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**CAMPINA GRANDE - PARAÍBA**

**2010**

**ATENUAÇÃO DO COBRE PRESENTE EM EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO  
BIOADSORVENTE DA CULTURA ALGODOEIRA**

**ADEILVA RODRIGUES VALENÇA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

**Área de Concentração: Recursos Regionais e Meio Ambiente**

**Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. André Luiz Fiquene de Brito**

**CAMPINA GRANDE – PARAÍBA**

**2010**





FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCCG

V152a Valença, Adeilva Rodrigues.  
Atenuação do cobre presente em efluente sintético utilizando bioadsorvente da cultura algodoeira / Adeilva Rodrigues Valença. – Campina Grande, 2010.  
69f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia.

Referências.  
Orientador: Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. André Luiz Fiquene de Brito.

1. Adsorção - Biossorção. 2. Cobre. 3. Algodão – Resíduo Agrícola.  
I. Título.

CDU – 66.081.312(043)

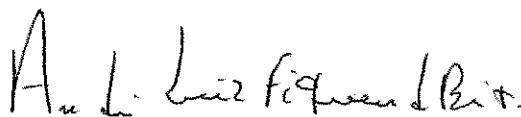
**ATENUAÇÃO DO COBRE PRESENTE EM EFLUENTE SINTÉTICO UTILIZANDO  
BIOADSORVENTE DA CULTURA ALGODOEIRA**

**ADEILVA RODRIGUES VALENÇA**

**Dissertação apresentada: 31/08/2010**

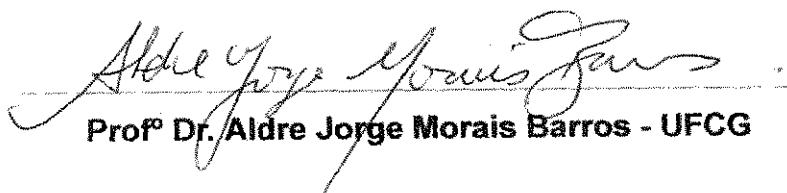
**APROVADA**

**Banca Examinadora**



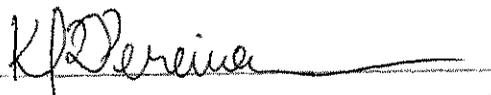
**Prof<sup>o</sup> Dr. André Luiz Fiquene de Brito – UFCG**

**Orientador**



**Prof<sup>o</sup> Dr. Aldre Jorge Moraes Barros - UFCG**

**Examinador (a) Externo**



**Prof<sup>o</sup>. Dr. Kleberson Ricardo de Oliveira Pereira - UFCG**

**Examinador (a) Interno**

"Todos têm o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações"

Artigo 225 - Constituição Brasileira.

## **AGRADECIMENTOS**

À DEUS, que iluminou meu caminho para que eu pudesse concluir mais esta etapa da minha vida.

A minha Família pela paciência e compreensão por longos períodos ausentes.

Ao meu Orientador André Luiz Fiquene de Brito pelo incentivo, compreensão, paciência, dedicação e orientação em todas as fases deste trabalho.

A minha supervisora da Embrapa Rosa Maria Mendes Freire pelo incentivo e apoio em tudo.

Aos meus amigos da Embrapa: Jânio Moreira, José Menezes, Edijane Valéria e José Carlos pela amizade e incentivo.

Ao pesquisador Melchior Naelson por ceder as amostras do RSA e ao colega Sebastião Lemos pela coleta do RSA.

As amigas Patrícia Tatiana e Poliana pela amizade e pelas análises de FTIR

As amigas Lígia Sampaio e Ana Paula Araújo pelo companheirismo durante o período que cursei as disciplinas.

A Secretária Maricé por ser tão prestativa. E a todos que fazem parte do PPGEQ/UFMG.

A todos que, de maneira direta ou indireta contribuíram para a realização deste trabalho.

**MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO

Este trabalho teve o objetivo de realizar a atenuação do metal pesado cobre, presente em efluente sintético, utilizando o resíduo sólido agrícola da cultura algodoeira (RSA) como bioissorvente no processo de bioissorção. O trabalho compreendeu as seguintes etapas: (I) moagem do resíduo sólido agrícola; (II) caracterização do resíduo sólido agrícola, determinando-se a densidade, determinação dos grupos funcionais através do método de Boehm e por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier; (III) realização de estudo do processo de bioissorção, compreendendo a análise da variância, estudo cinético e obtenção das isotermas. Os resultados obtidos mostraram que o resíduo sólido agrícola da cultura algodoeira possui baixa densidade  $0,27 \text{ mg.L}^{-1}$ . Pelo método de Boehm observou-se que há a predominância de grupos fenólicos  $1,05 \text{ N}$ . Os grupos que se apresentam em menor quantidade são os ácidos carboxílicos com concentração de  $0,14 \text{ N}$ . O espectro de infravermelho apresentou ligações OH que estão envolvidas na remoção do Cobre. Quanto ao estudo da cinética observou-se que o modelo de pseudo segunda ordem representa a cinética da reação. As isotermas de Langmuir e Freundlich são do tipo linear e os dados experimentais se adequaram melhor ao modelo de Freundlich. A maior percentagem de remoção do íon Cobre (96%) foi observado para concentrações maiores que  $12 \text{ mg.L}^{-1}$ . Observou-se que o tempo de equilíbrio foi atingido antes dos primeiros 30 minutos de contato. O RSA mostrou-se bastante eficiente na absorção do íon metálico cobre, removendo 95 % do metal presente no efluente sintético, atenuando a quantidade de cobre abaixo do limite máximo permissível pela resolução 397 do CONAMA que é  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Adsorção - Bioissorção, Cobre, Algodão – Resíduo Agrícola.

## ABSTRACT

This study aimed to accomplish the mitigation of heavy metal copper, present in synthetic wastewater, using the solid residue of the cotton crop farming as bioadsorbent in the process of biosorption. The work comprised the following steps: (i) grinding the solid waste land; (ii) characterization of agricultural solid waste, determining the density, determination of functional groups by Boehm group by infrared spectroscopy Fourier transform, (iii) completion of study of the biosorption process, including analysis of variance, kinetic study and obtain the isotherms. The results showed that the solid residue of the cotton crop farming has low bensity 0,27 mg.L<sup>-1</sup>. By the method of Boehm observed that there is a predominance of phenolic groups 1,05 N. The groups that present in smaller quantities are carboxylic acids with a concentration of 0,14 N. The infrared spectrum showed OH bonds that are involved in the removal of copper. It was observed that the equilibrium time was reached before the first 30 minutes of contact, the RSA has proved very efficient in the absorption of copper ion, removing 95% of the metal present in synthetic wastewater, reducing the amount of copper below the limit maximum allowable (1mg.L<sup>-1</sup>). The study of kinetics showed that the model represents the pseudo second order reaction kinetics. The Langmuir and Freundlich isotherms are linear type and the experimental data fit better the Freundlich model. The highest percentage removal of copper ion (96%) was observed at concentrations higher than 12 mg.L<sup>-1</sup>.

**Keywords:** *Adsorption - Biosorption, Copper, Cotton - Agricultural Waste.*

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>II</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>III</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
1.1.1 <i>Objetivo Geral</i> .....	15
1.1.2 <i>Objetivos Específicos</i> .....	15
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 RESTOS CULTURAIS DO ALGODÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 METAIS PESADOS.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 ADSORÇÃO .....</b>	<b>19</b>
2.3.1 <i>Biossorção</i> .....	21
2.3.2 <i>Cinética de Adsorção</i> .....	23
2.3.3 <i>Isotermas de Adsorção</i> .....	28
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>34</b>
<b>3.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE .....</b>	<b>34</b>
3.1.1 <i>Densidade total</i> .....	35
3.1.2 <i>Grupos Funcionais: Método de Boehm e Espectroscopia do</i> <i>Infravermelho</i> .....	35
<b>3.2 RESÍDUOS SINTÉTICOS.....</b>	<b>38</b>
<b>3.3 REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO: BIOSSORÇÃO.....</b>	<b>39</b>
3.3.1 <i>Estudo Preliminar</i> .....	39
3.3.2 <i>Análise de Variância</i> .....	40
3.2.4 <i>Estudo da Cinética</i> .....	41
3.2.5 <i>Estudo das Isotermas</i> .....	42
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>43</b>
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RSA .....</b>	<b>43</b>
4.1.1 <i>Método de Boehm</i> .....	43

4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho.....	44
<b>4.2 REALIZAÇÃO DO EXPERIMENTO: BIOSORÇÃO.....</b>	<b>46</b>
4.2.1 Estudo Preliminar: Análise da Variância.....	46
4.2.2 Estudo da Cinética.....	48
4.2.3 Isotermas de adsorção.....	52
4.2.4 Remoção do íon Cobre.....	57
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>59</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>61</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1:</b> Formas comuns de uma isoterma de adsorção.....	29
<b>FIGURA 2:</b> Classificação das isotermas segundo Giles. ....	30
<b>FIGURA 3:</b> RSA (a) in natura (b) seco e moído .....	34
<b>FIGURA 4:</b> Execução do Processo de Adsorção .....	39
<b>FIGURA 5:</b> Espectro do Infravermelho do RSA: antes da biossorção (RSA); depois da biossorção com efluente com concentrações de 10 mgL <sup>-1</sup> (RSA10) e 20 mgL <sup>-1</sup> (RSA20). ....	44
<b>FIGURA 6:</b> Representação gráfica para teste de primeira ordem - biossorção de Cu <sup>2+</sup> utilizando RSA. ....	48
<b>FIGURA 7:</b> Representação gráfica para teste de segunda ordem - biossorção de Cu <sup>2+</sup> utilizando RSA. ....	49
<b>FIGURA 8:</b> Representação gráfica do modelo de Langergren para biossorção de Cu <sup>2+</sup> utilizando RSA. ....	50
<b>FIGURA 9:</b> Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem - biossorção de Cu <sup>2+</sup> utilizando RSA. ....	51
<b>FIGURA 10:</b> Isoterma de adsorção para o Cu <sup>2+</sup> adsorvido por RSA. ....	53
<b>FIGURA 11:</b> Isoterma de Langmuir para biossorção de Cu <sup>2+</sup> utilizando RSA..	54
<b>FIGURA 12:</b> Isoterma de Freundlich para remoção do Cu <sup>2+</sup> utilizando RSA como biossorvente. ....	55
<b>FIGURA 13:</b> Percentagem de remoção de Cu <sup>2+</sup> utilizando RSA em diferentes concentrações iniciais. ....	58

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1:</b> Limites máximos permissíveis de alguns metais pesados em água segundo o CONAMA (2008).....	18
<b>TABELA 2:</b> Grupos funcionais neutralizados pelo Método de Boehm.....	36
<b>TABELA 3:</b> Resultado da Análise de Variância (ANOVA). ....	41
<b>TABELA 4:</b> Concentração dos grupos funcionais presentes no RSA.....	43
<b>TABELA 5:</b> Anova - Ensaio de adsorção do Cobre. ....	46
<b>TABELA 6:</b> Ensaio preliminar de adsorção do íon $\text{Cu}^{2+}$ com RSA. ....	47
<b>TABELA 7:</b> Constantes de adsorção para o $\text{Cu}^{2+}$ utilizando RSA como adsorvente. ....	56

## LISTA DE SÍMBOLOS

- C:** Concentração na solução quando está em equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).
- $C_A$ :** Concentração do reagente A.
- $C_{AO}$ :** Concentração inicial do reagente A.
- $C_i$ :** Concentração inicial do metal ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- $C_f$ :** Concentração final do metal ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- $C_o$ :** Concentração inicial dos íons na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- k:** Constante de velocidade de reação.
- $k_1$ :** Constante de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).
- $k_2$ :** Constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).
- $K_{\text{ads}}$ :** Constante de Langmuir, relativo a energia de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).
- $K_f$ :** Constante de Freundlich, relativo a capacidade de adsorção ( $\text{L.g}^{-1}$ ).
- M:** Massa do biossorvente (g).
- $N_b$ :** Concentração da solução de NaOH ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- n:** Constante de Freundlich, relativa à intensidade de adsorção.
- q:** Quantidade de adsorvato retido no sólido, no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).
- $q_{\text{max}}$ :** Parâmetro de Langmuir, relativo à capacidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).
- $q_t$ :** Quantidade de adsorvato retido no sólido no tempo t.
- $r_A$ :** Velocidade de reação ou taxa de conversão do reagente A.
- T:** Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).
- t:** Tempo (minutos).
- $V_{\text{al}}$ :** Volume da alíquota do filtrado (mL).
- $V_b$ :** Volume de NaOH gasto no branco (mL).
- $V_m$ :** Volume de NaOH gasto na amostra (mL).
- $V_t$ :** Volume do neutralizante utilizado (mL).
- V:** Volume da solução de íons metálicos (mL).

# 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem despertado grande interesse por parte dos pesquisadores o uso de materiais biológicos, incluindo, algas, bactérias, fungos, subprodutos agrícolas e resíduos sólidos orgânicos como adsorventes para remover metais tóxicos em solução aquosa por adsorção, uma vez que estes apresentam vantagens como custo relativamente baixo e elevada eficiência na adsorção de poluentes (FREITAS, 2007). O resíduo da cultura algodoeira é uma alternativa como biossorvente no tratamento de efluentes, pois estes materiais representam recursos não aproveitados e, em muitos casos, representam também poluentes importantes, devido a sua disposição final. O uso dos mesmos, portanto, além de oferecer uma opção de baixo custo para processos de purificação de efluentes, oferece também uma alternativa de aproveitamento destes materiais, reduzindo o impacto ambiental de seu descarte (BRITO 2008).

Dentre a ampla gama de rejeitos no Brasil, o problema do lançamento de efluentes contendo metais pesados é um dos maiores, já que estes elementos são fonte de poluição ambiental e apresentam diversos efeitos nocivos aos ecossistemas, como alterações nas características físico-químicas da água, comprometendo a qualidade da mesma, e a mortalidade da flora e fauna, vindo prejudicar a saúde humana. Hoje em dia, a questão ambiental vem se tornando mais evidente devido à população mundial estar conscientizando-se e preocupando-se a evitar as atividades potencialmente agressivas ao meio ambiente.

Os íons metálicos são contaminantes particularmente preocupantes, pois, podem acumular-se ao longo da cadeia alimentar através do processo de bioacumulação, e atingir até mesmo o homem, causando uma grande variedade de distúrbios e alterações no organismo (MANAHAN, 2003).

Os métodos convencionais para a remoção de íons metálicos de efluentes – tais como a precipitação química, troca iônica, separação por membranas, métodos eletroquímicos e os processos de sorção em carvão ativado – nem sempre são totalmente adequados e eficientes, uma vez que a concentração das espécies metálicas nem sempre são reduzidas aos níveis

aceitáveis pela legislação, muitas apresentam custo elevado e tecnologia inacessível para a maioria das indústrias, ou, ainda podem gerar grandes quantidades de resíduos (AKUSU e ISOGLU, 2005; SUD *et al.*, 2008). Diante disso, métodos alternativos vêm sendo propostos para o tratamento de efluentes visando metodologias simples, de baixo custo, em que os íons metálicos possam ser recuperados e, portanto, resultem em uma geração mínima de resíduos.

Alguns bioissorventes tem se destacado na remoção de metais pesados dentre eles podemos citar a *Saccharomyces cerevisiae* na remoção de  $Cd^{2+}$  (CANUTO, 2007), serragem de madeira na remoção de  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  (RODRIGUES *et al.*, 2006), mesocarpo<sup>1</sup> do coco na remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  (SOUSA *et al.* 2007); bagaço de cana na remoção de  $Cd^{2+}$  (ALBERTINI *et al.* 2007), capulho<sup>2</sup> na remoção de  $Cu^{2+}$  (OZSOY e KUMBUR, 2006). Com relação aos resíduos da cultura algodoeira (RSA), constata-se que poucos trabalhos foram realizados com este bioissorvente para remover e/ou atenuar metais pesados.

O uso de materiais bioissorventes a partir da soqueira do algodão poderá ser um importante avanço tecnológico de novos produtos e processos de tratamento de metais pesados. Além de adequar a cultura algodoeira aos princípios da moderna agricultura sustentável, pois, os restos culturais serão removidos do local da plantação reduzindo a proliferação das pragas associados a esta cultura, bem como a diminuição de queimadas, que é a prática atual para a destruição destes resíduos sólidos agrícolas, e conseqüentemente diminuindo o impacto ambiental causado pelo aquecimento global.

Diante desse contexto, propõe-se estudar resíduos sólidos da cultura algodoeira como bioissorvente no processo de atenuação de metal pesado e de suas características quanto à capacidade e seletividade em adsorver íons metálicos.

---

<sup>1</sup> Em botânica, chama-se mesocarpo à região do fruto das angiospermas que fica entre o epicarpo e o endocarpo.

<sup>2</sup> Cápsula, dentro da qual se forma as fibras de algodão (FERREIRA, 1993).

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo Geral**

Realizar a atenuação de Cobre (II) presente em efluente sintético utilizando o resíduo sólido agrícola da cultura algodoeira como bioissorvente no processo de bioissorção.

### **1.1.2 Objetivos Específicos**

- Caracterizar físico-quimicamente o resíduo sólido agrícola da cultura algodoeira;
- Determinar o tempo de equilíbrio para adsorção dos íons metálicos cobre (II) utilizando o bioissorvente
- Determinar a cinética de adsorção do íon Cobre (II) sobre o bioissorvente;
- Obter isotermas de adsorção dos íons Cobre (II) sobre o bioissorvente;
- Avaliar a eficiência de retenção de Cobre (II) pelo bioissorvente proveniente do resíduo sólido agrícola da cultura algodoeira.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Restos Culturais do Algodão

O algodoeiro, *Gossypium hirsutum* L, planta da família *Malvaceae* é cultivado, no Brasil, em três macros regiões: a Norte–Nordeste (Tocantins, Maranhão, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas e Bahia), a Centro–Oeste (Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Goiás) e a Sul–Sudeste (São Paulo, Paraná e Minas Gerais). Em todas elas encontram-se diferentes sistemas de produção, desde pequenas glebas, de agricultura familiar, até culturas empresariais, de alto nível tecnológico (FUZATTO *et al*, 1998). O Brasil está entre os dez principais países produtores e exportadores de algodão do mundo (SANTOS e KOURI, 2004; DESENBAHIA, 2009).

O algodoeiro é uma planta que precisa, como medida profilática, ser eliminada logo após a colheita, pois ao contrário, continuará vegetando, servirá de hospedeiro de pragas e doenças (BIANCHINI, 2004). A destruição dos restos culturais desta planta, também denominados de soqueira, visa eliminar as plantas de algodão após a colheita com o objetivo específico de interromper o ciclo biológico de pragas e doenças que acometem esta cultura. A eliminação da soqueira, por ter caráter coletivo, tornou-se prática obrigatória e amparada por Legislação Federal – Portaria nº 75 de 16 de junho de 1993 e Portaria nº 77 de 23 de junho de 1993 do Ministério da Agricultura e do Abastecimento e regulamentada por portarias estaduais.

Existem vários métodos para a destruição dos restos culturais no cultivo do algodão: rotação de culturas, o método mecânico, método químico (associado ao mecânico). O método mecânico é a roçagem das plantas que depois de arrancadas são secas e queimadas ou incorporadas ao solo. A incorporação dos restos com grade aradora pode acarretar o revolvimento do solo, quebra de sua estrutura e aumento da sua suscetibilidade ao potencial erosivo das chuvas. O método químico utiliza herbicidas na destruição e posteriormente há a queima deste material (LAMAS, 2007; CARVALHO, 2005). Em algumas regiões, utilizam-se os restos culturais de algodão para aproveitamento em caldeiras e secadores (PROTEC, 2008).

A utilização de resíduos vegetais como bioissorvente no tratamento de efluentes tem sido bastante estudada, pois estes materiais representam recursos não aproveitados e, em muitos casos, se enquadram como poluentes importantes, por causa dos problemas com sua disposição final. O uso dos mesmos, portanto, além de oferecer uma opção de baixo custo para processos de purificação de efluentes, oferece também uma alternativa de aproveitamento destes materiais, reduzindo o impacto ambiental do seu descarte (BRITO, 2008).

## **2.2 Metais Pesados**

Os metais pesados constituem um grupo de aproximadamente 40 elementos. Um metal é considerado pesado quando, em sua forma elementar, apresenta uma densidade igual ou superior a  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  ou, quando, geralmente, seu número atômico for maior que 20 (CAZIÑARES, 2000). Entretanto, é mencionada em trabalhos de pesquisa para caracterizar e designar elementos classificados como poluentes do ar, da água, do solo e dos alimentos (PUNZ e SIEGHARDT, 1993).

Os metais pesados são elementos reativos e biocumulativos. A maioria dos metais pesados como o mercúrio, chumbo e cádmio não possuem nenhuma função aparente nos seres vivos e seu acúmulo pode provocar graves doenças, como disfunções cardiovasculares, respiratórias, cerebrais e metabólicas como o câncer. (MCBRIDE, 1989). Alguns metais pesados, como cobalto, cobre, manganês, molibdênio, vanádio, estrôncio e zinco são essenciais à vida e atuam como micronutrientes, em quantidades muito pequenas (na ordem de microgramas –  $\mu\text{g}$ ). Porém, se absorvidos em concentrações maiores, podem ter efeitos deletérios sobre os mesmos, ocorrendo inclusive a bioacumulação desses metais no organismo, representando perigo potencial (PAREY, 1999).

Apesar dos metais pesados serem de origem natural, as ações antropogênicas, principalmente, atividades industriais, agrícolas e do descarte de resíduos têm contribuído de forma significativa para o aumento da poluição

por metais, tornando-se um sério problema ambiental que vem aumentando nos últimos anos (CAZIÑARES, 2000; VEGLIO *et. al.*, 2003).

Aproximadamente, 10% dos resíduos produzidos pelos países desenvolvidos são formados por metais pesados. Evitar a poluição industrial é tecnicamente fácil, mas nem sempre barato, as indústrias devem construir estações de tratamento de efluentes que reduzam os teores de contaminação por metais aos limites permitidos por lei antes do seu descarte na rede de esgoto ou nos corpos de água (PINO, 2005).

Na Tabela 1, estão descritos os limites máximos para lançamento de alguns metais em corpos aquáticos de acordo com a Resolução nº 397 de 03 de abril de 2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. O regime de lançamento deverá ser com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente.

**TABELA 1:** Limites máximos permissíveis de alguns metais pesados em água segundo o CONAMA (2008).

Metal	Valor máximo permissível (mg.L <sup>-1</sup> )
Cádmio total	0,20
Chumbo total	0,50
<b>Cobre dissolvido</b>	<b>1,00</b>
Cromo trivalente	1,00
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,00
Zinco total	5,00

Fonte: Resolução 397 – CONAMA

O cobre é um elemento químico metálico, vermelho-amarelado, e apresenta-se em compostos estáveis com estado de oxidação +1 e +2, denominados cuprosos e cúpricos, respectivamente. O estado de oxidação +2 é mais comumente encontrado. Este metal pesado apresenta propriedades

como, maleabilidade, ductilidade, condutividade e resistência à corrosão, que lhe confere caráter universal em diversas aplicações, como, na indústria automobilística, construção civil e em equipamentos elétricos, sendo que este último, responsável pelo consumo de mais de 50% de todo o metal utilizado na indústria (HOMEM, 2001). As indústrias de mineração e de metalurgia são as que geram a maior quantidade de efluentes contendo cobre (SILVA, 2001). De acordo com a Tabela 1, o teor de cobre dissolvido não deve ser superior a 1 mg.L<sup>-1</sup> quando ocorrer o seu lançamento.

O cobre é essencial à vida e uma pessoa adulta tem no organismo cerca de 70 a 140 µg de Cu<sup>2+</sup> por 100 mL de sangue. A deficiência deste metal resulta na incapacidade de aproveitar o ferro armazenado no fígado, provocando, desta forma, anemia (LEE, 1997). Embora, pequenas quantidades de cobre sejam essenciais ao seres humanos, quantidades maiores são tóxicas, podendo resultar no mal de Wilson, na qual o excesso de cobre é depositado no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado podendo provocar rigidez dos membros, descoordenação motora, crises hemolíticas agudas, dores articulares, cálculo renal, doença pancreática, cardiomiopatia e hipoparatiroidismo (VOLESKY, 1990; BREWER, 2000).

### 2.3 Adsorção

Os tratamentos convencionais dos efluentes contaminados com metais pesados envolvem processos físico-químicos de floculação e/ou precipitação, eletrólise e cristalização. Contudo, estes processos são muito onerosos e produzem novos resíduos, resultando apenas na transferência do problema para outro no momento, não propiciando uma solução definitiva (BARROS, 2006). Nas últimas décadas, com o avanço das pesquisas e do conhecimento na área, bem como o acentuado desenvolvimento registrado na petroquímica, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química. Atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, apresentando-se como uma alternativa importante e economicamente viável em muitos casos.

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-

líquido na qual explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos componentes dessas soluções. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

Informações moleculares são importantes para a dedução precisa dos mecanismos de reação que são essenciais para o entendimento dos fatores químicos e físicos que afetam o processo de adsorção e dessorção dos metais. Embora haja uma evidência direta de polimerização de superfície e nucleação de hidróxido de metais, as condições que afetam este processo, como por exemplo, pH, concentração do metal, superfície e propriedade dos adsorventes, não são claras. Sabe-se que a adsorção dos metais está correlacionada com as reações de hidrólise que são função do pH. Adsorção pode ser classificada como adsorção química e física, dependendo da natureza das forças superficiais (SILVA, 2006).

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do adsorbato do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida. Na adsorção química há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, onde há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do sólido (CANUTO, 2007).

Os adsorventes mais utilizados em escala industrial atualmente são: o carvão ativado, a sílica-gel, a alumina ativada e as peneiras moleculares. Segundo Demirbas (2008), o carvão ativado foi um dos primeiros adsorventes conhecidos e um dos mais utilizados atualmente. Pode ser produzido de várias maneiras e suas características vão depender da matéria prima utilizada e da forma de ativação. Geralmente é produzido pela decomposição térmica de material carbonáceo seguido pela ativação com vapor ou dióxido de carbono em temperaturas elevadas. Sua superfície possui afinidade com substâncias de

caráter orgânico e inorgânico, conferindo-lhe sua principal aplicação atualmente, a descontaminação de águas. No entanto seu alto custo é a maior desvantagem. Diante disto, pesquisas visando à produção de materiais adsorventes alternativos ao carvão ativo têm sido intensificadas nas últimas décadas, principalmente envolvendo materiais de baixo custo (BABEL e KURNIAWAN, 2003), ou seja, materiais que exigem pouco processamento, abundantes na natureza ou ainda subprodutos ou rejeitos de atividades industriais ou agrícolas (BAILY *et al*, 1999).

### **2.3.1 Biossorção**

A biossorção pode ser definida como sendo a retenção seletiva de íons metálicos de soluções aquosas por materiais sólidos de origem natural (VOLESKY, 1986).

As primeiras pesquisas apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para a remoção de metais pesados, baseados na capacidade de captação das biomassas ou seus derivados a um baixo custo e até mesmo em baixas concentrações (VIEIRA e VOLESKY, 2000; VOLESKY, 2004), oferecendo uma boa alternativa frente às tecnologias convencionais de recuperação de metais (CAZIÑARES, 2000; FENG e ALDRICH, 2004).

Biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo os materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais. Dentre os materiais de origem biológica que possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos (BENVINDO da LUZ, *et al*, 2002; CHANDRA *et al*, 2003; FENG e ALDRICH, 2004) podemos citar:

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

Diversas biomassas têm sido propostas para remover eficientemente íons de cobre de soluções aquosas, tais como: lodo de esgoto e resíduos sólidos orgânicos (BARROS, 2006; DIKICI *et al*, 2009; HSIEH *et al*, 2006); casca de coco verde (SOUSA *et al*, 2007); algas marinhas (SHENG *et al*, 2004; ANTUNES *et al*, 2003); cortiça (CHUBAR *et al*, 2003); bagaço de caju (MOREIRA *et al*, 2007); fungo (DANIS, 2010); casca de soja (DOUGLAS *et al*, 2006); casca de laranja, serragem e bagaço de cana (HABIB *et al*, 2007); farelo de trigo desidratado (OZER *et al*, 2003); entre outros.

Na biossorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa, geralmente, é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos (KUYUCAK e VOLESKY, 1988; VOLESKY, 2004).

As principais características físicas a serem analisadas para descrever um biossorvente adequado, visando sua utilização em um processo de biossorção, segundo Volesky (1990) são: dureza, área superficial, porosidade, tamanho de partículas, densidade, e resistência a uma ampla faixa de parâmetros variáveis da solução, como temperatura, pH, teor de solvente, entre outros.

O processo de biossorção ocorre em diferentes etapas, que são: a adsorção, uma separação sólido-líquido e uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal (BENVINDO da LUZ *et al*, 2002). O entendimento dos mecanismos pelos quais os biossorventes acumulam metais é importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção, e recuperação de metais de soluções aquosas. Por exemplo, o conhecimento das reações químicas que ocorrem durante a biossorção do metal pode possibilitar a especificação e controle dos parâmetros do processo para aumentar a velocidade, quantidade e especificidade da acumulação (COSSICH, 2000). A captura dos íons das espécies metálicas pode acontecer por diferentes mecanismos (VOLESKY, 2004) tais como:

- Quimissorção: por troca iônica, complexação, coordenação,

quelação;

- Adsorção física, microprecipitação inorgânica.

Qualquer um destes mecanismos ou mesmo uma combinação destes pode estar ocorrendo, imobilizando uma ou várias espécies metálicas na biomassa. Os íons são atraídos pelos sítios ativos na superfície da partícula, onde existem diferentes grupos funcionais responsáveis pela união destes e a superfície da partícula, tais como fosfato, carboxila, sulfeto, hidroxila e amina (VOLESKY, 2004).

O processo de bioadsorção de metais pesados é afetado por diferentes fatores operacionais como: pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura, tamanho de partícula, presença de outros íons na solução, etc. (BASCI *et al*, 2004; ESPÓSITO, *et al*, 2001; VOLESKY, 2004). A fim de aumentar a capacidade de sorção, os bioadsorventes podem ser modificados através de processos como: pirólise, esterificação dos grupos carboxílico e fosfato, metilação dos grupos de aminoácidos, hidrólise dos grupos carboxilatos (DEMIRBAS, 2008).

### **2.3.2 Cinética de Adsorção**

Os estudos de cinética são utilizados para o esclarecimento de um processo e servem como ferramenta na implementação de uma nova tecnologia, neste caso o processo de bioadsorção de metais.

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para um processo industrial, pois, permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do sorvato (contaminante) no sorvente (bioadsorvente) e a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. Existem dois métodos para analisar os dados cinéticos experimentais, o diferencial e o integral. No método de análise diferencial, seleciona-se um modelo cinético e ajusta-se diretamente aos dados experimentais da correspondente expressão da velocidade (FOGLER, 1992; LEVENSPIEL, 1974). No método de análise integral, seleciona-se um modelo cinético e sua correspondente equação de velocidade e, após tratamentos matemáticos, os dados de concentração do

regente estudado ( $C$ ) e tempo de reação ( $t$ ) são relacionados em um gráfico para se ajustar a uma reta. Colocados os dados em um gráfico, a obtenção de uma função razoavelmente linear indica o acerto na escolha do modelo.

O método integral é de uso mais simples, recomendado no teste de mecanismos específicos, mecanismos simples, ou quando os dados são tão divergentes que tornem impraticáveis as derivações. O método diferencial é utilizado em situações complexas, mas requer maiores cuidados ou maior número de dados.

O método integral exige que se estabeleça um mecanismo de reação hipotético, o que não é necessário no método diferencial, que pode ser utilizado na pesquisa da equação empírica que melhor se ajuste aos dados (FOGLER, 1992; LEVENSPIEL, 1974).

As tentativas para a determinação da ordem de reação serão apresentadas a seguir.

### 2.3.2.1 Teste para reação de ordem zero

A reação é de ordem zero quando a velocidade de conversão é independente da concentração das substâncias. Assim:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k \quad (1)$$

Integrando a Equação 1, obtém-se diretamente:

$$C_{A0} - C_A = C_{A0}X_A = kt, \quad \text{para } t \leq \frac{C_{A0}}{k} \quad (2)$$

Como regra, as reações são de ordem zero somente em certos intervalos de concentração – as mais altas. Se a concentração baixar suficientemente, observa-se que a reação torna-se dependente da concentração, em cujo caso a ordem é superior a zero.

### 2.3.2.2 Teste para reação de primeira ordem

Supondo que se esteja avaliando uma reação em que haja somente um reagente e se queira verificar se sua velocidade é de primeira ordem com relação a este reagente, então se tem:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (3)$$

Separando e integrando a equação 3, obtém-se

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (4)$$

O gráfico de  $-\ln (C_A/C_{A0})$  em função de  $t$  fornece uma reta que passa pela origem e tem inclinação igual à constante da velocidade da reação  $k$ .

### 2.3.2.3 Teste para reação de segunda ordem

Supondo que se esteja avaliando uma reação em que haja somente um reagente e se queira testar se sua velocidade é de segunda ordem com relação a este reagente, então se tem:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 = kC_{A0}^2(1 - X_A)^2 \quad (5)$$

Integrando a Equação 5, obtém-se:

$$\frac{1}{C_A} = kt - \frac{1}{C_{A0}} \quad (6)$$

Assim, o gráfico de  $1/C_A$  em função de  $t$ , é uma reta, com inclinação

igual à constante da velocidade da reação  $k$ , e interseção no ponto  $1/C_{A0}$ .

### 2.3.2.4 Modelo de pseudo primeira ordem

O modelo de Lagergren (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida, podendo ser representado pela seguinte equação (AKSU, 2001):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q - q_t) \quad (7)$$

Integrando a Equação 7 de  $t=0$  até  $t=t$  e  $q$   $t=0$  até  $q_t=q_t$  obtém-se

$$\log(q - q_t) = \log(q) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (8)$$

A Equação 8 representa a taxa de uma reação de pseudo primeira ordem.

onde:

$q$ : quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$q_t$ : quantidade de adsorvato retido no tempo  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$k_1$ : constante de velocidade da reação de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )

A formação de uma linha reta no gráfico  $\log(q - q_t)$  contra  $t$  sugere a possível aplicação deste modelo cinético. Para relacionar a Equação 13 com os dados obtidos experimentalmente o termo  $q$  deve ser conhecido, mas em muitos casos não é, porque o processo de adsorção tende a ser lento e a quantidade adsorvida é ainda significativamente menor do que a quantidade do equilíbrio. Por esta razão é necessário obter a real capacidade de adsorção  $q$ , extrapolando os dados experimentais para  $t$  tendendo ao infinito ou utilizar o método de tentativa e erro.

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

### 2.3.2.5 Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001). Obedecendo a um modelo de segunda ordem, a equação da cinética poderia ser expressa pela seguinte expressão:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q - q_t)^2 \quad (9)$$

Onde:

$k_2$ : constante de velocidade de reação pseudo-segunda ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Integrando a Equação 9, nos limites de  $t=0$  até  $t=t$  e de  $q_t=0$  até  $q_t=q_t$ , temos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q} t \quad (10)$$

Que é a equação integrada da taxa para uma reação de segunda ordem.

Se o processo corresponde a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de  $t/q_t$  em função de  $t$ , da Equação 16, fornece uma relação linear, na qual  $q$  e  $k_2$  podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico, não sendo preciso saber nenhum outro parâmetro (AKSU, 2001).

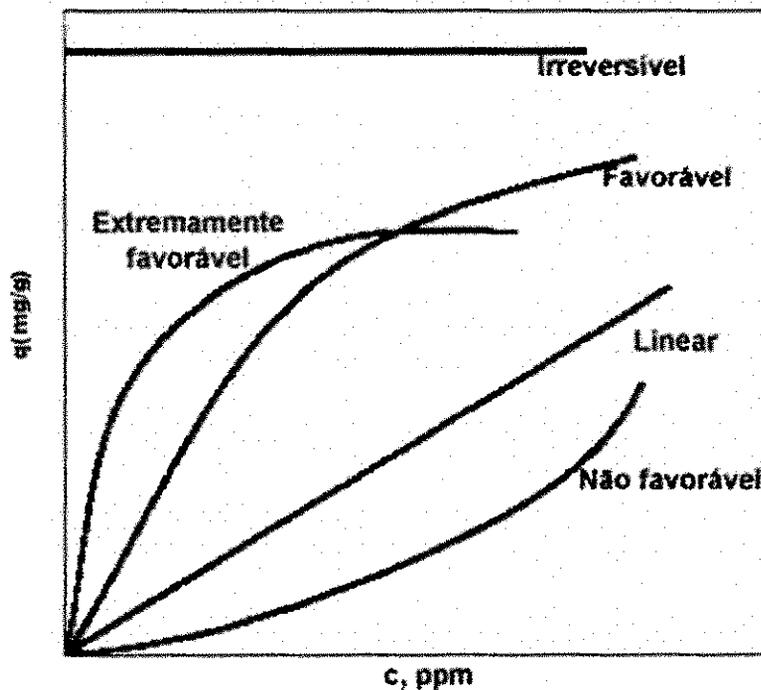
### 2.3.3 Isotermas de Adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do metal que é sorvido por unidade de massa do bioissorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante. O cálculo da quantidade de metal capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (VOLESKY, 2004).

Os estudos de equilíbrio fornecem informação sobre a capacidade de remoção de metais pesados. As isotermas de adsorção dependem de vários fatores e expressam as propriedades da superfície e a afinidade da biomassa pelos íons (VOLESKY, 2004). O valor da máxima capacidade de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa a altas concentrações do solvente e ter sua caracterização.

Em um experimento de adsorção pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução ( $C$  em  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e a quantidade de material adsorvido ( $q$  em  $\text{mg.g}^{-1}$ ). As isotermas podem apresentar-se de várias formas, como pode ser observado na Figura 1, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (BARROS, 2000).

A forma das isotermas de adsorção vai depender da natureza do adsorvato (contaminante). Na isoterma linear a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (BARROS, 2000).

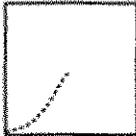
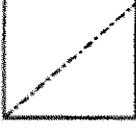
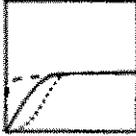
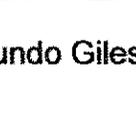


**FIGURA 1:** Formas comuns de uma isoterma de adsorção.

Fonte: BARROS, 2000.

O perfil da isoterma é um ponto importante, já que elas não apresentam sempre o mesmo perfil, e dependem da natureza do adsorvente. Têm-se duas classificações das isotermas de adsorção, uma proposta por Giles (1970) e a outra por Sing (1985).

A classificação das Isotermas segundo Giles (1970) está ilustrada na Figura 2. Baseada nas inclinações iniciais e suas curvaturas podem-se distinguir as isotermas de grande afinidade (H), Langmuir (L), constantes (C) e as de forma sigmóide (S). Para contar os platôs, pontos de inflexão e máximos, as isotermas podem ser classificadas em subgrupos. Esta classificação é baseada na observação e não revela a ligação entre o processo e a forma da isoterma (HINZ, 2001).

CLASSE	SUB-GRUPO	$q$ versus $C$
S	1	Côncavo 
		Convexo 
L	1	Convexo 
		Linear 
H	1	Linear 
		Platô 
S,L,H	2	Inflexão do platô 
		Platô e inflexão 

**FIGURA 2:** Classificação das isotermas segundo Giles.

Fonte: HINZ, 2001.

De forma geral as isotermas S têm uma forma côncava a baixas concentrações. Enquanto as isotermas H e L têm uma forma convexa, a inclinação das isotermas H alcança valores altos e as isotermas L ficam constantes. Isto indica que a afinidade de sorção das isotermas H se incrementa com a diminuição da concentração. As isotermas C são definidas pela afinidade de sorção constante, expressa por uma linha reta. Os subgrupos são definidos por seu comportamento a altas concentrações, subgrupo 1 não

apresenta platôs, subgrupo 2 caracteriza-se por apresentar 1 platô, subgrupo 3 tem um ponto de inflexão devido à mudança de forma a côncava. Dois platôs são característicos do subgrupo 4 (HINZ, 2001).

Há outra classificação do fenômeno da sorção dos sistemas gás/sólido, proposta por Sing em 1985, aceita pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Esta classificação utiliza a numeração romana de I a VI para sua classificação.

O tipo I é caracterizado pela máxima sorção constante e a forma convexa, que é equivalente às isotermas L2 e H2 da classificação de Giles (1970). O tipo II apresenta um ponto de inflexão onde a forma muda de convexo a côncavo similar às isotermas L3 e H3. As isotermas côncavas são classificadas como tipo III e seu equivalente na classificação de Giles (1970) é a S1. O tipo IV tem seu equivalente nas isotermas L4 e H4 desde que tenha 2 platôs. As isotermas côncavas com uma sorção máxima são referidas como tipo V, que são as isotermas S2. E finalmente, as de tipo VI que pertencem à classificação L e H, com múltiplos platôs. Esta classificação é baseada na adsorção física de gases em um material sólido poroso. Enquanto a classificação de Sing é específica para o fenômeno de adsorção de gás/sólido, a classificação de Giles (1970) é mais apropriada para uma descrição geral das isotermas de adsorção, especialmente quando o processo de retenção não é conhecido (GOMES, 2000).

### **2.3.3.1 Isotermas Langmuir**

Em 1916, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície como uma função da pressão do fluido, sendo provavelmente o mais conhecido e aplicado. (LANGMUIR, 1916). O modelo de Langmuir pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a aquelas que envolvem combinação química (BARROS, 2000; GOMES, 2000; VOLESKY, 1994). Considera-se implicitamente que:

- O sistema é ideal;

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

Admitindo que a atividade dos sítios ativos seja proporcional à sua concentração e que o número total de sítios de adsorção é constante, tem-se a equação de Langmuir.

$$q = \frac{q_{max}K_{ads}C}{(1 + K_{ads}C)} \quad (11)$$

onde:

$q$ : quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$q_{max}$ : parâmetro de Langmuir relativo à capacidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$K_{ads}$ : constante de Langmuir relativa à energia de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

$C$ : concentração do íon na solução quando esta em equilíbrio ( $\text{mgL}^{-1}$ ).

Os valores de  $K_{ads}$  e  $q_{max}$  podem ser determinados graficamente reorganizando a Equação 11 na forma:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{q_{max}K_{ads}} + \frac{C}{q_{max}} \quad (12)$$

A representação gráfica de  $C/q$  contra  $C$  é uma função linear, cuja inclinação é igual a  $1/q_{max}$  e a interseção com o eixo  $C/q$  igual a  $1/(q_{max}K_{ads})$ .

Portanto, através do coeficiente angular da reta podemos calcular  $q_{max}$  que é a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura de uma monocamada e a partir deste valor, através do coeficiente linear podemos calcular o valor da constante de adsorção  $K_{ads}$  (BARROS, 2000; GOMES,

2000; WANG e QIN, 2005).

### 2.3.3.2 Isotermas Freundlich

Em outros casos o sistema pode ser descrito pela Isoterma de Freundlich.

Em 1907, Freundlich apresentou sua equação para o cálculo de isotermas de adsorção. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas em sorção multicamada. A expressão matemática da isoterma de Freundlich é:

$$q = K_f C^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad n < 1. \quad (13)$$

Onde:

q: quantidade de adsorvato (metal) retido no sólido no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

C: concentração do adsorvato no equilíbrio.

$K_f$  e  $n$ : constantes.

A Equação 13 pode ser escrita de forma a fornecer uma reta:

$$\log q = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C \quad (14)$$

A representação gráfica de  $\log q$  contra  $\log C$  é uma função linear, cuja inclinação é igual a  $1/n$  e na interseção com o eixo  $\log q$  é igual à  $\log K_f$ . Portanto através do coeficiente angular da reta podemos calcular  $n$  e através do coeficiente linear podemos calcular o valor de  $K_f$ . Em geral, em sistemas que seguem a isoterma de Freundlich a adsorção ocorre com a formação de multicamadas, ao invés de ser de uma monocamada apenas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Gestão Ambiental e Tratamento de Resíduos – LABGER da Universidade Federal de Campina Grande e no Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas da Embrapa Algodão, ambos localizados na cidade de Campina Grande, PB.

#### 3.1 Caracterização do bioissorvente

O resíduo sólido agrícola (RSA) foi coletado na Fazenda Veludo, na cidade de Itaporanga, Paraíba. Provenientes do plantio de Algodão Branco, variedade 8H orgânica, ou seja, livre de qualquer agrotóxico.

O RSA foi processado no Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas da Embrapa Algodão na cidade de Campina Grande, PB.

O material foi lavado em água corrente e seco em estufa a 65°C. Posteriormente, foi triturado em moinhos de faca, passado em peneira de ABNT 10 (partículas menores que 2 mm) e armazenado em saco plástico devidamente identificado para ser utilizado no processo de bioissorção.

Na Figura 3 está ilustrado o RSA in natura e processado (seco e moído).

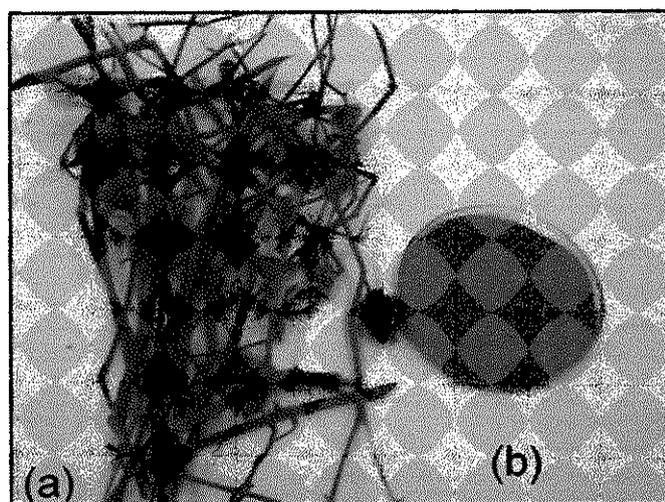


FIGURA 3: RSA (a) in natura (b) seco e moído

### **3.1.1 Densidade total**

Determinou-se a densidade do RSA através da relação massa sobre volume, utilizando para isso uma proveta plástica de 100 mL, previamente pesada, onde foi adicionada a amostra de RSA, submetendo-a a leves batidas até não mais se observar variações no volume. Pesou-se o conjunto (EMBRAPA, 1999).

Cálculo:

$$d = \frac{M}{V} \quad (15)$$

onde,

d: densidade total (g.mL<sup>-1</sup>)

M: massa da amostra (g)

V: Volume ocupado (mL)

### **3.1.2 Grupos Funcionais: Método de Boehm e Espectroscopia do Infravermelho**

Os grupos funcionais do adsorvente são determinados, geralmente através de métodos de análise úmidos ou secos. As técnicas úmidas envolvem titulação como método de Boehm ou titulações potenciométricas. Os métodos secos incluem espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). A combinação dos métodos úmidos e secos fornece esclarecimentos sobre a química da superfície do adsorvente.

#### **3.1.2.1 Método de Boehm**

O método de Boehm envolve a neutralização seletiva dos grupos ácidos da superfície do adsorvente com bases de forças diferentes, enquanto que os grupos básicos são neutralizados por solução de ácido clorídrico.

De acordo com a Tabela 2, observa-se a quantidade dos vários tipos de grupos ácidos que é calculada a partir da consideração de que NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos e  $\text{NaHCO}_3$  neutraliza apenas os grupos carboxílicos (BOEHM, 2002). O método de Boehm fornece informações qualitativas e quantitativas sobre a superfície do adsorvente. Entretanto, as informações sobre os grupos ácidos são limitadas a compostos tais como fenóis, lactonas e ácidos carboxílicos, ignorando outros grupos presentes como, por exemplo, cetonas, éteres, aldeídos, pironas, assim como grupos contendo nitrogênio, fósforo ou enxofre (SALAME e BANDOZ, 1999; CHIANG et al., 2002).

**TABELA 2:** Grupos funcionais neutralizados pelo Método de Boehm

Neutralizador	Grupos Funcionais
HCl	Básicos
NaOH	Carboxílicos
	Lactônicos
	Fenólicos
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Carboxílicos
	Lactônicos
$\text{NaHCO}_3$	Carboxílicos

### **Grupos Básicos**

Para a determinação dos grupos funcionais básicos, foi pesado 1 g do RSA em erlenmeyer de 125 mL e adicionado 50 mL de HCl 0,1 N. O erlenmeyer foi fechado com filme plástico e levado para mesa agitadora por 48 h, agitando por 5 min a cada 2 h. Filtrou-se a mistura com o auxílio de papel de filtro (faixa preta).

Retirou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado e titulou-se com NaOH 0,1 mg.L<sup>-1</sup>, utilizando como indicador fenolftaleína.

A quantidade dos grupos básicos foi calculada de acordo com a Equação 16.

Cálculos:

$$mEq_{grupos} = \frac{V_t \cdot N_b \cdot (V_b - V_{am})}{V_{al}} \quad (16)$$

onde:

$V_b$  e  $V_m$ : volume de NaOH gastos no branco e na amostra, respectivamente

$V_t$ : Volume de HCl usado (mL)

$V_{al}$ : Volume da alíquota do filtrado (mL)

$N_b$ : Concentração da solução NaOH ( $mg.L^{-1}$ )

### **Grupos Ácidos:** *Grupos Carboxílicos, Fenólicos e Lactônicos*

Foram pesadas, em erlenmeyers de 125 mL, três amostras de 1 g de RSA. Em cada erlenmeyer foi adicionado 50 mL do neutralizador para o grupo específico, solução padrão 0,1 N de hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio ou de carbonato de sódio (Tabela 2). Os erlenmeyers foram fechados com filme plástico e levados para mesa agitadora por 48 h, agitando por 5 min a cada 2 h. Filtrou-se a mistura com o auxílio de papel de filtro (faixa preta).

Retirou-se uma alíquota de 10 mL do filtrado e adicionou-se 10 mL, 15 mL e 20 mL de HCl  $0,1 mg.L^{-1}$  para as amostras que foram neutralizadas com hidróxido de sódio, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio, respectivamente.

Titulou-se, por retorno, com NaOH  $0,1 mg.L^{-1}$ , utilizando como indicador fenolftaleína.

A quantidade de cada grupo ácido foi determinada a partir da diferença do volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra e do branco de acordo com a Equação 16. Sendo  $V_T$  o volume da solução de  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3$  ou NaOH tomado inicialmente e os termos entre parênteses com as posições trocadas.

De acordo com a Tabela 2, a quantidade de grupos carboxílicos foi dada pelo valor calculado a partir da experiência com o bicarbonato de sódio, a quantidade de grupos lactônicos foi encontrada a partir da diferença entre a

quantidade de grupos determinados na experiência com carbonato de sódio e a experiência com bicarbonato de sódio. A quantidade de grupos fenólicos foi dada pela diferença entre a quantidade de grupos encontrada na titulação da experiência com hidróxido de sódio e a experiência com carbonato de sódio.

### 3.1.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para identificar os grupos funcionais e a identidade dos compostos, dando informações estruturais sobre uma molécula. A presença de bandas localizadas na região de um comprimento de onda indica o tipo de ligação presente na estrutura de uma molécula (SKOOG *et al.*, 2006).

O espectro de infravermelho da amostra foi obtido através do uso de pastilhas de KBr que foram prensadas numa prensa hidráulica marca Carver com 5 toneladas. Pesou-se 0,1 g de KBr e 0,007 g da amostra. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro marca Nicolet, modelo Avatar 360, com comprimento de onda na faixa de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 100 varreduras do Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

## 3.2 Resíduos sintéticos

Os ensaios foram realizados com efluentes sintéticos preparados com água deionizada e Sulfato de Cobre II penta hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) da marca VETEC. Foi preparada, inicialmente uma solução de  $\text{Cu}^{2+}$  com concentração de 100  $\text{mg.L}^{-1}$ . A partir desta solução, foi preparada as soluções de concentrações menores (variando de 1 a 20  $\text{mg.L}^{-1}$ ) através do princípio de equivalência, ver Equação 17. As soluções para utilização nos ensaios de remoção foram preparadas no dia da sua utilização.

$$C \cdot V = C' \cdot V' \quad (17)$$

onde:

C: Concentração da solução mais concentrada

V: Volume da solução mais concentrada

C': Concentração da solução menos concentrada

V': Volume da solução menos concentrada

### 3.3 Realização do experimento: Bioissorção

Todos os experimentos de bioissorção foram realizados em batelada e em triplicata, utilizando frascos erlenmeyers de 250 mL. O sistema composto com 200 mL do efluente sintético contendo o metal e 10 g da biomassa RSA foi mantido sob agitação em mesa agitadora tipo *shaker*, Figura 4, a uma velocidade de 200 RPM e a temperatura constante de 28 °C. Depois de decorrido o tempo de contato foi realizado a separação da biomassa carregada através de filtração utilizando papel de filtro (faixa preta). O filtrado foi recolhido e enviado para as análises de absorção atômica na FunMineral em Goiás para a quantificação do íon cobre e a biomassa carregada com os íons foi armazenada para uma caracterização após o processo de bioissorção.



**FIGURA 4:** Execução do Processo de Adsorção

#### 3.3.1 Estudo Preliminar

Foi realizado o estudo preliminar para verificar a viabilidade do processo de adsorção do íon cobre pelo RSA. O processo de bioissorção foi realizado de

acordo como descrito no item 3.3. Foi utilizada duas concentrações iniciais diferentes do resíduo contendo o íon cobre, concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  e cinco diferentes tempos de contato (30, 60, 120, 240, 360 min).

### **3.3.2 Análise de Variância**

Foi adotado um planejamento fatorial  $2 \times 5$  com 03 repetições totalizando 30 experimentos. Os fatores foram concentração ( $10$  e  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e tempo (30; 60; 120; 240 e 360 min).

Para verificar se existiam diferenças entre as respostas médias dos tratamentos realizou-se a Análise de Variância (ANOVA). O procedimento foi utilizado para inferir se tais diferenças realmente existem a determinado nível de confiança (MONTGOMERY e RUNGER, 2003; MONTGOMERY, 1996).

Neste caso, a idéia foi realizar a decomposição da variação, ou seja, das variâncias em: variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais (quadrado médio do resíduo – QMR) e variação atribuída às diferenças entre as unidades experimentais e atribuída às diferenças causadas pelos tratamentos ou fatores (quadrado médio dos tratamentos – QMTrat).

Nesta etapa do trabalho foram testadas duas hipóteses: Se as médias dos tratamentos foram iguais ou não. O teste se baseia em duas hipóteses:

- $H_0$ : (hipótese nula) – Admite que as médias dos fatores concentração e tempo são todas iguais;
- $H_a$ : (hipótese alternativa) – Admite que as médias dos fatores concentração e tempo não sejam todas iguais.

Na Tabela 3 é apresentado o resultado da análise de variância (ANOVA) para o experimento com um único fator.

**TABELA 3:** Resultado da Análise de Variância (ANOVA).

Fontes de Variação	Graus de Liberdade (G.L.)	Soma Quadrática (SQ)	Média Quadrática (MQ)	Valor $p^{1\ e\ 2}$
Tratamento	N-1	SQ <sub>tratamento</sub>	MQ <sub>tratamento</sub>	-
Erro	n-1	SQ <sub>E</sub>	MQ <sub>E</sub>	-
Total	n-k	SQ <sub>T</sub>	-	-

1 – Significativamente diferente ( $p \leq 0,05$ )

2 – Não significativo ( $p > 0,05$ )

Fonte: MONTGOMERY e RUNGER (2003); MINITAB (2006).

De acordo com os dados da Tabela 3, é possível determinar o valor de  $p$  para a estatística de teste conforme critério de decisão:

- Se  $p$  for  $\leq 0,05$  a determinado nível de significância, as médias do fator são significativamente diferentes a 5 % (rejeitamos a hipótese nula,  $H_0$ );
- Se  $p$  for  $> 0,05$  a determinado nível de significância, as médias do fator não são significativamente diferentes a 5 % (não rejeitamos a hipótese nula,  $H_0$ )

### 3.2.4 Estudo da Cinética

Para determinar o período em que o sistema alcance o equilíbrio foi necessário realizar o estudo cinético. O procedimento mais comum na prática de medidas cinéticas consiste no acompanhamento com o tempo da transferência de massa da fase fluída para o interior do sólido adsorvente.

O tempo de contato necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido é função de vários fatores, tais como: tipo de biomassa (quantidade e tipos de sítios envolvidos na bioadsorção), tamanho, e o metal envolvido no sistema de bioadsorção.

O estudo da cinética de bioadsorção do metal  $\text{Cu}^{2+}$  pelo RSA foi realizado em batelada como descrito no item 3.3.

Os tempos de contato utilizados foram 1, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 240 e 360 minutos.

A quantidade adsorvida de íons metálicos pelo RSA foi calculada a partir

da Equação 18.

$$q = \frac{v(C_i - C_f)}{M} \quad (18)$$

onde,

$C_i$ : concentração inicial do metal,

$C_f$ : concentração final do metal,

$M$ : massa do biossorvente

$V$ : volume da solução de íons metálicos.

Após determinar a quantidade adsorvida do metal, fez-se a quantificação dos parâmetros cinéticos, através do método integral, realizaram-se os testes para reações de ordem zero, primeira, segunda, pseudo primeira e pseudo segunda ordem, de acordo com o item 2.3.2.

### **3.2.5 Estudo das Isotermas**

As condições experimentais adotadas para a obtenção das isotermas foram: temperatura constante de 28 °C, quantidade de biomassa RSA igual a 10 g, volume do efluente sintético 200 mL, conforme descrito no item 3.3. Neste estudo foram utilizadas sete concentrações diferentes do íon cobre presente no efluente sintético (1, 2, 5, 8, 10, 15 e 20 mg.L<sup>-1</sup>). O tempo de contato utilizado foi de 120 min., tempo suficiente para que se atingisse o equilíbrio.

A quantidade adsorvida de íons metálicos pelo RSA foi calculada a partir da Equação 18. Após determinar a quantidade adsorvida do metal realizou-se o estudo das isotermas de adsorção, foram testados os modelos de Langmuir e Freundlich, conforme o item 2.3.3.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo da pesquisa para a verificação da potencialidade de biossorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  pelo resíduo sólido da cultura algodoeira – RSA. Também serão mencionados os resultados correspondentes a caracterização dos grupos funcionais presentes na biomassa.

### 4.1 Caracterização do RSA

O resíduo da cultura algodoeira, RSA apresentou-se com a granulometria entre 1 e 2 mm e densidade total de  $0,27 \text{ g.mL}^{-1}$ , caracterizando assim uma biomassa de densidade baixa.

#### 4.1.1 Método de Boehm

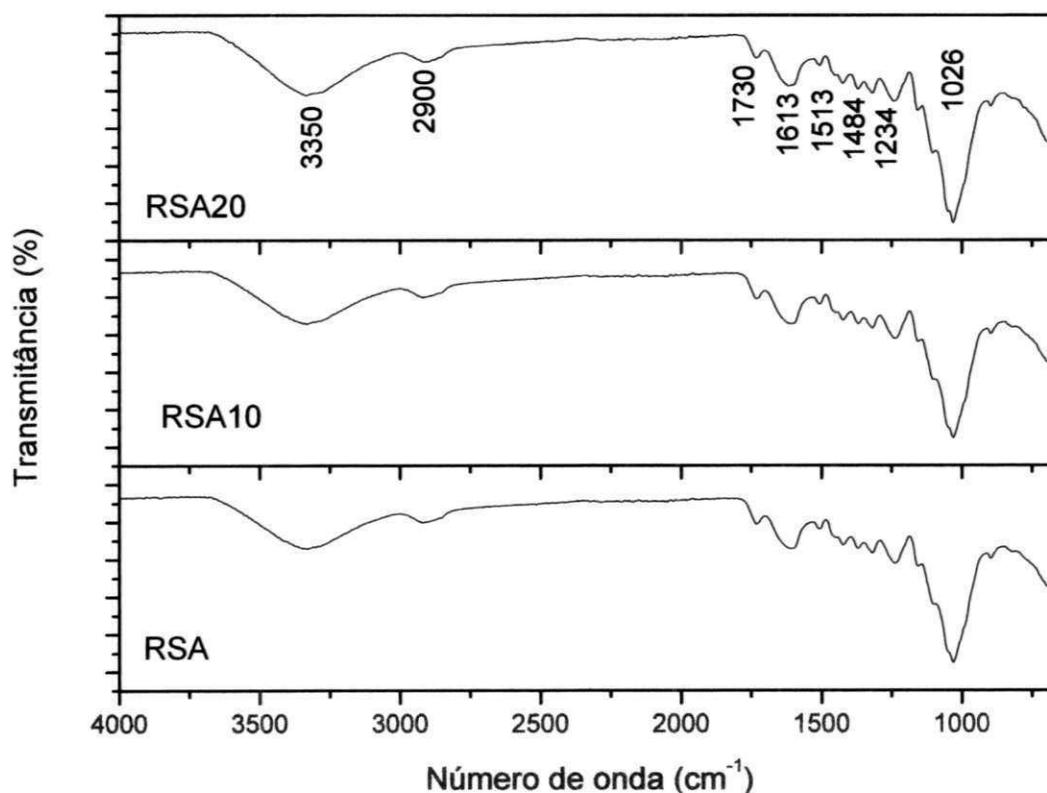
Na Tabela 4, são apresentados os resultados de concentração dos grupos funcionais presentes no resíduo da cultura algodoeira (RSA). Através desta, observa-se que, o RSA apresenta todos os grupos funcionais investigados. Observa-se ainda que, o resíduo da cultura algodoeira, apresenta predominância dos grupos funcionais de ácidos fenólicos com concentração de 1,05 N e em menor quantidade os grupos funcionais ácidos carboxílicos com concentração de 0,14 N.

**TABELA 4:** Concentração dos grupos funcionais presentes no RSA

<b>Grupos Funcionais</b>	<b>Concentração (N)</b>
Básicos	0,34
Ácidos Carboxílicos	0,14
Ácidos Lactônicos	0,75
Ácidos Fenólicos	1,05

#### 4.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 5 apresenta o espectro vibracional na região do infravermelho na faixa de  $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$  para o resíduo da cultura algodoeira (RSA) antes e depois do processo de biossorção.



**FIGURA 5:** Espectro do Infravermelho do RSA: antes da biossorção (RSA); depois da biossorção com efluente com concentrações de  $10 \text{ mgL}^{-1}$  (RSA10) e  $20 \text{ mgL}^{-1}$  (RSA20).

De acordo com a Figura 5, observa-se que todos os espectros apresentaram comportamento semelhante, não se observa diferenças entre os espectros antes do processo de adsorção (RSA) e os espectros depois do processo de adsorção, tanto para a concentração inicial de  $10 \text{ mgL}^{-1}$  (RSA10), bem como para a concentração inicial de  $20 \text{ mgL}^{-1}$  (RSA20). Observa-se que não houve a união dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  à superfície do RSA com a formação de ligações químicas. Verifica-se que as moléculas do RSA e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  interagem por interações de van der Waals, que apesar de serem interações de

longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas, caracterizando a adsorção física ou fisissorção.

Os espectros apresentam uma banda de absorção de ligações  $\nu(\text{O-H})$  hidroxila associada numa região por volta de  $3.350 \text{ cm}^{-1}$ , trata-se de uma banda de absorção fraca e larga, muito arredondada e que efetua ligações com o hidrogênio. Essa banda indica que o composto possui a presença do grupo carbonila. O grupo ácido carboxílico, quando ionizado, é capaz de estabelecer interações eletrostáticas com cátions metálicos.

Todos os espectros apresentaram bandas de estiramento na região de  $2900 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas a  $\nu(\text{C-H})$  alifáticos tipo  $\text{sp}^2$ . Em  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , observa-se bandas de estiramento de grupos carboxílicos, que é caracterizada por uma absorção média. Os resultados obtidos pelo método de Boehm, que indicam a presença de grupos carboxílicos, são confirmados pelo espectro de infravermelho, o qual há a presença de grupos funcionais de ácidos carboxílicos. As bandas em torno de  $1613 \text{ cm}^{-1}$  e  $1513 \text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento assimétrico  $\nu_{as}(\text{OCO})$  de grupo carbonila possivelmente coordenado com metais, a  $\nu(\text{C=O})$  com pontes de hidrogênio ou a  $\nu(\text{C=O})$  de grupos amidas. As pequenas bandas de absorção múltiplas entre  $1484 \text{ cm}^{-1}$  e  $1234 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à deformação simétrica C-H. A banda presente em  $1026 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de estiramento vibracional  $\nu(\text{O-H})$  presente na celulose.

Kosasih *et al.* (2010) quando avaliaram a remoção do  $\text{Cu}^{2+}$  em casca de mandioca observaram bandas de estiramento em  $1742 \text{ cm}^{-1}$  e  $1035 \text{ cm}^{-1}$ , os autores atribuíram essas bandas a presença de grupo carboxílico e a presença de grupos OH presentes na celulose, respectivamente.

Ozsoy e Kumbur (2006) utilizando o capulho de algodão como um adsorvente com o objetivo de remover o íon  $\text{Cu}^{2+}$  a partir de soluções aquosas, verificaram que os resultados de Infravermelho apresentaram bandas de em  $3423$  e  $3390 \text{ cm}^{-1}$  referente às ligações -OH e -NH. Os autores atribuem bandas na região em  $1650\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$  a vibrações de amidas. Bandas por volta de  $1515$ ,  $1252$  e  $1050 \text{ cm}^{-1}$  indicam presença de  $-\text{NO}_2$  insaturados e vibrações de estiramento C-O de álcool primário, respectivamente. Os autores afirmam que ligações de átomos de oxigênio, principalmente o grupo OH que estão

envolvidos na adsorção de íons Cu (II). Os resultados obtidos pelos autores acima citados corroboram com os resultados obtidos nesta pesquisa.

Observa-se que os resultados da espectroscopia do infravermelho é constituído por bandas que indicam a presença de grupos com oxigênio em sua superfície. Este resultado é concordante com os resultados do método de Boehm, que detectou a presença de grupos fenólicos, carboxílicos e lactônicos no RSA.

## 4.2 Realização do experimento: Bioadsorção

### 4.2.1 Estudo Preliminar: Análise da Variância

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise de variância resultantes do processo de bioadsorção do cobre utilizando o resíduo da cultura algodoeira.

**TABELA 5:** Anova - Ensaio de adsorção do Cobre.

Fonte	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Quadrado Médio	Valor P
Concentração	1	0,639480	0,639480	0,000
Tempo (min)	4	0,022613	0,005653	0,165
C x t	4	0,019320	0,004830	0,225
Erro	20	0,062133	0,004830	
Total	29	0,743547		

De acordo com a Tabela 5, observa-se que apenas o fator concentração apresentou nível significativo, isto é, o valor de  $P$  igual a 0,000 é menor que 0,05. Nesta etapa do trabalho, o interesse foi observar se o tempo influenciava na resposta. Como o valor de  $P$  para o fator tempo não foi significativo ( $0,165 > 0,05$ ), pode-se concluir que o equilíbrio com 30 minutos pode ser usado na segunda etapa da pesquisa, em que serão realizados o estudo da cinética e das isotermas de adsorção.

A seguir a Tabela 6 apresenta os resultados preliminares de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  com RSA.

**TABELA 6:** Ensaio preliminar de adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  com RSA.

Tempo de Contato (min)	Concentração ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	
	10	20
0		
30	0,48±0,05	0,78±0,12
60	0,44±0,05	0,78±0,07
120	0,48±0,05	0,78±0,19
240	0,44±0,05	0,78±0,19
360	0,46±0,05	0,66±0,25

\* Os resultados são a média das triplicatas.

Através da Tabela 6, observa-se que inicialmente, no tempo de 0 minuto, a concentração do efluente sintético era de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Após 30 minutos de contato do efluente sintético com a biomassa RSA, verificou-se que a concentração do efluente sintético contendo íons  $\text{Cu}^{2+}$  que era de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , diminuiu significativamente para  $0,48 \text{ mg.L}^{-1}$ , cerca de 95% do cobre presente no efluente sintético foi adsorvido. Nos tempos de contato 60, 120, 240 e 360 minutos observa-se que essa concentração permaneceu quase que constante, mostrando que não houve variação significativa nos tempos de contato, chegando à conclusão que o tempo de equilíbrio foi atingido antes de 30 minutos.

Ainda observa-se que na concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , a biomassa RSA absorveu 95% dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  presente no efluente sintético e 96% dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  para o efluente sintético com concentração  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Em todos os intervalos de tempo de contato e concentrações analisadas, o RSA mostrou-se bastante eficiente na absorção do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$ , fazendo com que o efluente sintético apresente quantidade de cobre abaixo do limite máximo permissível – LMP, que é  $1 \text{ mg.L}^{-1}$ , conforme a Resolução nº 397 de 03 de abril de 2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Por outro lado, vale salientar que, para o lançamento de efluente contendo metais pesados em corpos receptores, deve-se avaliar a vazão e a concentração do corpo receptor e a vazão e concentração do emissor, para só então avaliar a poluição no ponto de lançamento e comparar com os LMP.

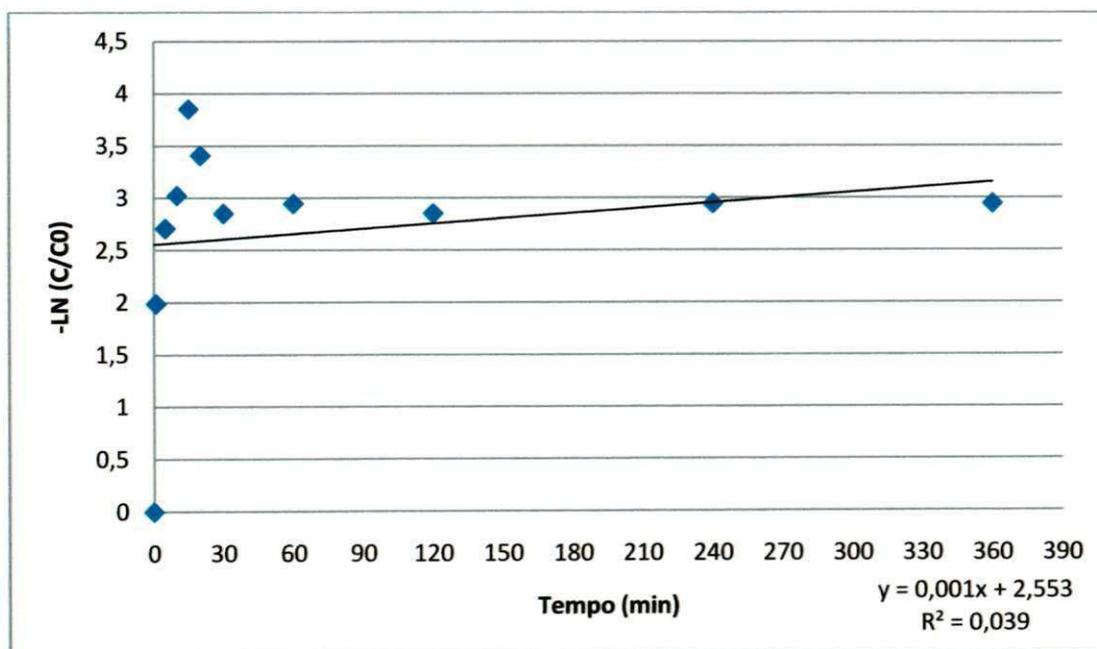
#### 4.2.2 Estudo da Cinética

O modelo cinético selecionado será aquele que se ajuste melhor aos dados experimentais.

##### 4.2.2.1 Teste para Primeira Ordem

O teste para velocidade do processo de biossorção de primeira ordem foi feito mediante a relação dos termos da Equação 4 no diagrama apresentado no GRÁFICO 1.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (4)$$



**FIGURA 6:** Representação gráfica para teste de primeira ordem - biossorção de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando RSA.

Através da Figura 6, observa-se um ajuste linear ( $R^2=0,0391$ ) o qual não representa um valor aceitável, portanto o modelo de primeira ordem não

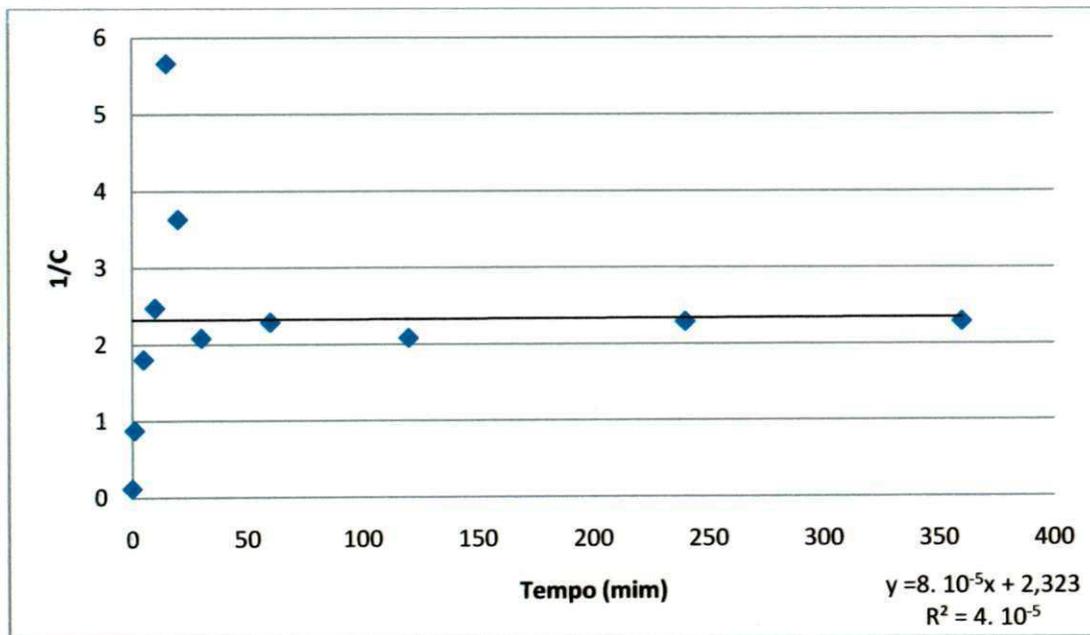
representa a cinética deste processo, sendo necessário utilizar outro modelo para melhor representar a cinética.

#### 4.2.2.2 Teste para Segunda Ordem

Para testar se a velocidade do processo é de segunda ordem foram relacionados em um diagrama os dois termos da Equação 6 obtendo-se a Figura 7.

$$\frac{1}{C_A} = kt - \frac{1}{C_{A0}} \quad (6)$$

Na Figura 7 observa-se que o ajuste linear ( $R^2 = 4 \times 10^{-5}$ ) é muito pequeno fazendo com que seja descartada a hipótese de que a segunda ordem seja a cinética do processo.



**FIGURA 7:** Representação gráfica para teste de segunda ordem - biossorção de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando RSA.

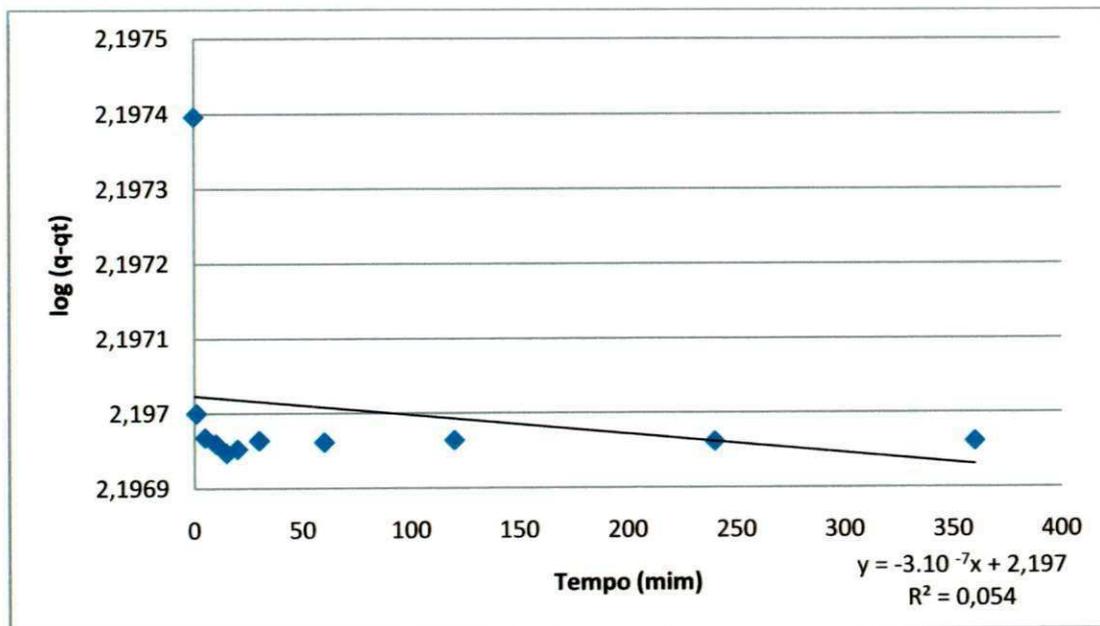
Muitos modelos matemáticos variando o grau de complexidade têm sido desenvolvidos para descrever a cinética de biossorção de um metal num sistema em batelada. De acordo com os modelos cinéticos de pseudo-primeira

ordem propostos por Langergren e de pseudo-segunda ordem proposto por Ho, várias reações baseadas em modelos de difusão foram testadas (LOUKIDOU et al. 2004).

#### 4.2.2.3 Modelo de Pseudo Primeira Ordem

Para analisar a cinética da bioadsorção do cobre no resíduo de cultura algodoeira segundo o modelo de pseudo-primeira ordem, o modelo de Langergren foi testado. A Figura 8 apresenta a linearização deste modelo segundo a Equação 8.

$$\log(q - q_t) = \log(q) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (8)$$



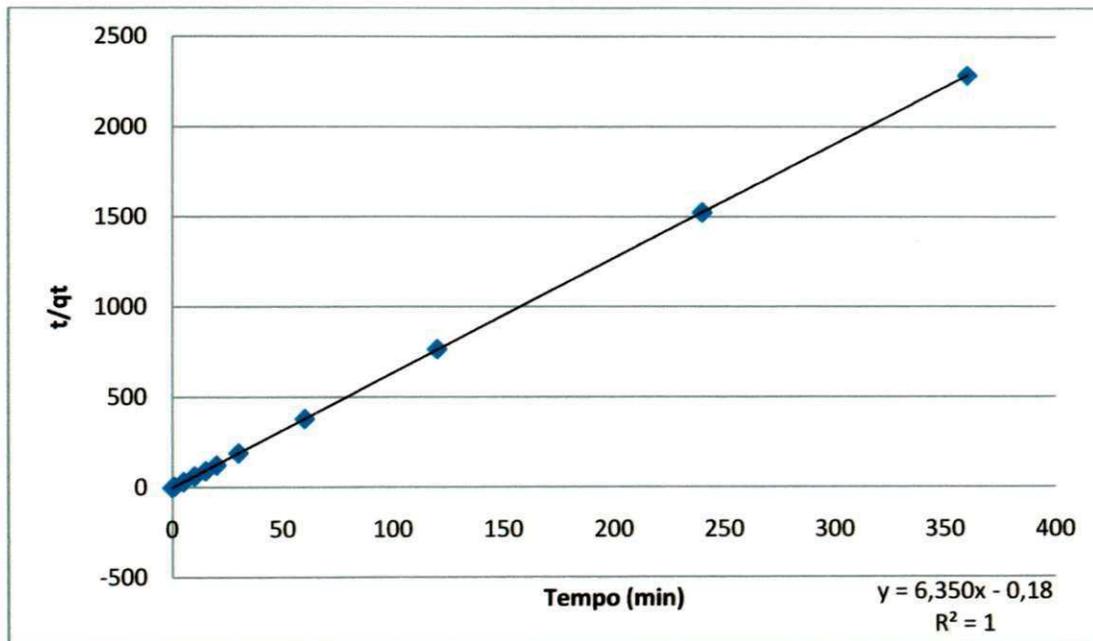
**FIGURA 8:** Representação gráfica do modelo de Langergren para bioadsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando RSA.

Na Figura 8, podemos observar que o ajuste linear ( $R^2 = 0,054$ ) ainda não apresenta um coeficiente de correlação aceitável, portanto esta ordem não representa a cinética do processo.

#### 4.2.2.4 Modelo de Pseudo Segunda Ordem

O modelo de pseudo segunda ordem foi avaliado para o processo de biossorção utilizando a Equação 10, os termos  $t/q_t$  e  $q$  são relacionados num gráfico, e são apresentados na Figura 9.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2} + \frac{1}{q} t \quad (10)$$



**FIGURA 9:** Representação gráfica do modelo de pseudo segunda ordem - biossorção de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando RSA.

Como pode ser observado na Figura 9, o processo de biossorção do metal cobre sobre o biossorvente proveniente do resíduo da cultura algodoeira corresponde a uma cinética de pseudo segunda ordem. O modelo de pseudo segunda ordem testado, fornece uma descrição dos dados experimentais através do tempo, já que o coeficiente de correlação que representa o quanto os dados experimentais se ajustam ao modelo, apresenta um valor igual 1. Isso significa que o modelo pseudo segunda ordem representa a cinética do processo. Através da equação obtida no gráfico,  $y = 6,3504x - 0,18$  substituindo na equação 10, onde  $y = \frac{t}{q_t}$  e  $x = t$ , obtém-se a quantidade ( $q$ ) de metal retido no RSA no equilíbrio igual a  $0,157 \text{ mg de Cu}^{2+}$  para cada grama do adsorvente

RSA. A constante de velocidade da reação de pseudo segunda ordem  $K_2$  é igual à -225,38.

Segundo Ho e Mckay (1999), a maioria dos processos de sorção obedece com melhor precisão o modelo de pseudo segunda ordem.

Pino (2005) estudou a capacidade de adsorção da casca de coco (*Cocos nucifera*) para diferentes metais pesados. A cinética do processo de biossorção foi estudada apenas para o cádmio mediante as análises integral e diferencial. O autor observou que o processo de biossorção de cádmio por casca de coco verde obedece a um modelo de pseudo segunda ordem, com um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,9951.

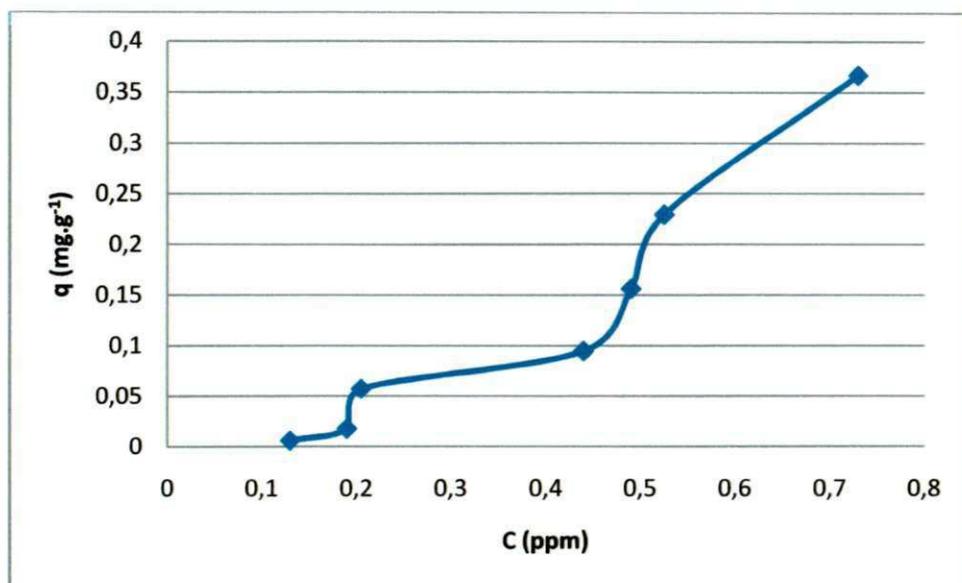
Ozsoy e Kumbur (2006) quando estudaram a adsorção do íon  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando o capulho como um adsorvente, observaram que a concentração inicial influenciava na cinética do processo. Os autores avaliaram a cinética nas concentrações  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $120 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $140 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $160 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  e observaram que para todas as concentrações iniciais a cinética do processo era de pseudo primeira e segunda ordem. Os autores observaram que para a concentração inicial de  $160 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  a cinética da reação era melhor representada pelo modelo pseudo segunda ordem, pois o coeficiente de correlação apresentou um valor elevado 0,9958. Já para a mesma concentração o modelo de pseudo primeira ordem não representava a cinética do processo devido seu baixo coeficiente de correlação 0,8809. Para as demais concentrações iniciais observaram valores de coeficiente de correlação maiores que 0,99.

Montanher (2009), utilizou a biomassa de bagaço de laranja *in natura* e modificada com solução de  $\text{NaOH}$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  como biossorvente de íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  presentes em soluções aquosas. A autora observou que a cinética de sorção foi melhor descrita pelo modelo de pseudo segunda ordem, que aponta para um processo de sorção química.

#### 4.2.3 Isotermas de adsorção

A seguir a Figura 10 apresenta a isoterma de adsorção obtida através da curva plotada com a concentração no equilíbrio na solução em função da

quantidade de material adsorvido. O formato das isotermas pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção.



**FIGURA 10:** Isoterma de adsorção para o Cu<sup>2+</sup> adsorvido por RSA.

Comparando a Figura 10 com a Figura 2 que apresenta as formas das isotermas segundo Giles (1970), verifica-se que a isoterma apresenta como classe S,L,H e subgrupo 4. Com dois plátos e inflexão. As isotermas do tipo S (sigmoidal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente - adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato - adsorbato e solvente - adsorvente. As isotermas do tipo H ("high affinity") aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente. A quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado. O subgrupo 4, caracterizado pelos dois platôs, indica a formação de camadas múltiplas de adsorbato adsorvido.

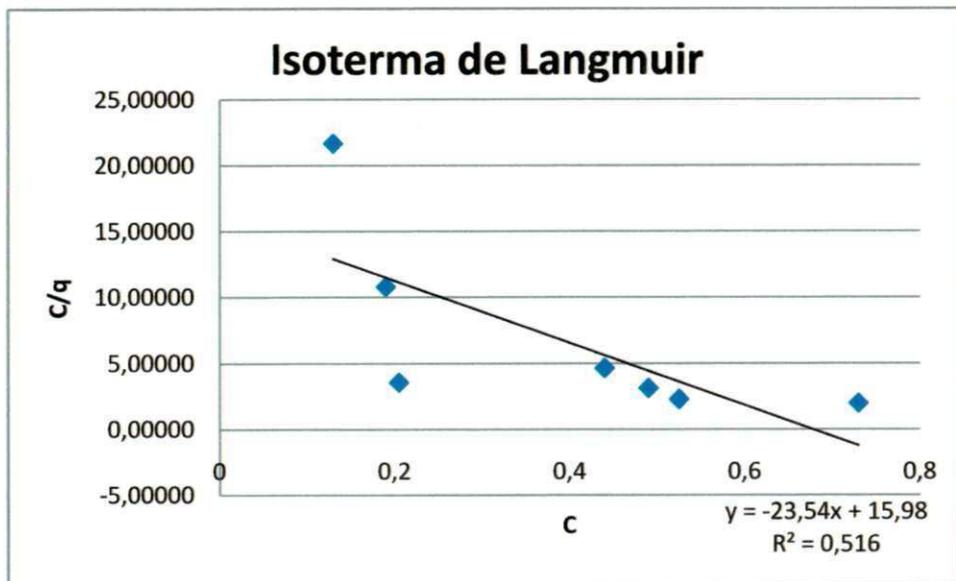
Rodrigues *et al.* (2006) avaliaram a capacidade da madeira Paraju (*Manilkara longifolia*), modificada quimicamente com ácido cítrico, para a retenção de íons metálicos Cu<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>. Os autores observaram que as isotermas segundo a classificação de Giles (1970) apresentaram forma convexa, e com mecanismo de adsorção favorável.

Por outro lado, Ozsoy e Kumbur (2006) utilizando o capulho como um adsorvente com o objetivo de remover o íon Cu<sup>2+</sup>, observaram que as isotermas segundo a classificação de Giles (1970) apresentavam-se forma e

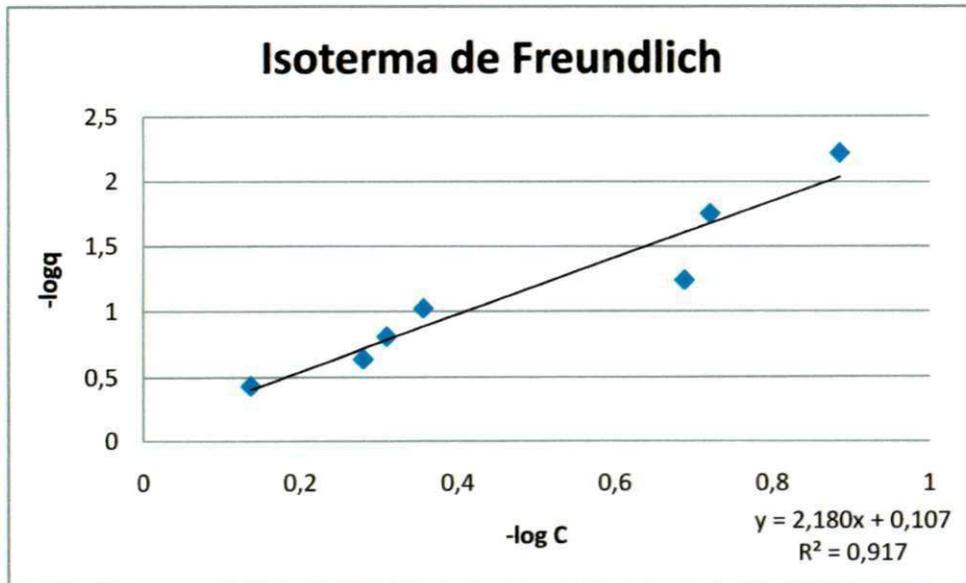
mecanismo de adsorção linear e classificação no subgrupo constante.

Özer *et al.* (2004), utilizaram os resíduos da cultura do trigo para remoção do íon metálico cobre e observaram que as isotermas apresentavam forma convexa e mecanismo de adsorção favorável.

Os resultados da aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich aos dados da isoterma de adsorção forneceram as Figuras 11 e 12, respectivamente.



**FIGURA 11:** Isoterma de Langmuir para biossorção de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando RSA.



**FIGURA 12:** Isoterma de Freundlich para remoção do  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando RSA como bioissorvente.

De acordo com as Figuras 11 e 12, observa-se que ambas isotermas são do tipo linear onde a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do líquido. Observa-se ainda que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Freundlich, pelo elevado valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ), 0,9173. Para o modelo de Langmuir, na Figura 11, observa-se que a maioria dos pontos está fora do traçado da linha de tendência. Isso é confirmado pelo baixo coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,5169, indicando que este modelo não se ajusta ao processo de bioissorção dos íons cobre pelo RSA.

Através da Figura 12 para isoterma de Freundlich, obteve-se a equação  $y = 2,1801x + 0,1079$ , que substituindo na equação 22, onde  $y = -\log q$  e  $x = -\log C$  temos  $n$  igual a 0,4587 e  $K_f$  igual a 0,78.  $K_f$  é um indicador da capacidade de adsorção (L/g) e  $n$  representa a intensidade de adsorção (adimensional)

As constantes de Langmuir e Freundlich obtidas a partir das isotermas e os coeficientes de correlação são apresentados na Tabela 7 para o metal Cobre.

**TABELA 7:** Constantes de adsorção para o  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando RSA como adsorvente.

<b>Freundlich</b>	<i>n</i>	0,4587
	<i>K<sub>f</sub></i> (L/g)	0,78
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9173
<b>Langmuir</b>	<i>q</i> <sub>max</sub> (mg/g)	-0,042
	<i>K</i> <sub>ads</sub> (L/mg)	-1,47
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,5169

Pino (2005) analisando o potencial do pó de casca de coco no processo de biossorção das espécies metálicas cádmio, cromo (III), cromo (VI), observou que o modelo que melhor se adequava era o de Freundlich, pois apresentou um coeficiente de correlação de 0,992 para a espécie  $\text{Cr}^{3+}$ . As constantes de Freundlich apresentaram valores elevados indicando uma fácil adsorção dos metais pela casca de coco. Os valores de *n* encontrados foram: 1,748 para o  $\text{Cd}^{2+}$ ; 1,113 para o  $\text{Cr}^{3+}$  e 1,567 para o  $\text{Cr}^{6+}$ . O autor encontrou bons valores de coeficiente de correlação para o modelo de Langmuir para o metais  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ , 0,986 e 0,955, respectivamente. As constantes de Langmuir, dentre elas *q*<sub>max</sub> apresentaram elevados valores. A maior capacidade de adsorção foi observada para o  $\text{Cr}^{3+}$ , 580,45  $\text{mg.g}^{-1}$ ; e a menor para o  $\text{Cr}^{6+}$ , 20,55  $\text{mg.g}^{-1}$  e 295,81  $\text{mg.g}^{-1}$  para o  $\text{Cd}^{2+}$ . A constante de adsorção *K*<sub>ads</sub> apresentou 0,019  $\text{L.mg}^{-1}$  para o  $\text{Cd}^{2+}$ , 0,003  $\text{L.mg}^{-1}$  para o  $\text{Cr}^{3+}$  e 0,091  $\text{L.mg}^{-1}$  para o  $\text{Cr}^{6+}$ .

Rodrigues *et al.* (2006) avaliaram a capacidade da madeira Paraju (*Manilkara longifolia*), modificada quimicamente com ácido cítrico, para a retenção de íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Os autores utilizaram neste trabalho apenas o modelo de isotermas de Langmuir e observaram que o processo de biossorção de metais na madeira Paraju modificada pode ser bem representado pela equação de Langmuir em virtude do seu elevado valor coeficiente de correlação: 0,9992 para o  $\text{Cd}^{2+}$  e 0,993 para o  $\text{Cu}^{2+}$ . A capacidade de adsorção foi 0,56  $\text{mmol.g}^{-1}$  para o  $\text{Cd}^{2+}$  e 0,94  $\text{mmol.g}^{-1}$  para o  $\text{Cu}^{2+}$ . A constante de adsorção apresentou 0,26 para o  $\text{Cd}^{2+}$  e 0,08 para o  $\text{Cu}^{2+}$ .

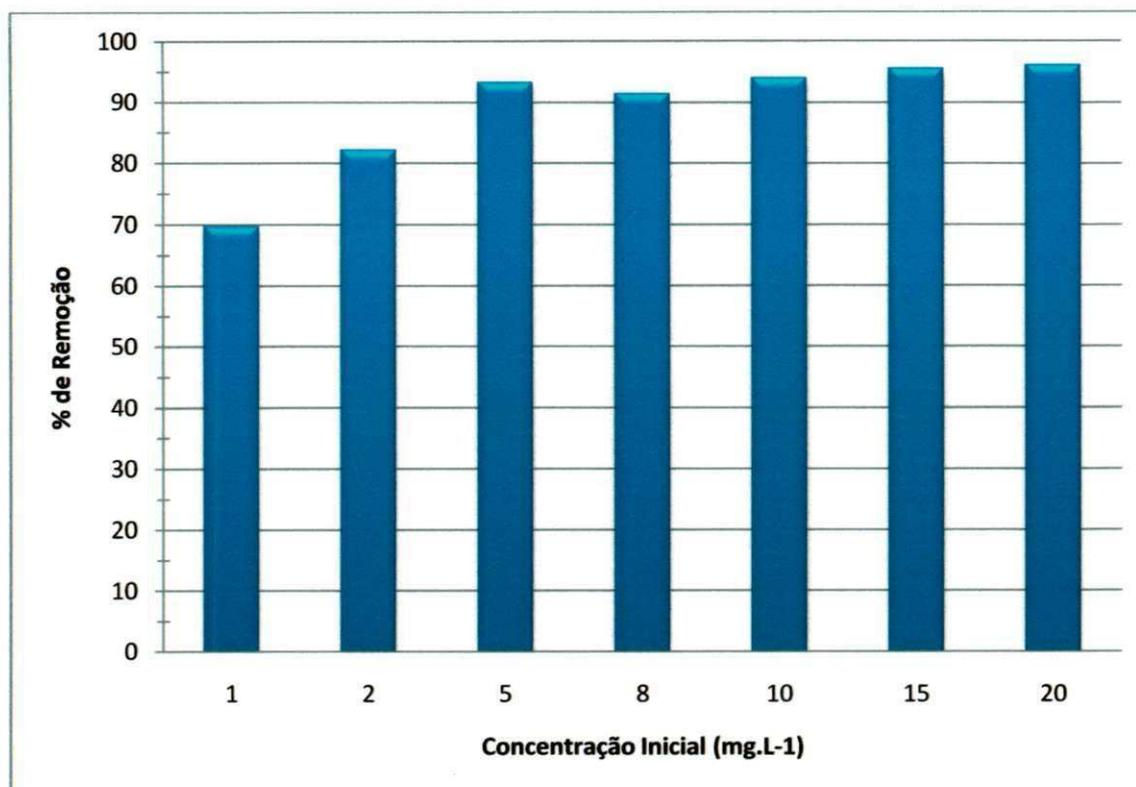
Al-Asheh *et al.* (2000), estudaram a adsorção dos metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e Ni utilizando casca de pinus como biossorvente e observaram que o melhor modelo

de isoterma foi o de Langmuir para o metal  $\text{Cd}^{2+}$ , em virtude do elevado valor do coeficiente de correlação 0,998. Para o íon metálico Ni foi de 0,996 e para o cobre 0,983. A capacidade de adsorção  $q_{\text{max}}$  para ambos os íons foi baixa menor que 0,15. Para o modelo de Freundlich os autores observaram que o menor coeficiente de correlação foi para o íon metálico Ni 0,989 e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  apresentaram valores iguais 0,991. Os valores de  $n$  foram menores que 0,37 e a constante apresentou maior valor para o  $\text{Cu}^{2+}$  0,108 e menor para o Ni 0,053, e para o  $\text{Cd}^{2+}$  foi 0,106. Os autores ainda observaram para o íon  $\text{Cd}^{2+}$  que as isotermas de Langmuir e Freundlich apresentaram forma convexa, para o cobre a isoterma de Langmuir apresentou forma linear e a isoterma de Freundlich apresenta forma linear com tendência a convexo. Para o íon metálico Ni, ambas isotermas apresentam forma côncava.

Ozsoy e Kumbur (2006) utilizaram capulho (cápsula, dentro da qual se forma o algodão) como um adsorvente com o objetivo de eliminar  $\text{Cu}^{2+}$  a partir das soluções aquosas. Os autores observaram que a forma da isoterma de Langmuir era linear com alto coeficiente de correlação 0,9934,  $q_{\text{max}}$  11,4  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $K_{\text{ads}}$  0,09  $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ . As constantes de Freundlich apresentaram baixos valores  $K_f$  1,39 e  $n$  igual a 1,93.

#### **4.2.4 Remoção do íon Cobre**

A seguir, a Figura 13 apresenta os resultados da percentagem de remoção do íon cobre em efluente sintético em diferentes concentrações iniciais ( $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ ), utilizando como bioadsorvente o RSA.



**FIGURA 13:** Percentagem de remoção de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando RSA em diferentes concentrações iniciais.

Através da Figura 13, observa-se que a partir da concentração inicial de 1 mg.L<sup>-1</sup> há um aumento crescente na porcentagem de remoção do cobre utilizando o RSA até a concentração de 5 mg.L<sup>-1</sup>, com 93% de remoção do cobre. Acima de 5 mg.L<sup>-1</sup> observa-se um pequeno decréscimo na porcentagem de remoção do cobre atingindo 92% para a concentração 8 mg.L<sup>-1</sup>. Observa-se que a partir desta concentração há um pequeno aumento na porcentagem de remoção do íon cobre, até a concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup>, a partir deste ponto, observa-se que a porcentagem de remoção do cobre permanece quase que constante, com 96% de adsorção do cobre presente no efluente sintético.

Ozsoy e Kumbur (2006) avaliando o efeito da concentração inicial na porcentagem de remoção do  $\text{Cu}^{2+}$  utilizando o capulho como um bioissorvente observaram que, à medida que aumenta a concentração inicial da solução contendo íons de cobre, a porcentagem de remoção do íon cobre diminuía consideravelmente.

## 5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos nesta pesquisa pode-se obter as seguintes conclusões:

- Através do Boehm, observa-se a predominância dos grupos funcionais de ácidos fenólicos com a concentração de 1,05N. Os grupos que se apresentam em menor quantidade são os ácidos carboxílicos com concentração de 0,14N;
- O espectro de infravermelho apresentou ligações OH que estão envolvidas na remoção do cobre;
- O RSA e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  interagem por interações de van der Waals, que apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas, caracterizando a adsorção física ou fisissorção.
- Observou-se que o tempo de equilíbrio foi atingindo antes dos primeiros 30 minutos de contato, o RSA mostrou-se bastante eficiente na absorção do íon metálico cobre, apresentando uma elevada remoção, 95% do cobre presente no efluente sintético foi adsorvido;
- Quanto ao estudo da cinética, observa-se que o modelo que melhor representa a cinética do processo de biossorção do íon cobre pelo RSA é o modelo de pseudo-segunda ordem;
- Pela classificação das isothermas segundo Giles (1970), a isoterma obtida neste trabalho apresentou-se como classe S(forma sigmóide), L(Langmuir), H(afinidade) e subgrupo 4 que se caracteriza por dois platôs;
- As isothermas de Langmuir e Freundlich são do tipo linear e os dados experimentais se adequaram melhor ao modelo de Freundlich;

- A maior percentagem (96%) de remoção do íon Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) foi observada para as concentrações maiores de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ .

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; AL-OMARI, R.; DUVNJAK, Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. **Chemosphere**, 41, p. 659-665, 2000.

ALBERTINI, S., CARMO, L. F., PRADO FILHO, L.G. **Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio** Ciênc. Tecnol. Aliment., 27(1), p.113-118, 2007

ANTUNES, W.A.; LUNA, A.S.; HENRIQUES, C.A.; COSTA, A. C.A. da.; An evaluation of copper biosorption by a brown seaweed under optimized conditions. **Electronic Journal of Biotechnology** ,6(3) 2003.

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

BAILY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Research**, 33, p. 2469-2479, 1999.

BARROS JR., L.M; MACEDO, G.R.; DUARTE, M.M.L; SILVA, E.P. Bisorption of heavy metal from petroleum industrial wastewaters. In: **Proceedings of ENPROMER**, 2 1267-1272, 2001.

BARROS, A. J. M. **Estudo da formação de complexos pelo processo de**

**bioissorção.** Tese de Doutorado. UFPB. João Pessoa. 2006

BASCI, N.; KOCADAGISTAN, E.; KOCADAGISTAN, B.; Biosorption of copper (II) from aqueous solutions by wheat shell, **Desalination** , 164, p. 135 -140, 2004.

BENVINDO DA LUZ, A.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. de.; **Tratamento de minérios**, 3ra edição revisada e ampliada. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

BIANCHINI, A. Eliminar é preciso. **Revista Cultivar Máquinas**, 27, 2004.

BOEHM, H. P., Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, **Carbon**, 40, p. 145, 2002.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** Dissertação de mestrado, UNICAMP Campinas, SP, 2006

BREWER, G.J. Wilson disease. **Curr Treat Options in Neurology**;2:1, p. 93-204, 2000.

BRITO, S. M. O; KOTWISKI F. O.; ARAÚJO, P. H. L.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S.; **Estudo de adsorção sobre materiais alternativos.** 7º Encontro Brasileiro sobre Adsorção. Campina Grande – PB, 2008.

CANUTO, M. F. C. S. **Estudo da cinética de bioissorção do íon Cd<sup>2+</sup> pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, Campina Grande - PB, 2007.

CARVALHO, L. H. **Destruição dos Restos Culturais do Algodoeiro.** V Congresso Brasileiro de Algodão, Salvador, BA. 2005.

CAZIÑARES, R. O. Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, **Revista Latinoamericana de Microbiología**, v. 42, p. 131 -143,

2000.

CAZIÑARES, R.O.; Biosorción de metales pesados mediante el uso de biomasa microbiana, **Revista Latinoamericana de Microbiología**, 42, p. 131 -143, 2000.

CHANDRA, K.; KAMALA, C.T.; CHARY, N.; S.; ANJANEYULU, Y.; Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control, **International Journal of Mineral Processing** , 68, p. 37-45, 2003.

CHIANG, H. L.; HUANG, C. P.; CHIANG, P. C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment. **Chemosphere**, 47, p. 257, 2002.

CHUBAR N., CARVALHO J.R., CORREIA M.J.N. Cork biomass as biosorbent for Cu(II), Zn(II) and Ni(II) **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 230 (1-3), p. 57-65. 2003

CHUBAR, N., CARVALHO, J.R., NEIVA, M.J. Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni(II). **Colloids and Surfaces A**, 230, p. 57-65, 2004.

CONAMA. **Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005.**

COSSICH, E.S. **Biossorção de Cromo(III) pela Biomassa da Alga Marinha Sargassum sp.** Campinas, SP. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, p. 139, 2000.

DANIS, U. Biosorption of Copper(II) from Aqueous Solutions by *Pleurotus Comucopiae* **BALWOIS 2010** – Ohrid, Republic of Macedonia, 2010

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

DESENBÁHIA – Agência de Fomento do Estado da Bahia. **Boletim anual do mercado de grãos: Algodão. Safra 2008/09 e Expectativas 2009/10.**

Salvador, BA, 2009.

DIKICI, H.; SALTALI, K.; BINGOLBAL, S. Equilibrium and Kinetics Characteristics of Copper (II) Sorption onto Gytja. **Bull Environ Contam Toxicol.**, 84,p. 147–151, 2009

DORNELLAS DE BARROS, M. A.; MOREIRA, R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. Remoção de metais em água utilizando diversos adsorventes, **Revista Tecnológica**, Ed especial, p. 65-72, 2000.

DOUGLAS, S.; PONGAMPHAI, S.; LERDTRAILUCK, S.; PONIIM, S.; POLCHAI, S.; KAEWCHANA, A.; OSATAWORANUN, B.. **Adsorption of Copper (II) Ion from Aqueous Solution Using Soybean Hulls**. The 2nd Joint International Conference on Sustainable Energy and Environment, Bangkok, Thailand, 2006

ESPÓSITO, A., PAGNANELLI, F.; LODI, A.; SOLISIO, C.; VEGLIÓ, F.; Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentration, **Hydrometallurgy**, 60 p. 129 -141, 2001.

FENG, D.; ALDRICH, C. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia Maxima*, **Hydrometallurgy**, 73, p. 1 -10, 2004.

FERREIRA, Aurélio Buarque de Hollanda. **Novo dicionário da língua portuguesa - Século XXI**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2º ed., 1993, ISBN 85-209-0411-4.

FOGLER, H.; **Elements of chemical reaction engineering**, 2nd edition, Prentice Hall, cap. 2-5, 1992.

FREITAS, O. M. M. **Eliminação de iões metálicos em solução aquosa por biossorção em macroalgas marinhas**, Dissertação de Mestrado. Universidade do Porto, 2007

FREUNDLICH, H.; Ueber die Adsorption in Loesungen. Z.; **Phisik. Chem.** v. 57, p. 385-470, 1907.

FUZATTO, M.G; CARVALHO, L.H.; CIA, E.; SILVA, N.M.da; VEGATO, E.J.C.; LUDERS, R.R.; Algodão. **Boletim Técnico 200** – Instruções Agrícolas. IAC. 1998

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

GOMES, L. M. B. **Remoção do cádmio de soluções aquosas utilizando fibra de coco da baía visando o tratamento de efluentes**, Tese de doutorado UFRJ, 2000

HABIB, A.; ISLAM, N.; ISLAM A.; ALAM, A. M. S.; Removal of Copper from Aqueous Solution Using Orange Peel, Sawdust and Bagasse. **Pak. J. Anal. Environ. Chem.** 8(1), p. 2, 2007

HINZ, C.; Description of sorption data with isotherm, **Geoderma**, 99, p.225-243, 2001.

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

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistemas de leito fluidizado.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2001.

HSIEH, C.H.; LO, S.L.; KUAN, W.H.; CHEN, C. L. Adsorption of copper ions onto microwave stabilized heavy metal sludge. **Journal of Hazardous Materials** B136, p. 338-344, 2006

KOSASIH, A. N.; FEBRIANTO, J.; SUNARSO, J.; JU, Y.-H.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Sequestering of Cu (II) from aqueous solution using cassava peel

- (Manihot esculenta). **Journal of Hazardous Materials**, 180, p. 366–374, 2010.
- KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnol Lett.**, 10(2), p.137 -142, 1988.
- LAMAS, F. M. **Destrução dos Restos Culturais do Algodão**, VI Congresso Brasileiro de Algodão. Uberlândia, MG, 2007.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal American Chem. Soc.**; 40, p. 1361 -1403, 1918.
- LEVENSPIEL, O.; **Engenharia das Reações Químicas**, Tradução Sérgio Funchs Calil e Pedro Mauricio Büchler, São Paulo, Editora Edgard Blücher, caps. 1-3, 1974.
- LOUKIDOU, M.; ZOUBOULIS, A. I.; KARAPANTSIOS, T. D., MATIS, K. A. Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*, **Colloids and Surfaces A**, v.242, p. 93-104, 2004.
- MANAHAN, S.E. **Toxicological Chemistry and Biochemistry**. 3 ed. Michigan –USA: Lewis Publishers, 2003.
- McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Soil Science**, New Brunswick, 10, p.1-56, 1989.
- MONTANHER, S. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. Universidade Estadual de Maringá, Tese de doutorado, 2009.
- MOREIRA, S.A.; OLIVEIRA, A.G. de; SOUSA, F. W. de; NASCIMENTO, R. F. do; BRITO, E. S. de. **Utilização De Bagaço De Caju Como Biossorvente Na Remoção De Metais Pesados De Efluente Industrial**. II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica. João Pessoa - PB – 2007.

ÖZER, A.; ÖZER, D.; ÖZER, A. The adsorption of copper(II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters Process. **Biochemistry** 39, p. 2183–2191, 2003

OZSOY, H. D., KUMBUR, H. Adsorption of Cu(II) ions on cotton boll. **Journal of Hazardous Materials** B136, p. 911–916, 2006

PAREY, V. P. **Relevância de Parâmetros de Qualidade das Águas Aplicados às Águas Correntes**. Fundação Nacional do Meio Ambiente - FATMA, Florianópolis, p.13-62. 1999.

PINO, G. A. H. **Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (*Cocos nucifera*)**. Dissertação de mestrado. PUC, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

PROTEC – Pro inovação Tecnológica. **Pequena empresa também pode apostar em inovação**. Notícias 23/12/2008 disponível em <http://www.protec.org.br/noticias>. Acessado em 11/03/2009

PUNZ, W.F.; SIEGHARDT, H. The response of roots herbaceares plant species to heavy metals. **Environmental and Experimental Botany**, Oxford, 33(11), p. 85-98, 1993.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**, 2ª ed., p.127, 1938.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia sanitária ambiental**. 11(1), p. 21-26, 2006.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes**, Wiley, New York. 1984.

SALAME, I. I.; BANDOZ, T. J., Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation. **J. Colloid Interface Science**, 210, p.

367, 1999.

SANTOS, R. F. dos; KOURI, J. **O Brasil no mercado Mundial do Algodão**. VI Congresso Brasileiro de Algodão. Uberlândia, MG, 2007.

SHENG P.X.; TING Y.-P.; CHEN J.P.; HONG L.; Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, 275 (1), p. 131-141. 2004

SILVA, E. A. **Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.***, Tese de Doutorado. UNICAMP, Campinas, SP, 165 p. 2001.

SILVA, J. F. **Análise experimental e simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha *Sargassum sp.*** Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 2006.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R... **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução: Marco Tadeu Grassi; São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SOUSA, F. W.; MOREIRA, S. A.; OLIVEIRA A. G.; CAVALCANTE, R. M.; NASCIMENTO, R. F.; ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química. Nova**, 30(5), p. 1153-1157, 2007

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

VEGLIO, F.; ESPOSITO, A.; REVERBERI, A.P. Standardization of heavy metal biosorption tests: equilibrium and modeling study, **Process Biochemistry**, 38, p. 953-961, 2003.

VIEIRA, R.H.; VOLESKY, B.; Biosorption: a solution to pollution? **International Microbiology**, 3, p. 17-24, 2000.

VOLESKY, B. Advances in biosorption of metals: selection of biomass types, **Microbiology Reviews**, 14, p. 291 -302, 1994.

VOLESKY, B. **Biosorption of Heavy Metals**. Boston: CRC Press, Inc., p. 396, 1990.

VOLESKY, B. **Biotechnology and Bioengineering Symp.**, 16, p.121, 1986.

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

WANG, X.S.; QIN, Y.; Equilibrium sorption isotherms for Cu (II) on rice bran, **Process Biochemistry**, 40, p. 677-680, 2005.