



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO SEMIÁRIDO  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E  
BIOPROCESSOS  
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS**

**OZIRES TALYSSON BATISTA DE LIMA PEQUENO**

**ANÁLISE DA ADSORÇÃO DO ÍON Ni (II) UTILIZANDO COMO ADSORVENTES  
LODOS DE RAB E UASB EM REATORES VERTICAIS DE COLUNA**

**SUMÉ-PB**

**2016**

**OZIRES TALYSSON BATISTA DE LIMA PEQUENO**

**ANÁLISE DA ADSORÇÃO DO ÍON Ni (II) UTILIZANDO COMO ADSORVENTES  
LODOS DE RAB E UASB EM REATORES VERTICAIS DE COLUNA**

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) como exigência para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

**Orientador: Professor Dr. Aldre Jorge Morais Barros**

**SUMÉ-PB**

**2016**

P425a Pequeno, Ozires Talysson Batista de Lima.

Análise da adsorção do Íon Ni (II) utilizando como adsorventes lodos de rab e uasb em reatores verticais de coluna. / Ozires Talysson Batista de Lima Pequeno. - Sumé - PB: [s.n], 2016.

58 f.

Orientador: Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros.

Monografia - Universidade Federal de Campina Grande; Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido; Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos.

1. Engenharia de saúde pública. 2. Poluentes industriais. 3. Adsorção de metais. I. Título.

CDU: 628.518 (043.1)

**OZIRES TALYSSON BATISTA DE LIMA PEQUENO**

**ANÁLISE DA ADSORÇÃO DO ÍON Ni (II) UTILIZANDO COMO ADSORVENTES  
LODOS DE RAB E UASB EM REATORES VERTICAIS DE COLUNA**

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) como exigência para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

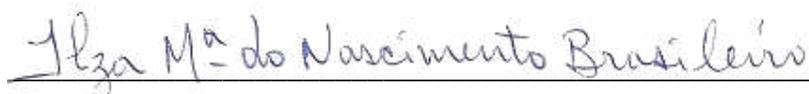
**BANCA EXAMINADORA:**



**Professor Dr. Aldre Jorge Morais Barros**  
(Orientador – UAEB/UFCG)



**Professora Dr.ª Lenilde Mérgia Ribeiro Lima**  
(Examinadora I – UAEB/UFCG)



**Professora Dr.ª Ilza Maria do Nascimento Brasileiro**  
(Examinadora II – UATEC/UFCG)

Aprovado em: 02 de Junho de 2016.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que permitiu que isso tudo acontecesse, ao longo da minha vida, e não somente na vida acadêmica, mas que em todos os momentos está sempre comigo guiando meu caminho e me protegendo;

Aos meus pais Socorro e Gilberto, por terem me ensinado a aprender, pelo carinho e dedicação todos esses anos na luta na minha formação de vida. Ao meu irmão, Otoniel, pelo carinho e apoio mesmo nas circunstâncias mais difíceis;

À minha família, por estarem presentes em toda minha vida, e dedico “*in memoriam*” às minhas tias Fátima e Bernadete, que me ajudaram na minha criação desde os dois anos de idade;

À minha namorada, Jéssika, que sempre esteve ao meu lado nessa caminhada, não só nos momentos alegres, mas nos difíceis e sem explicação, me dando amor, carinho e sempre me ajudando a prosseguir, sendo meu leme e minha motivação diária;

Ao professor Dr. Aldre Jorge Morais Barros, pela orientação, pelo qual tenho uma estima grande e no qual me espelho, por todos os ensinamentos durante o curso e a paciência, compreensão e dedicação do seu tempo para realização desse trabalho;

À Professora Dra. Lenilde Mérgia Ribeiro Lima, por aceitar o convite de participar como examinadora deste trabalho e por seus ensinamentos e contribuições valiosas para a construção final deste trabalho;

À Professora Dra. Ilza Maria do Nascimento Brasileiro, por aceitar o convite de participar como examinadora deste trabalho e por partilhar de ensinamentos e informações, e agradeço por ter tido a oportunidade de ser monitor da sua disciplina, a qual ajudou muito na minha formação acadêmica e de vida;

Aos meus colegas do Grupo de Adsorção que colaboraram para a realização desse trabalho, Jéssika, Carlinha, Tamara, Edgleiga e Lorrany, o meu muito obrigado sem vocês teria sido mais difícil;

Ao meu amigo Anderson e às minhas amigas Célia, Arlene, Débora, Rosilândia, obrigado pelos ensinamentos, risadas e apoios ao longo desses anos;

A cada um da turma de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos 2011, Anderson, Bartira, Carla, Débora, Daniel, Edgleiga, Éryka, Fagner, Izabela, Jéssica, Jéssika, Joanny, João, Lorrany, Luana, Magali, Renato, Rosilândia, Sendy, Thalita, Vanessa Farias, Vanessa Oliveira e William obrigado por terem me adotado na turma, pelo companheirismo, aprendizagem e diversões nesses anos;

Aos colegas Carlinha, Alan Roger, Denis, Fellipe Santos, Analu, Fernanda Souza, Isabella Rocha, João Marcos, Érika, Leandro Costa, Luanna Vilar, Laisa e Valdirene pelos momentos ímpares compartilhados.

Aos professores do Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos nas pessoas de Jean César, Thaís Gaudêncio, Adriano, Glauciane, Hugo, Ranoel, Fabiana, Tatiane, Magnólia Franklin e aos demais professores que contribuíram direta ou indiretamente em minha formação, só tenho a agradecer pelos ensinamentos.

Aos colegas de curso que direta e indiretamente participaram da minha formação acadêmica, estou torcendo por todos vocês, nunca deixem de acreditar e de lutar.

Enfim, a todos que fizeram parte desta história acadêmica, meu muitíssimo OBRIGADO.

*“Prometemos despedirmos, sem dizer adeus jamais, pois haveremos de nos reunirmos muitas vezes mais!”*

Roberto Gómez Bolaños

*“Se você não está fazendo da vida de alguém algo melhor, então você está desperdiçando o seu tempo. Sua vida vai se tornar melhor, quando você fizer da vida de outras pessoas algo melhor”.*

***Will Smith***

## RESUMO

A demanda mundial de poluentes industriais vem se tornando um problema crucial. Nesse sentido a adsorção de metais utilizando resíduos sólidos orgânicos, tem se destacado, por ser um material rico em substâncias poliatômicas, e apresentar alto poder como adsorvente de metais em coluna. A fim de mitigar as consequências dessa contaminação, é desejável a aplicação de métodos de remoção desses contaminantes que sejam eficientes e de baixo custo. Desta forma, o principal objetivo desse trabalho é montar e monitorar reatores verticais de colunas contendo dois tipos de adsorventes, o lodo de esgoto obtido do reator anaeróbico de batelada (RAB) e do reator anaeróbico de fluxo ascendente (UASB), bem como investigar a capacidade de adsorção do íon Ni (II) pelos dois adsorventes e determinar os parâmetros cinéticos e os modelos isotérmicos que melhor representam o processo de adsorção. Deste modo, foram monitorados os reatores durante 100 dias, carregados com 100 g dos adsorventes, e alimentados com a solução do metal ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Para execução desse trabalho, foi verificada a formação de compostos químicos sobre a superfície dos adsorventes durante o processo de adsorção, através da realização de curvas cinéticas pelos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem e pelas isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich, respectivamente. Por meio dos resultados obtidos pode-se concluir que o íon Ni (II) obteve uma remoção de 97,22 % para o lodo UASB em pH 6,04 enquanto para o lodo do RAB a remoção foi de 76,90 % em pH 6,33. A capacidade de adsorção do íon Ni (II) para o adsorvente do lodo UASB foi de  $1,70 \text{ mg Ni} \cdot \text{g}^{-1}$  e para o adsorvente do lodo RAB de  $1,35 \text{ mg Ni} \cdot \text{g}^{-1}$ . A concentração do metal removido para o UASB foi de  $48,61 \text{ mg L}^{-1}$  e do lodo RAB de  $38,45 \text{ mg L}^{-1}$ . O modelo cinético que mais se ajustou aos valores foi o de pseudo segunda ordem para o lodo UASB com cerca de 0,9869 de fator de correlação ( $R^2$ ). Para as isotermas de Langmuir e Freundlich os resultados apresentaram satisfatórios para o lodo UASB.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção. Metal. Níquel (II). Adsorvente. Reator.

## ABSTRACT

World demand for industrial pollutants has become a major problem. In this sense the adsorption of metals using organic solid waste, has stood out for being a rich material polyatomic substances, and present high power as adsorbent metal column. In order to mitigate the consequences of this contamination, the application methods of removing these contaminants are efficient and low cost is desirable. Thus, the main objective of this work is to set up and monitor two vertical reactors columns containing types of adsorbents, obtained sewage sludge anaerobic reactor batch (RAB) and the anaerobic reactor upflow (UASB) and investigate the ion adsorption capacity of Ni (II) the two adsorbents and determine the kinetic parameters and the isothermal models that best represent the adsorption process. Accordingly, the reactors were monitored for 100 days, charged with 100 g of adsorbent, and fed to the metal solution ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). To perform this work, the formation of chemical compounds on the surface of the adsorbent during the adsorption process was verified by performing kinetic curves by pseudo models first order and pseudo second order and the isotherms of equilibrium Langmuir and Freundlich, respectively. Through the obtained results it can be concluded that the ion Ni (II) gave a removal of 97,22 % for sludge in UASB pH 6,04 while for the RAB sludge removal was 76,90 % at pH 6,33. The adsorption capacity of the ion Ni (II) for the sludge of the adsorbent was 1,70 UASB  $\text{Ni} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mg}$  and sludge adsorbent RAB 1,35  $\text{mg Ni} \cdot \text{g}^{-1}$ . The concentration of metal removed from the UASB reactor was 48,61  $\text{mg L}^{-1}$  and the RAB Slurry 38,45  $\text{mg L}^{-1}$ . The kinetic model that set the values was the pseudo second order for the UASB sludge with about 0,9869 correlation factor ( $R^2$ ). For Langmuir isotherm and Freundlich results showed satisfactory for the UASB sludge.

**KEY WORDS:** Adsorption. Metal. Nickel (II). Adsorbents. Reactor.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comportamento de metais no organismo: (a) essencial e (b) não essencial. ....	21
Figura 2 – Estrutura cristalina: cúbica de face centrada. ....	22
Figura 3 – Representação do processo de adsorção, sendo que o S representa o adsorvato e $M_{(sup)}$ é o adsorvente.....	26
Figura 4 – Etapas do processo de adsorção. ....	27
Figura 5 – Formas comuns de isotermas de adsorção. ....	34
Figura 6 - Diagrama de Etapas da Adsorção do íon Ni (II).....	37
Figura 7 – Esquema representativo do sistema experimental. ....	38
Figura 8 – Variação do pH em função do tempo para os adsorventes dos lodos UASB e RAB. ....	40
Figura 9 – Eficiência de remoção do íon Ni (II) em função do tempo de detenção. ....	41
Figura 10 – Variação da capacidade de adsorção em função do tempo. ....	42
Figura 11 – Variação da concentração do íon Ni(II) em função do tempo de detenção. ....	43
Figura 12 – Modelo de pseudo primeira ordem da adsorção do íon Ni(II) para o lodo UASB. ....	44
Figura 13 – Modelo de pseudo primeira ordem da adsorção do íon Ni(II) para o lodo RAB. ....	44
Figura 14 – Modelo de pseudo segunda ordem da adsorção do íon Ni(II) para o lodo UASB.....	46
Figura 15 – Modelo de pseudo segunda ordem da adsorção do íon Ni(II) para o lodo RAB.....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados comparativos de metais pesados em efluentes.....	19
Tabela 2 - Concentrações de elementos químicos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) em diferentes materiais geológicos. ....	20
Tabela 3 - Vantagens e Desvantagens das diferentes tecnologias de tratamento para a adsorção de metais pesados. ....	25
Tabela 4 - Modelos de Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.....	35
Tabela 5 - Parâmetros do modelo de pseudo primeira ordem.. ....	45
Tabela 6 - Parâmetros do modelo de pseudo segunda ordem.....	47
Tabela 7 - Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Ni (II) para adsorventes.....	48

## LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

°C	Grau Celsius
a.C.	antes de Cristo
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CDSA	Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido
$C_e$	Concentração Final
CESTESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
$C_o$	Concentração Inicial
Co	Cobalto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EPA	Environmental Protection Agency
Fe	Ferro
FUNASA	Fundação Nacional de Saúde
g	Gramas
H	Hidrogênio
h	Horas
Hg	Merúrio
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Temperatura absoluta Kelvin
K	Potássio
$K_f$	Constante de Freundlich
kg	Quilogramas
$K_l$	Constante de Langmuir
L	Litros
$m^3$	Metro cúbico
Mg	Magnésio
mg	Miligrama
min	Minutos
Mn	Manganês

Mo	Molibdênio
mol	Unidade de grandeza (SI) para a quantidade de substância
Na	Sódio
Ni	Níquel
Ni (II)	Íon Níquel
O	Oxigênio
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogênioônico
pm	Unidade de tamanho do elemento
$q$	Capacidade de Adsorção
$q_e$	Capacidade de Adsorção em Equilíbrio
$q_t$	Quantidade de adsorvato no Equilíbrio
$R^2$	Constante de Correlação
RAB	Reator Anaeróbico de Batelada
Se	Selênio
$t$	Tempo
TG	Termogrametria
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
V	Vanádio
Zn	Zinco

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>17</b>
3.1 METAIS PESADOS E O MEIO AMBIENTE.....	17
<b>3.1.1 Níquel.....</b>	<b>21</b>
3.2 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES.....	23
3.3 ADSORÇÃO.....	26
3.4 MATERIAIS ADSORVENTES.....	27
3.5 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	28
<b>3.5.1 pH da solução.....</b>	<b>29</b>
<b>3.5.2 Quantidade de Adsorvente.....</b>	<b>29</b>
<b>3.5.3 Natureza do Adsorvente.....</b>	<b>30</b>
<b>3.5.4 Temperatura do Sistema.....</b>	<b>30</b>
<b>3.5.5 Tempo de Contato.....</b>	<b>30</b>
3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	31
<b>3.6.1 Modelo de Pseudo Primeira Ordem.....</b>	<b>31</b>
<b>3.6.2 Modelo de Pseudo Segunda Ordem.....</b>	<b>32</b>
3.7 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	33
<b>3.7.1 Isoterma de Langmuir .....</b>	<b>35</b>
<b>3.7.2 Isoterma de Freundlich.....</b>	<b>36</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>37</b>
4.1 PREPARO DOS ADSORVENTES.....	37
4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE NÍQUEL.....	38
4.3 REATOR DE FLUXO ASCENDENTE COM LEITO FIXO E DE SEÇÃO CIRCULAR .....	38
4.4 ENSAIOS DOS MODELOS CINÉTICOS E DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO .....	39
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>40</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>49</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>50</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O mundo vem enfrentando uma crise pela falta de água potável. Com a rápida expansão e desenvolvimento de várias indústrias, uma enorme quantidade de águas residuais produzidas a partir de processos industriais, estão sendo depositadas nos solos e nos sistemas aquáticos (COELHO, 2014). A contaminação dos solos pode provocar contaminação da água subterrânea, o que ocasiona múltiplas implicações negativas para a cadeia alimentar, para a saúde humana e para os diversos ecossistemas e recursos naturais (ISLAM *et al.*, 2007). Os ecossistemas aquáticos são contaminados por efluentes contendo uma elevada concentração de substâncias, dentre estas os metais pesados (LIMONS, 2008). Esses são frequentemente lançados nos ambientes aquáticos através de várias fontes, como as indústrias de fundição, têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas e indústria da mineração, embora as águas naturais também possam conter uma quantidade significativa de metais tóxicos (ALPATOVA *et al.*, 2004).

As contaminações por metais pesados têm recebido atenção especial uma vez que alguns são extremamente tóxicos para uma grande variedade de organismos, mesmo em concentrações muito baixas na ordem de *mili* ou *micro* gramas ou quando atingem limites acima dos permissíveis pela legislação ambiental (BARROS, 2006).

Atualmente, o tratamento de efluentes é um dos mais importantes objetivos para as indústrias, principalmente, aquelas cujos efluentes contêm metais pesados, já que estes elementos demandam métodos específicos para serem removidos. Para suprir essas técnicas, o método escolhido tem que apresentar baixo custo, pois geralmente é necessário tratar grandes volumes de efluentes (PINO, 2005; PINO, 2011).

Os métodos de tratamentos de águas residuárias dependem de muitos fatores, por exemplo, o volume envolvido, composição de água residuárias, condições do local e a legislação vigente. Os processos mais utilizados para a remoção de íons metálicos são a troca iônica, precipitação química, processos de separação com membranas, e tratamentos eletroquímicos (BONIOLO, 2008). A aplicação destes processos é frequentemente restrita por razões técnicas ou econômicas, sobretudo para as unidades industriais de pequena e média dimensão que proliferam no Brasil (FALCO, 2014). Então a busca por soluções mais baratas e definitivas levou ao desenvolvimento de novas tecnologias baseadas na utilização de substrato orgânico, como agentes adsorventes de metais pesados num processo denominado de adsorção.

---

Conforme Souza (1999), adsorção pode ser definida como sendo um processo no qual as moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Este fenômeno ocorre, devido a um resultado de forças que não se encontram de forma balanceada na superfície do sólido e que assim atraem as moléculas do fluido em contato por um tempo finito.

Diante da temática, o presente trabalho tem como objetivo o estudo a análise da adsorção do íon Ni (II), utilizando como adsorventes o lodo RAB e o lodo UASB em reatores verticais de coluna de fluxo ascendente com leito fixo. Para execução desse projeto, foi verificada a formação de compostos químicos sobre a superfície dos adsorventes durante o processo de adsorção, através da realização de curvas cinéticas pelos modelos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem e pelas isotermas de equilíbrio de Langmuir e Freundlich, respectivamente.

---

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O respectivo trabalho tem por objetivo principal realizar o estudo da formação de complexo na superfície dos adsorventes durante o processo de adsorção do íon Ni (II) e montar e monitorar reatores verticais de coluna de fluxo ascendente com leito fixo contendo dois tipos de adsorventes (RAB e UASB).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Investigar a capacidade de adsorção do íon Ni (II) pelos dois adsorventes nos reatores verticais de coluna de fluxo ascendente com leito fixo;
  - ✓ Estudar o melhor ajuste dos modelos cinéticos de adsorção dos reatores;
  - ✓ Aplicar os modelos de isoterma de equilíbrio usados no processo de tratamento de efluentes: Freundlich e Langmuir.
-

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 METAIS PESADOS E O MEIO AMBIENTE

Conforme o relatório técnico apresentado por Duffus (2004), para União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), é ampla a definição para conceituar e definir o termo “metal pesado”, podendo ser referendado como “contaminantes”, “metal traço”, “elementos potencialmente tóxicos”, “elemento traço” e “metal tóxico”, porém cada metal deve ser estudado separadamente de acordo com suas características químicas, biológicas e propriedades toxicológicas.

A definição mais utilizada de metal pesado é a que o relaciona ao grupo de elementos químicos encontrados na tabela periódica, o chamado grupo de transição, que se localiza entre as famílias três e doze da tabela periódica. Porém, encontram-se outros elementos inorgânicos na tabela periódica cujas formas iônicas possuem densidade superior a  $5 \text{ g.cm}^{-3}$ , ou número atômico maior que 20 e/ou massa atômica superior a 55 (DUFFUS, 2004; VON SPERLING, 2005). Contudo, essa definição depende do autor, pois além desses parâmetros podem ser usados outros, como o grau de toxicidade do metal e as propriedades químicas.

Os metais pesados estão presentes no meio ambiente, criando uma longa e antiga intimidade com a história da humanidade. Por isso, esses elementos fazem parte da vida humana de várias formas, desde o metabolismo celular até sua presença na crosta terrestre (MARTINS, 2004). No processo natural, os metais estão presentes no meio ambiente devido ao intemperismo das rochas, lixiviação de solos e da atividade vulcânica. Os metais presentes em minerais e rochas são geralmente formas inofensivas e tornam-se potencialmente tóxicos quando se dissolvem em água ou há contato com rochas ou solos contendo o mesmo (AGUIAR *et al.*, 2002). O grande problema surge quando os metais pesados são lançados nos ambientes aquáticos de várias maneiras, como fontes antropogênicas, fertilizantes e pesticidas, e as emissões das indústrias de fundição e mineração, tornando-se uma ameaça à saúde pública e preocupação ambiental para os pesquisadores e órgãos governamentais.

Quanto à sua classificação, os metais podem ser considerados essenciais, como o cálcio (Ca), magnésio (Mg), potássio (K) e sódio (Na) os quais são fundamentais para o equilíbrio do corpo. O cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), selênio (Se) e zinco (Zn) são necessários em pequenas quantidades para catalisar reações enzimáticas no organismo dos seres vivos e indispensáveis para o

---

desenvolvimento de plantas, por isso, chamados de micronutrientes, embora em maiores concentrações sejam tóxicos (CAVALCANTI, 2009; GONÇALVES *et al.*, 2009; GERALDO; SANTOS; VIRGA, 2007). Os metais benéficos cobalto (Co), níquel (Ni) e vanádio (V), que colaboram com o desenvolvimento das plantas, mas sua falta não é considerada um fator limitante (PICARDO *et al.*, 2009). Por outro lado, os metais considerados não essenciais ou tóxicos em ordem decrescente de toxicidade: o cádmio (Cd), chumbo (Pb) e o mercúrio (Hg) são os mais prejudiciais ao homem causando problemas cancerígenos e mutagênicos devido à poluição do meio ambiente (VOLESKY, 2001).

Segundo Pietrobelli (2007), os principais metais pesados que têm recebido atenção devido a sua acumulação nos solos, plantas, rios e nas águas subterrâneas são o cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni) e o zinco (Zn). No caso desses metais afetarem aquíferos e águas superficiais, podem ocorrer o comprometimento do uso desses recursos como fonte de água para o consumo humano (HUAMÁN PINO, 2005).

No Brasil a contaminação dos recursos hídricos naturais tem sido causada em função da atividade industrial moderna. Diante do indevido descarte de metais no ambiente, vários órgãos de controle ambiental estabeleceram padrões rigorosos para identificar os limites máximos em água desses metais. Na Tabela 1, são apresentados dados comparativos de alguns metais e seus limites máximos aceitáveis em efluentes, pela resolução 430 da CONAMA, pela EPA e pela portaria 1499 da FUNASA e segundo a portaria 518 do Ministério da Saúde.

Assim como ocorre com os recursos hídricos, a contaminação dos solos por metais pode ocorrer por consequência de atividades antrópicas (SILVA *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2005), geralmente originada dos ramos industriais, podendo ser causada pela fumaça da incineração, indústria de cosméticos, sucata automobilística, mineradoras e siderúrgicas (NOHYNEK *et al.*, 2010; SABBAS *et al.*, 2003; ZHANG *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2005). Além das emissões de metais pesados para o ambiente por fontes antrópicas, há também as causas naturais como, erosões rochosas e atividade vulcânica que estão associadas à liberação de metais para a atmosfera, os quais são depositados nos solos e água através dos ventos (RIBEIRO, 2013).

Porém, o comportamento dos metais pesados e suas diversas formas químicas sejam solúvel, móvel ou retida nos solos, é a princípio, ditado por parâmetros físicos, químicos e mineralógicos (EPA, 2007).

---

Tabela 1 - Dados comparativos de metais pesados em efluentes.

<b>Elementos Químicos</b>	<b>Limite do CONAMA</b>	<b>Limite do EPA</b>	<b>Limite da FUNASA</b>	<b>Limite do Ministério da Saúde</b>
<b>Arsênio</b>	0,5 mg.L <sup>-1</sup>	-	10 µg.L <sup>-1</sup>	0,01 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Bário</b>	5,0 mg.L <sup>-1</sup>	49 µg.L <sup>-1</sup>	700 µg.L <sup>-1</sup>	0,7 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Cádmio</b>	0,2 mg.L <sup>-1</sup>	0,5 µg.L <sup>-1</sup>	5 µg.L <sup>-1</sup>	0,005 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Cobre</b>	1,0 mg.L <sup>-1</sup>	-	2000 µg.L <sup>-1</sup>	2 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Cromo Hexavalente</b>	0,1 mg.L <sup>-1</sup>	1 µg.L <sup>-1</sup>	50 µg.L <sup>-1</sup>	0,05 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Chumbo</b>	0,5 mg.L <sup>-1</sup>	0 µg.L <sup>-1</sup>	10 µg.L <sup>-1</sup>	0,01 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Mercúrio</b>	0,01 mg.L <sup>-1</sup>	-	1 µg.L <sup>-1</sup>	0,001 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Níquel</b>	2,0 mg.L <sup>-1</sup>	7 µg.L <sup>-1</sup>	-	0,07 mg.L <sup>-1</sup>
<b>Prata</b>	0,1 mg.L <sup>-1</sup>	0,23 µg.L <sup>-1</sup>	-	-
<b>Zinco</b>	5,0 mg.L <sup>-1</sup>	500 µg.L <sup>-1</sup>	5000 µg.L <sup>-1</sup>	5 mg.L <sup>-1</sup>

Fonte: CONAMA, 2011; EPA; FUNASA, 2001 e Ministério da Saúde, 2011.

O solo possui uma grande capacidade de reter os metais pesados, porém, passando do limite permitido, os metais presente no meio penetram nos organismos vivos através da cadeia alimentar, colocando em risco todo o sistema ambiental. Todos os tipos de solos apresentam limites de concentrações de metais, sendo que existe uma grande variedade de valores (ALLOWAY, 2010). As concentrações dos elementos no solo podem ser divididas em duas categorias: As concentrações disponíveis, que dizem respeito à fração da concentração total de um determinado elemento, que é potencialmente disponível para os organismos. E as concentrações totais, que incluem todas as formas dos elementos no solo, por exemplo, compostos ligados à matéria orgânica, compostos orgânicos e inorgânicos e compostos adsorvidos a minerais secundários como argilas (ALLOWAY, 2010). A Tabela 2, fornece as concentrações de elementos químicos existentes em diferentes rochas e na crosta terrestre por mg.kg<sup>-1</sup>.

Com o rápido desenvolvimento das regiões metropolitanas gerando grandes quantidades de todos os tipos de resíduos sólidos, dentre os quais o lodo de esgoto, o qual é visto como provável fonte de nutrientes para as áreas agrícolas. Embora apresente benefícios, como a melhoria da qualidade química, física e biológica do solo, resultando em aumento na

produtividade, o lodo de esgoto apresenta alguns elementos potencialmente prejudiciais ao desenvolvimento das plantas e a saúde humana, como a presença de metais pesados, microrganismos patogênicos e contaminantes orgânicos (NASCIMENTO *et al.*, 2013).

Tabela 2 - Concentrações de elementos químicos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) em diferentes materiais geológicos.

Elementos	Crosta	Rochas Ígneas			Rochas Sedimentares			
		Granito	Basalto	Rochas Ultrabásicas	Arenito	Xisto	Calcário	Carvão
<b>Arsênio</b>	2	3	0,7	0,7	0,5	13	1,5	10
<b>Bário</b>	668	600	330	5	300	550	90	250
<b>Cádmio</b>	0,1	0,1	0,2	0,05	<0,04	<0,25	0,1	1
<b>Cobre</b>	14	12	90	40	2	45	6	20
<b>Cromo</b>	35	10	250	2300	35	100	5	20
<b>Chumbo</b>	17	20	4	0,05	10	22	5	20
<b>Níquel</b>	19	5	130	2000	2	22	5	20
<b>Prata</b>	0,07	0,04	0,1	0,06	0,25	0,07	0,12	0
<b>Zinco</b>	54	50	100	60	20	100	40	50

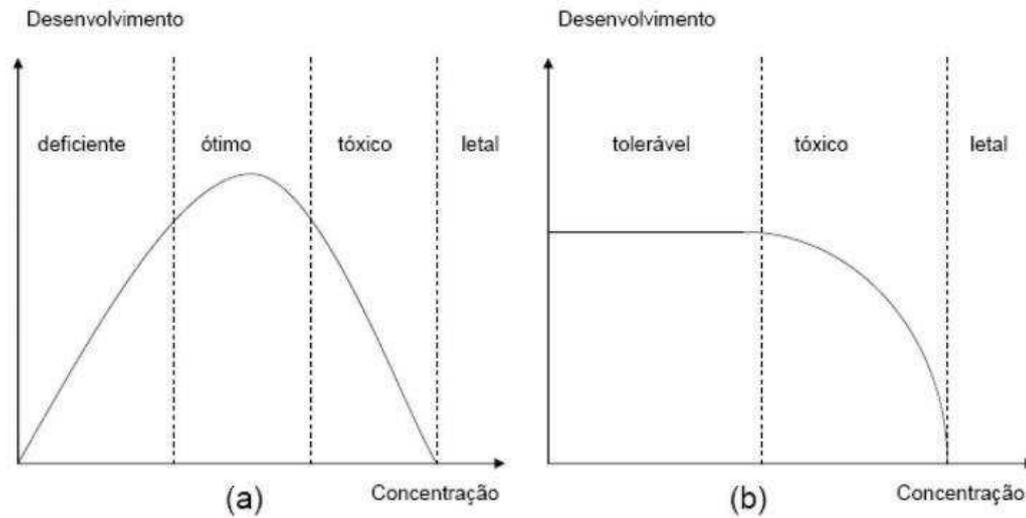
Fonte: Alloway, 2010.

De modo, que se fazem necessários estudos que colaborem com o tratamento de resíduos contaminados com metais pesados, assim como estudos que auxiliem na emissão mínima desses poluentes no ambiente (JIMENEZ *et al.*, 2004).

Os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos, causando: bloqueio de grupos funcionais e substituição de metais essenciais, inibição enzimática, problemas neurológicos e cerebrais, paralisção cerebral, entre outros (ICZ, 2016). Esses problemas surgem devidos os metais apresentarem uma alta capacidade de acumulação nos seres vivos, isso acontece porque os metais apresentam um alto tempo de meia vida, o que faz com que permaneçam ativos no meio ambiente por determinado tempo (FARIAS, 2014). Portanto, os organismos não são capazes de eliminá-los e com isso há um acúmulo crescente desses metais a cada nível trófico (JIMENEZ *et al.*, 2004; LIMA e MERÇON, 2011; MONTEIRO, 2003; ZOCHEE *et al.*, 2010).

A Figura 1 mostra a esquematização da influência da concentração de um metal sobre o desenvolvimento de um organismo vivo.

Figura 1 – Comportamento de metais no organismo: (a) essencial e (b) não essencial.



Fonte: Lima e Merçon, 2011.

Na Figura 1a, inicialmente, o metal essencial ao organismo, tem-se um aumento da concentração, o que origina uma melhoria de deficiência para ótimo. Mas, acima de uma faixa de concentração ótima, o metal passa a exercer uma ação tóxica sobre o desenvolvimento do ser vivo, sendo que há um limite de concentração, superior a essa faixa o metal se torna letal. Na Figura 1b, a uma faixa de tolerância da concentração de metal não essencial para o organismo vivo. Portanto, acima de determinados limites de concentrações este se torna tóxico, vindo a se tornar letal com o aumento do contato com o metal (LIMA e MERÇON, 2011).

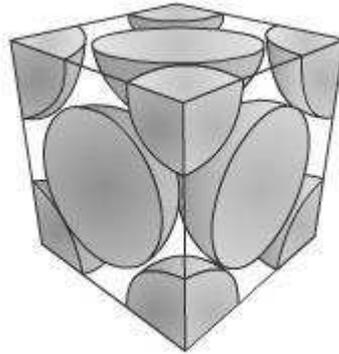
### 3.1.1 Níquel

O níquel foi descoberto em 1751 e seu nome deriva da palavra de origem alemã “*kupfernickel*”, que significa falso cobre. O níquel foi nomeado pelos alemães no século XVII pelo descobrimento do elemento nicolita (FARIAS, 2014). Porém, segundo Silva (2001), antes da era cristã, este metal já era utilizado. Foi reportada a existência de objetos que o possuíam em sua composição, tais como moedas japonesas de 800 a.C. e gregas de 300 a.C., bem com armas.

Estima-se que, na crosta terrestre, o níquel não excede a proporção de 0,01%, sendo o vigésimo quarto elemento mais abundante na Terra (FARIAS, 2014). Na natureza, o níquel pode ser encontrado no solo, em fumaças vulcânicas, no fundo dos oceanos e, até no núcleo da Terra e em meteoritos. Na forma elementar, o níquel possui uma coloração branco-prateada, característica sólida, condutor de eletricidade e calor, dúctel e maleável, porém não pode ser laminado, polido ou forjado facilmente (FIGUEIREDO, 2013; ICZ, 2016).

O níquel é um metal de transição que é representado pelo símbolo *Ni* de número atômico 28, peso atômico de 58,71 unidades de massa atômica, encontrado na tabela periódica no grupo VIII e período IV do bloco D, com densidade de  $8908 \text{ g.cm}^{-3}$  e dureza de quatro além de apresentar uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, como mostra à Figura 2 e resistência à oxidação e à corrosão.

Figura 2 – Estrutura cristalina: cúbica de face centrada.



Fonte: Tabela Periódica, 2016.

De acordo com a sua composição, o níquel pode ser classificado em dois tipos principais: o sulfetado, que são minérios compostos, além do níquel, sulfeto de cobre, cobalto e ferro, assim como alguns metais valiosos, (platina, prata e ouro). E os lateríticos (oxidados) que possuem teores médios de níquel em torno de 1,95%, além da presença de cobalto e magnésio, sendo o minério de níquel mais produzido no Brasil (SILVA, 2008).

O níquel tem a capacidade de formar compostos em vários estados de oxidação, sendo que o mais importante seja o íon Ni (II) (ATSDR, 2005). Nesse estado de oxidação o níquel forma sais bivalentes com ânions que apresentam um estado aquoso como o cátion hexa hidratado de cor verde de seguinte fórmula  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . O Ni (II) forma complexos organometálicos como a carbonila de níquel  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , que é um líquido incolor, volátil e altamente reativo (RIBEIRO, 2013).

O íon Ni é (II) resistente a ações da atmosfera e ácidos é, por isso, que é utilizado na fabricação de aço inoxidável, catalisador em algumas reações de hidrogenação na fabricação

de alimentos como gorduras líquidas, na produção de químicos como sulfato de níquel e cloreto de níquel, e a produção de ligas não ferrosas e na galvanoplastia (CAVALCANTI, 2009; CETESB 2012; DEPA, 2005). As ligas ferrosas com o níquel têm aplicação em material bélico, moedas, transporte (aeronaves) e construção civil (SILVA, 2001). Na galvanoplastia, a niquelagem das peças metálicas com sulfato de níquel garante um acabamento refinado e protetor do metal (FARIAS, 2014).

Segundo a CONANA (2011), o limite máximo de níquel em corpos receptores permitido pela legislação é de  $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e a quantidade média de níquel residual que é descartada na natureza encontra-se de  $33 \times 10^3$  até  $194 \times 10^3$  toneladas por ano.

Segundo a CETESB (2012), o níquel lançado no meio ambiente, por fontes naturais ou por atividades antropogênicas, que circula pelos ecossistemas aquáticos e terrestres, são passíveis de ser transportado biologicamente, via organismos vivos. Uma vez que o níquel pode ser encontrado no solo, na água e no ar, a exposição a este metal pode ocorrer por qualquer uma destas vias. Além disso, dependendo da forma em que o indivíduo entrou em contato com o metal, os danos à saúde poderão ser diferenciados (FARIAS, 2014).

Nos seres humanos, o níquel elementar, na forma metálica e suas ligas podem causar graves problemas, o contato ou consumo em doses elevadas pode levar a efeitos como dor de estômago e alterações sanguíneas e renais. Em casos de contato prolongado podem causar, bronquite crônica, diminuição da função pulmonar e câncer nos pulmões e seios (CETESB, 2012).

A presença de metais pesados no meio ambiente e uma possível exposição ao ser humano não podem ser desprezados. Deve-se ter uma atenção aos limites máximos de cada substância permitida nos ecossistemas, com isso, os problemas causados por esses contaminantes serão mínimos para a saúde da população.

### 3.2 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS DE EFLUENTES

Atualmente o tratamento eficiente de efluentes, tem como objetivo primordial, principalmente para indústrias que contêm metais pesados, minimizar o efeito dessas substâncias sobre o meio ambiente, além de várias pesquisas que têm sido desenvolvidas em busca de novas tecnologias para removê-las (PINO, 2005; SILVA, 2010).

---

Com o aumento da industrialização, as questões ambientais se tornaram um problema prioritário e mais se tratando de metais pesados que sejam considerados como um dos mais sérios problemas que afligem o planeta.

Existem muitos métodos que estão sendo disponíveis atualmente para o tratamento de águas contaminadas por metais pesados, sendo que os métodos mais convencionais para a remoção de metais incluem troca iônica, precipitação química, coagulação/floculação, oxidação ou redução, tratamento eletroquímico, flotação seletiva, filtração por membranas, osmose reversa e adsorção (BORBA, 2006; TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). Esses processos apresentam vantagens e desvantagens, conforme indica a Tabela 3.

A aplicação desses processos é frequentemente restrita por serem métodos de alto investimento ou técnico, principalmente para pequenas e médias indústrias. Além de gerarem lamas tóxicas e ter pouca eficiência.

Mas alguns detalhes que fazem toda a diferença, para que seja selecionada e utilizada, a técnica necessita ser de fácil operação, eficiente, de baixo custo e gerar o mínimo de resíduos secundários possíveis (FIGUEIREDO, 2013).

Todos esses processos têm vantagens e desvantagens, porém o método de adsorção é um dos mais efetivos no tratamento de remoção de metais pesados devido ao seu baixo custo de adsorventes no mercado (BORBA, 2006).

A adsorção constitui um dos métodos mais comumente utilizados pelo fato de ser bastante eficaz na remoção de espécies em soluções líquidas e, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo, pode se tornar um método de baixo custo para o tratamento de efluentes que apresentam poluentes de diferentes origens (CHAVES, 2009).

---

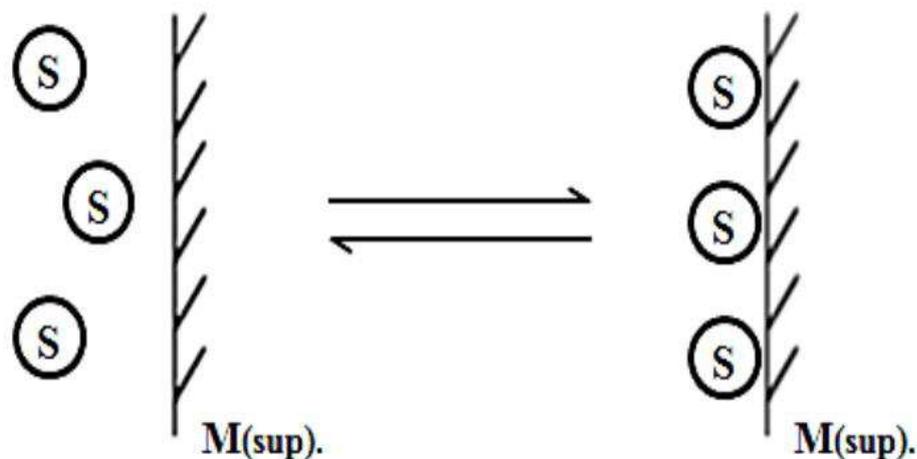
Tabela 3 - Vantagens e Desvantagens das diferentes tecnologias de tratamento para a adsorção de metais pesados.

Métodos	Vantagem	Desvantagens	Referências
Troca Iônica	Alta capacidade de regeneração	Alto custo de capital inicial e manutenção e não pode ser aplicada em larga escala e manutenção	RUBIO et al., 2002
Precipitação Química	Processos simples;	Grande volume de lodo formado; Disposição de resíduo gerado; Ineficiente para concentrações menores que 100 mg/L; Monitoramento das condições reacionais (temperatura e pH)	RUBIO et al., 2002;
	Altas vazões de efluentes;		AHLUWALLA e GOYAL, 2007;
	Aplicáveis para altas concentrações de íons metálicos		AKSU e ISOGLU, 2005
Coagulação/Floculação	Aplicável para larga escala	Alto custo dos reagentes empregados e produção de lodos	MAHAMOOD, 2013
Oxidação ou Redução		Necessidade de utilização de agentes químicos como: Ozônio, Cloro, Dióxido de Cloro e Peróxido de Hidrogênio.	ZOUBOLIS et al., 2008
Flotação Seletiva	Remoção de Partículas pequenas	Alto custo de capital inicial e manutenção	CASARIN, 2014
Tratamento Eletroquímico	Aplicável para o tratamento de resíduos muito tóxicos; Recuperação dos íons Metálicos	Alto custo de capital inicial, manutenção e operação; Necessita de contínuo fornecimento de energia elétrica; Aplicabilidade somente para altas concentrações do metal; Sofre a interferência de certos compostos quando presentes	QIN et al., 2002 ZOUBOLIS et al., 2004
	Baixa geração de resíduos sólidos; Geração de efluentes com níveis satisfatórios de espécies metálicas; Recuperação dos íons; Baixo consumo de produtos químicos; Requisito de espaço pequeno	Não é adequado para efluentes com concentrações elevadas de íons metálicos; Taxas de fluxo limitados. Válido em temperatura ambiente; Em temperatura elevada deterioração da membrana; Custo de capital inicial elevado; Alto custo de manutenção	MADAENI e MANSOURPANAH, 2003; KADIRVELU e GOEL, 2007;

### 3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é o processo que acumula uma substância de uma solução em uma determinada interface, sem que haja a formação de uma estrutura tridimensional. Del Rio (2004) e Pino (2005) acrescentaram que este acúmulo ocorre devido à interação físico-química entre os íons metálicos e a superfície. Esse método é acontece por transferência de massa, na qual um constituinte na fase líquida é transferido para a fase sólida (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). A adsorção é um método alternativo de tratamento utilizado para a remoção de metais de efluentes industriais. Nesse fenômeno, o adsorvente é o material sobre o qual ocorre a adsorção, e de adsorvato a substância adsorvida (PORPINO, 2009). A Figura 3 mostra a representação do processo de adsorção (CHAVES, 2009).

Figura 3 – Representação do processo de adsorção, sendo que o S representa o adsorvato e  $M_{(sup)}$  é o adsorvente.



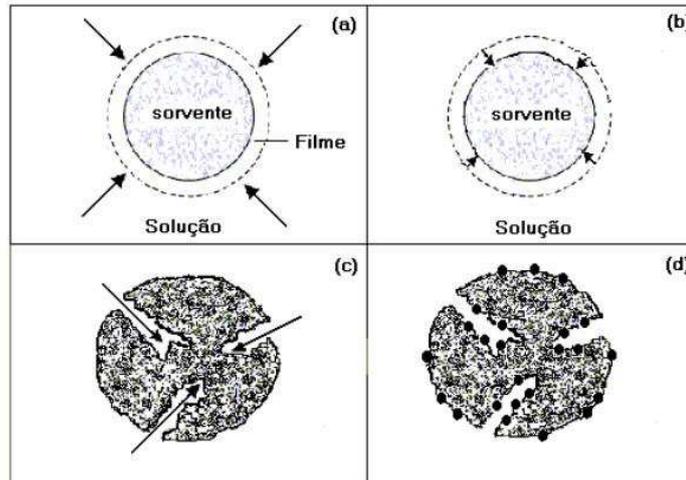
Fonte: Chaves, 2009.

O Processo de adsorção de um sistema sólido-líquido que pode ser descrito por quatro etapas, de acordo com a Figura 4 (AKSU e ISOGLU, 2005; KALAVANTHY *et al.*, 2005; MONTANHER *et al.*, 2007; XIANGLIANG *et al.*, 2005):

- i. Transporte do adsorvato da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente;
- ii. Transporte do adsorvato através do filme até a superfície das partículas do adsorvente;
- iii. Transferência do adsorvato da superfície para o interior das partículas do adsorvente, por meio da difusão dos poros;

- iv. Retenção dos íons nos sítios ativos do material adsorvente, por meio do processo de adsorção.

Figura 4 – Etapas do processo de adsorção.



Fonte: Montanher *et al.*, 2007.

De acordo com Tchobanoglous *et al.* (2003), existem forças de adsorção envolvida na atração entre as moléculas a serem adsorvidas e o adsorvente, como as forças de Coulomb, íon-dipolo, interações dipolo-dipolo, forças de Van der Waals e Pontes de Hidrogênio.

Duas importantes características dos adsorventes sólidos são: sua grande área superficial em relação ao seu volume e sua afinidade preferencial para certos constituintes na fase líquida (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). Contudo, para que o processo de adsorção seja eficiente, alguns critérios devem ser obedecidos na escolha de um adsorvente, pois este deve apresentar alta seletividade, alta capacidade, longa vida, baixo custo e estar disponível em grandes quantidades (IMMICH, 2006).

Desta forma, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas para se encontrar adsorventes alternativos de baixo custo. Os possíveis materiais adsorventes que vêm sendo pesquisados incluem os materiais naturais e rejeitos e subprodutos industriais (AHMARUZZAMAN, 2011; GEYIKÇI *et al.*, 2012).

### 3.4 MATERIAIS ADSORVENTES

Os adsorventes foram descobertos no século XVIII, quando se observaram gases sendo adsorvidos em carbono ativado e desde então o emprego da adsorção tem sido de fundamental importância industrial (ORTIZ, 2000).

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura cristalina, onde acontece no interior da superfície dos poros uma combinação seletiva entre o sólido e o líquido.

Os sólidos adsorventes devem apresentar características químicas, físicas e superfícies relevantes, resistência mecânica e ainda oferecer pequena perda de carga quando utilizadas (FALCO, 2014). Em geral os adsorventes são materiais que possuem alto valor de porosidade e com a maior parte de sua área superficial localizada em seu interior. Dessa forma o processo de adsorção consiste na sequência de operações de transferência de massa através das quais o soluto é transportado no interior do adsorvente em que está sendo adsorvido (BARROS, 2014).

Diversos materiais têm sido desenvolvidos e estudados visando à remoção de metais pesados de efluentes de diversas naturezas (FALCO, 2014).

Segundo Silva (2010), a uma variedade de material sólido que pode ser usado como adsorvente: os adsorventes não específicos como o carvão ativado, óxidos metálicos e resinas trocadoras de íons; e os adsorventes específicos que estão sendo introduzidos em técnicas de remoção promissoras. Os adsorventes específicos consistem de ligantes, agentes trocadores de íons que interagem com os metais especificamente, e uma matriz de suporte que pode ser um material inorgânico, como sílica ou vidro e polímeros. Entre os substratos de origem biológica que podem ser usados como adsorventes, pode-se citar o lodo de esgoto sanitário constituído por microrganismos e de compostos químicos inorgânicos e orgânicos (ARICA *et al.*, 2002; BARROS *et al.*, 2004).

Sobre os adsorventes não específicos, o método mais utilizado é o carvão ativado, porém o seu alto custo restringe o seu uso em países em desenvolvimento, com pequenas fábricas, muitas vezes incapazes de suportar os métodos caros de tratamento de água residuais (HSU, 2009).

Diante disto, materiais que exigem pouco processamento, abundantes na natureza ou ainda rejeitos ou subprodutos de atividades industriais ou agrícolas tem sido alternativas nas últimas décadas como adsorventes (FALCO, 2014).

### 3.5 FATORES QUE AFETAM O PROCESSO DE ADSORÇÃO

Segundo Xiao (2005) e Volesky (1990), o processo de adsorção é uma ferramenta atrativa no tratamento de matrizes aquosas contendo metais pesados. Apesar da sua aplicação

---

contínua e crescente em diversos tipos de materiais adsorventes para a remoção de contaminantes em solução aquosa, alguns fatores do processo devem ser observados e otimizados para que possam ser atingidas as melhores condições no tratamento, tais como:

- a) pH da solução;
- b) Quantidade de adsorvente;
- c) Natureza do adsorvato;
- d) Temperatura do sistema;
- e) Tempo de contato.

### 3.5.1 pH da solução

O pH da solução onde ocorre a reação é um dos fatores mais importantes que influenciam os processos de adsorção. Ele tem influência sobre a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização do material presente na solução. A influência do pH na adsorção de metais é um aspecto frequentemente apresentado em estudos (BHATTACHARYA *et al.*, 2006; BHATTACHARYA; GUPTA, 2008; HANNACHI *et al.*, 2010; NADAROGLU *et al.*, 2010; SANTONA *et al.*, 2006; SMICIKLAS *et al.*, 2014; SMILJANIC *et al.*, 2010; ZHOU; HAYNES, 2011).

O efeito do pH pode ser explicado considerando as cargas da superfície do material adsorvente e a concentração de íons hidrogênio presente na solução. Em pH baixo, há forte concorrência, entre os íons metálicos e a grande quantidade de hidrogênio livre pelos sítios de adsorção na superfície do adsorvente, com isso, acontece uma diminuição na eficiência da adsorção. Já com o aumento do pH, a repulsão eletrostática diminui, devido à redução das cargas positivas nos sítios de adsorção, aumentando a adsorção dos metais. Porém em pH de valores muito altos, os íons  $\text{OH}^-$  passam a competir com os metais pelos sítios ativos nas superfícies dos adsorventes (BHATTACHARYA *et al.*, 2006; BHATTACHARYA; GUPTA, 2008; HANNACHI *et al.*, 2010).

### 3.5.2 Quantidade de Adsorvente

O aumento da massa do adsorvente é devido uma maior quantidade adsorvida de íons metálicos na superfície do mesmo, em função do aumento do número de sítios ativos disponíveis (MONTANHR, 2009). Segundo Casarin (2014), em alguns casos nem todos os

---

sítios são efetivamente utilizados para o processo de adsorção, visto que, a quantidade de íons pode ser menor que a presença de sítios ativos disponíveis. Porém, além desse fator, com quantidades muito elevadas de material adsorvente em um meio ocorre a formação de agregados, os quais diminuem a área superficial do adsorvente e diminuem o número de sítios ativos (CASARIN; RECH, 2014).

### 3.5.3 Natureza do Adsorvente

A estrutura molecular do adsorvente é particularmente importante na coordenação do grau de adsorção (MEZZARI, 2002), pois a adsorção é resultado de interações eletrostáticas e também formações de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais. Portanto, a identificação desses grupos funcionais, por meio de técnicas como a espectroscopia do infravermelho, é um parâmetro importante para determinar os mecanismos responsáveis pela ligação dos metais na estrutura destes materiais, já que esses são considerados sítios adsorptivos responsáveis pelo processo de adsorção (NGAH *et al.*, 2008).

Segundo Naja *et al.* (2010), o papel que qualquer grupo funcional desempenha na ligação com o metal, depende de fatores tais como o número de sítios disponíveis na biomassa e a interação entre o metal e o adsorvente, além da sua acessibilidade e estado químico do elemento em estudo.

### 3.5.4 Temperatura do Sistema

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

### 3.5.5 Tempo de Contato

Durante o processo de adsorção, a concentração do adsorvato remanescente na solução decresce com o tempo até atingir um valor constante além do qual não ocorre mais a remoção do mesmo e, portanto, diz-se que a quantidade adsorvida está em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está sendo dissolvida (MONTEIRO, 2009). Segundo Özacar (2003), o tempo,

---

ele denominou de tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do material nas condições operacionais determinadas.

O processo de adsorção ocorre após uma sucessão de etapas que acontecem em diferentes velocidades, sendo que em sistemas em batelada, a agitação torna o processo de transferência dos íons metálicos à fase aquosa para o filme que envolve a partícula do material adsorvente insignificante para a velocidade do processo e assim, a difusão externa, a difusão intra particular e a adsorção dos íons nos sítios ativos podem ser consideradas as principais etapas responsáveis pela velocidade do processo de adsorção (MONTANHER, 2007).

### 3.6 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um determinado processo de separação (MAGDALENA, 2010). Porém, para essa seleção natural do adsorvente, segundo Crini e Badot (2008), não só é necessária a informação da quantidade de material que pode ser adsorvida, que é obtida através das isotermas de adsorção, mas também a velocidade em que as reações acontecem que por sua vez, controla o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido.

Os estudos cinéticos de adsorção, além de serem decididamente importantes para elucidação da interação adsorvente-adsorvato, através da determinação de parâmetros, também estabelecem os tempos de equilíbrio reacional. Esses tempos são necessários para os estudos de adsorção em equilíbrio, e para o perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente possível, com economia de tempo e de custos (CHAVES, 2009).

Segundo Önal (2006), muitos modelos são utilizados para se examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como: reações químicas, difusão e transferência de massa. Dentre os modelos cinéticos mais comumente utilizado na literatura para explicar o processo de adsorção na interface sólido-líquido em relação ao tempo sob condições de equilíbrio não estabelecidas, destacam-se o modelo de pseudo primeira ordem e o pseudo segunda ordem (CARONI *et al.*, 2009).

#### 3.6.1 Modelo de Pseudo Primeira Ordem

A equação cinética de Lagergren foi a primeira a ser formulada para descrever a adsorção em sistemas sólido-líquido baseada na capacidade do sólido (HO e MCKAY, 2004).

---

Sendo desenvolvidos para correlacionar os dados experimentais cinéticos, quando a adsorção ocorre devido a uma força motriz gerada a partir de uma diferença de concentrações.

O modelo de Lagergren considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (AKSU, 2004).

Para obter a taxa de adsorção utiliza a Equação 1 (CHIOU e LI, 2003):

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \times (q_1 - q_t) \quad (1)$$

Onde  $k_1$  é o coeficiente cinético de pseudo primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $q_1$  é o valor teórico para a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_t$  é a densidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) que são obtidos através do modelo de pseudo primeira ordem.

Integrando-se a Equação 1, e aplicando as condições de contorno de  $t = 0$  a  $t = t$  e  $q_t = 0$  a  $q_t = q_t$  e realizando-se um rearranjo para se obter a forma linear, tem-se a Equação 2 (ÖZACAR e SENGIL, 2005).

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - \left( \frac{k_1}{2,303} \right) t \quad (2)$$

No qual,  $q_e$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente, e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade da pseudo primeira ordem.

A constante  $k_1$  pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico  $\log_{10} (q_e - q)$  versus o  $t$  (tempo).

### 3.6.2 Modelo de Pseudo Segunda Ordem

O modelo de pseudo segunda ordem foi desenvolvido por Ho e colaboradores, e assim como o modelo anterior, envolve o mecanismo de difusão interna, levando em consideração o fato de que a adsorção ocorre por natureza química, sobre toda a faixa de tempo da adsorção onde a velocidade da reação é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (CHIOU e LI, 2002; SKODRAS *et al.*, 2008).

Numa forma geral, segundo Ferraz (2007), as reações são influenciadas pela taxa da reação que é proporcional aos números de sítios de ligação da superfície de adsorvente.

A equação de pseudo segunda ordem pode ser expressa pela seguinte Equação 3 (NGAH; GHANI; KAMARI, 2005):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Em que  $k_2$  é a constante de velocidade de segunda ordem ( $\text{g} \text{ (mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ ),  $q_e$  é o valor teórico para a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $q_t$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , que é obtido através do modelo de segunda ordem.

Integrando a Equação 3 e utilizando as mesmas condições usadas para o modelo de primeira ordem, tem-se a forma linear a Equação 4 (KALAVATHY *et al.*, 2005):

$$\frac{t}{q_t} = \left( \frac{1}{k_2 \times q_e^2} \right) + \left( \frac{1}{q_e} \right) t \quad (4)$$

Onde,  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem ( $\text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

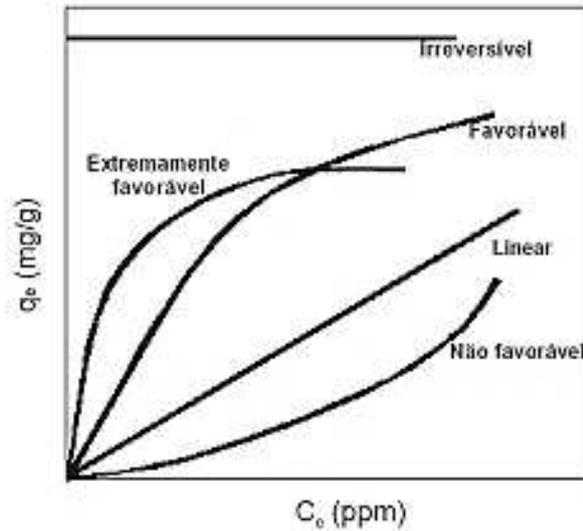
A representação gráfica segundo Ferraz (2007), de  $t/q_t$  versus o  $t$ , permite determinar simultaneamente a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ), e a constante de reação de pseudo segunda ordem ( $k_2$ ), sem necessidade prévia de conhecimento de nenhum dos parâmetros.

### 3.7 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Para avaliar quantitativamente o processo de adsorção são utilizados modelos isotérmicos, os quais expressam a relação entre a quantidade do metal que é adsorvido por unidade de massa do adsorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (VOLESKY, 2004).

Segundo Carmo (2013), obtém-se a concentração de equilíbrio em solução o  $C_e$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e a quantidade de material adsorvido  $q$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) de várias formas como pode ser observados a partir da Figura 5 fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção (PINO, 2005).

Figura 5 – Formas comuns de isotermas de adsorção.



Fonte: Pino, 2005.

A forma côncava é considerada desfavorável porque para grandes concentrações de íons na solução há uma menor quantidade de íons no material adsorvente. As formas convexas são consideradas favoráveis, indicando que a capacidade de adsorção aumenta com a concentração. A forma linear demonstra que o aumento de íons no material adsorvente é proporcional ao aumento da concentração de íons na solução. O caso limite de uma isoterma favorável é o caso da isoterma irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da concentração do adsorvente (SANHUEZA, 2013).

As isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem as relações entre a quantidade de determinado elemento químico adsorvido e sua quantidade remanescente na solução líquida em equilíbrio (DIAS *et al.*, 2001). A concentração de adsorvato no adsorvente é obtida utilizando-se a Equação 5, este valor é utilizado para o desenvolvimento das isotermas de adsorção (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003). Para determinar a concentração do metal no decorrer do processo, utiliza a Equação 6, que é a eficiência de adsorção.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times v}{m} \quad (5)$$

$$\%E = \frac{(C_o - C_e) \times 100}{C_o} \quad (6)$$

Em que,  $q_e$  é quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $C_o$  a concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), o  $C_e$  é a concentração final do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), o  $v$  é o volume da amostra (L),  $m$  é a massa do adsorvente (g) e ( $\%E$ ) é a eficiência de remoção por porcentagem.

Segundo Tarley (2003), os modelos mais conhecidos e utilizados particularmente para a adsorção em fase líquida são os modelos de monocamadas de Langmuir e multicamadas de Freundlich, brevemente comparados na Tabela 4.

Tabela 4 – Modelos de Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

Isotermas	Vantagens	Desvantagens
<b>Langmuir, 1918</b>	Parâmetros Interpretáveis	Aplicável só para adsorção monocamada
<b>Freundlich, 1907</b>	Aplicável para uma adsorção não ideal e em superfícies heterogêneas	Não estruturada para monocamada

Fonte: Volesky, 2003.

### 3.7.1 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir, Equação 7, foi o primeiro modelo importante que interpretou o processo de adsorção e se aplica extensamente em vários estudos de forma que permite uma melhor compreensão dos fenômenos cinéticos, sendo sua forma linearizada apresentada na Equação 8 (BONIOLO, 2008; SUÁREZ, 2012).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (8)$$

Em que,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do metal ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a quantidade de metal adsorvido ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $q_m$  a constante da capacidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante da energia de adsorção ( $\text{L.g}^{-1}$ ).

O modelo de Langmuir consideram-se as seguintes três hipóteses (ATKINS, DE PAULA, 2009):

- i. A adsorção não ocorre além de uma monocamada;
- ii. Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros, e a superfície é uniforme, ou seja, a superfície é plana em escala microscópica;

- iii. A capacidade de uma molécula ser adsorvida em certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

### 3.7.2 Isoterma de Freundlich

No ano de 1906 Freundlich apresentou o primeiro modelo de isoterma de adsorção que se tem conhecimento (HO *et al.*, 2002). A isoterma de Freundlich é uma equação que foi desenvolvida com base empírica se tornando muito utilizada porque descreve com muita precisão os dados de ensaios de adsorção em sistemas aquosos, além de descrever o equilíbrio em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas (MOHANA e PITTMAN, 2006).

O modelo matemático de Freundlich leva em conta a heterogeneidade da superfície, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato conforme a Equação 9 (ZOLA, 2007).

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

Em que,  $q_e$  é a quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $K_f$  é o fator de capacidade de Freundlich ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$ ), o  $C_e$  a concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) e  $(1/n)$  parâmetro de intensidade de Freundlich.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich podem ser determinados utilizando-se a Equação 10, que é a forma linearizada da Equação 9.

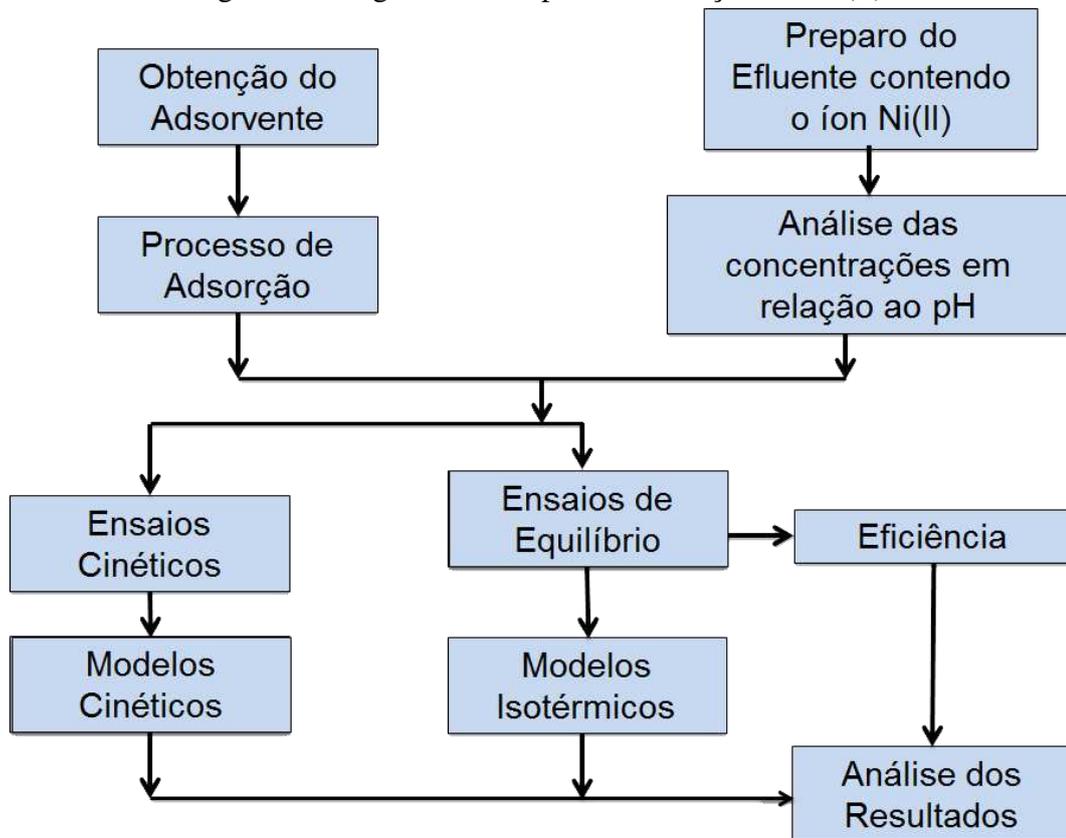
$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Construindo-o gráfico  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ ,  $\log K_f$  será o intercepto da reta no eixo y e  $(1/n)$ , sua inclinação (TCHOBANOGLIOUS *et al.*, 2003).

## 4 METODOLOGIA

O projeto foi realizado nas dependências do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido (CDSA), da Universidade Federal de Campina Grande, mais precisamente no laboratório de Química Analítica, localizado na Central de Laboratórios I, em Sumé – PB, seguindo as etapas do diagrama apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama de Etapas da Adsorção do Ni (II).



Fonte: Próprio do Autor, 2016.

### 4.1 PREPARO DOS ADSORVENTES

Para realização dos experimentos foram utilizados dois tipos de adsorventes, obtidos de reator anaeróbio de batelada (RAB), e o lodo de esgoto sanitário, proveniente do reator (UASB).

O lodo de esgoto doméstico foi originário do reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) e o lodo RAB (Reator Anaeróbio de Batelada) da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário - EXTRABES da cidade de Campina Grande. Seu

processo de secagem durou quinze dias por meio natural, posteriormente, foi triturado em almofariz e pistilo e sua granulometria foi determinada em peneira de 100 mesh.

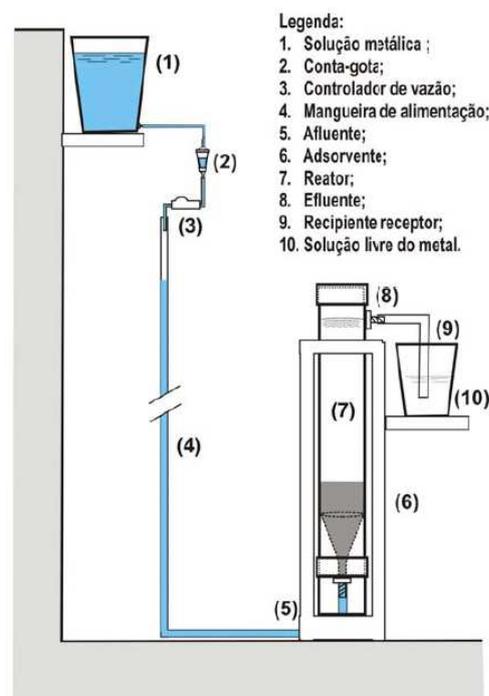
#### 4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE NÍQUEL

A solução contendo o níquel foi preparada a partir do cloreto de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), no Laboratório de Química Analítica, com o intuito de reproduzir efluentes sintéticos de íon níquel (II) na concentração de  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### 4.3 REATOR DE FLUXO ASCENDENTE COM LEITO FIXO E DE SEÇÃO CIRCULAR

Os reatores foram instalados e monitorados durante um período de 100 dias. Sendo três reatores no total, um contendo o lodo RAB e o outro o lodo UASB, o outro reator restante foi reservado como prova em branco do sistema experimental, utilizando água destilada como solução de alimentação. O sistema experimental foi formado por reatores de fluxo ascendente contínuo com leito fixo e de seção circular, que foi construído com tubos de PVC com diâmetro interno de 0,1 m e altura média de 0,45 m como disposto na Figura 7, cujo volume médio dos reatores foi de 3,5 litros.

Figura 7 – Esquema representativo do sistema experimental.



Fonte: BARROS, *et al.*, 2005.

A concentração da solução metálica que foi utilizada na alimentação dos reatores foi de  $50 \text{ mg Ni.L}^{-1}$ , cuja vazão média diária de alimentação foi de  $500 \text{ mL.dia}^{-1}$  e para controlá-la utilizou-se dispositivos médico-hospitalar (equipo-soro), o volume médio total fornecido para cada reator durante o período de operação do sistema experimental foi de 30 L, e as coletas das amostras dos efluentes foi realizada duas vezes por semana, as quais foram filtradas e preservadas em ácido nítrico PA ( $\text{HNO}_3$ ), para a posterior análise da concentração dos metais pela técnica de espectroscopia de absorção atômica.

#### 4.4 ENSAIOS DOS MODELOS CINÉTICOS E DAS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

Para avaliação do efeito das concentrações iniciais do íon Ni (II) foram realizados testes com base nas condições dos testes de adsorção referentes ao pH da solução metálica e da massa do adsorvente, assim como o tempo de contato.

A quantidade adsorvida do metal foi determinada empregando-se a Equação 5 e a porcentagem de remoção do metal foi calculada pela Equação 6 partir dos resultados obtidos para a concentração no equilíbrio. Os modelos matemáticos usados para descrever os processos de adsorção foram o de Langmuir e Freundlich.

As isotermas do modelo de Langmuir foram obtidas por meio da Equação 8 representadas no gráfico linear  $C_{eq}/Q_{eq}$  em função de  $C_{eq}$ . A partir desse gráfico foi possível obter os valores de  $K_L$ .

Para verificar o modelo de isoterma de Freundlich utilizou-se a Equação 10. Por meio dessa equação foi possível determinar nos gráficos lineares de  $\ln Q_{eq}$  em função de  $\ln C_{eq}$ , determinando-se a constante  $K_f$  e o fator de heterogeneidade ( $1/n$ ).

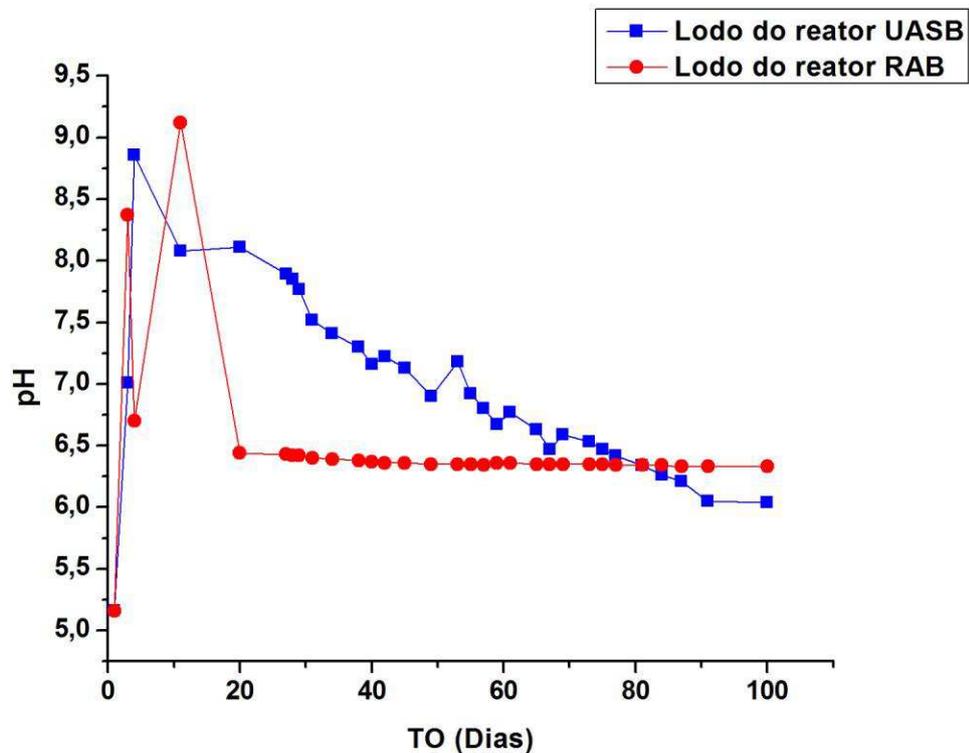
Os resultados foram analisados e tratados pelos modelos de cinética de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem conforme as Equações 2 e 4. Para cada experimento foram calculados os valores de concentrações, obtendo-se a quantidade de remoção. Para determinação das concentrações finais das soluções foi utilizando o método espectrofotométrico, que foram comparados com os modelos cinéticos existentes na literatura.

---

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pH é um parâmetro que influencia significativamente o processo de adsorção, haja vista que pode alterar a carga da superfície do adsorvente, o grau de ionização e seletividade dos íons metálicos (SANTOS *et al.*, 2011). Uma vez em pH ácido, os sítios ativos do adsorvente encontram-se protonados, gerando uma competição com os íons metálicos, o que contribui com a inibição da adsorção. Já em valores de pH próximos da neutralidade, o número de sítios ativos livres desprotonados aumenta, aumentando a capacidade de adsorção do íon metálico (VILAR, 2006).

Figura 8 – Variação do pH em função do tempo para os adsorventes dos lodos UASB e RAB.



Fonte: Próprio do Autor, 2016.

Na Figura 8 são apresentadas as variações do pH em função do tempo de retenção para os sistemas Ni (II) - UASB e Ni (II) - RAB. Para o primeiro sistema foi observada uma variação de 5,16 a 8,86, e para o segundo sistema foi observada uma variação de 5,16 a 9,12.

De acordo com a Figura 8, observa-se que o pH do efluente aumentou logo nos primeiros dias de operação para ambos os adsorventes, o que evidencia a existência de uma quantidade elevada de sítios ativos livres, nesse período. A posterior redução do pH do meio

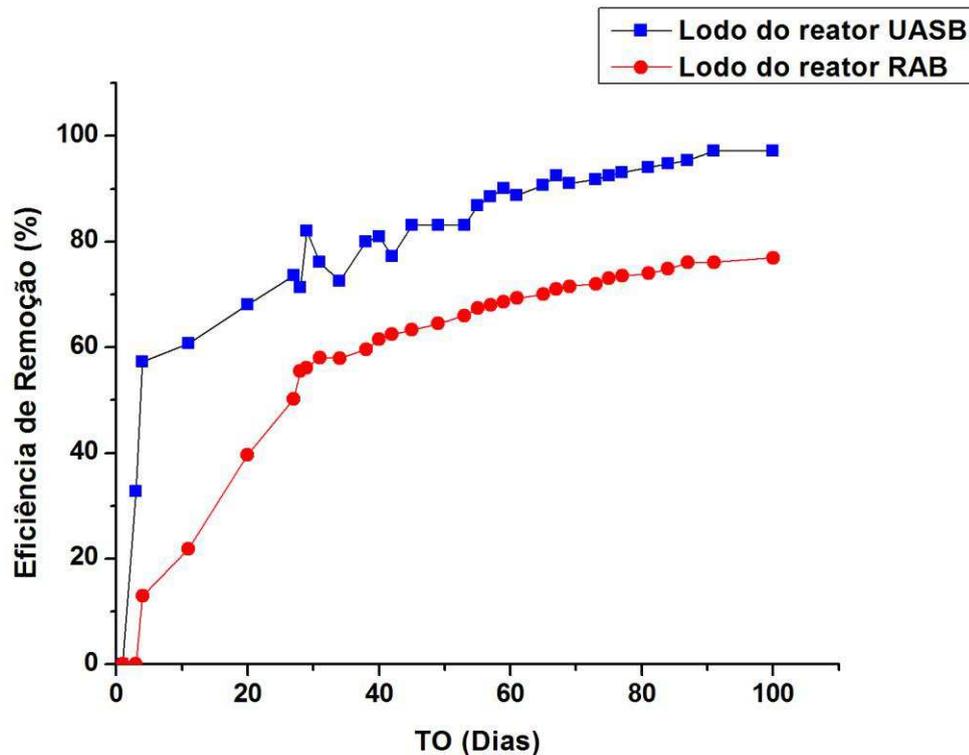
demonstra que os sítios ativos presentes na superfície dos adsorventes foram ocupados pelos íons metálicos do níquel.

Neste estudo, o pH afetou significativamente o processo de adsorção. Em pH 6,04 foi obtida a maior eficiência de remoção de metal pelo lodo UASB, que foi de 97,22 %, e a medida que aquele valor foi aumentando, a eficiência de adsorção diminuiu concomitantemente. Já para a adsorção do íon Ni (II) por meio do lodo RAB, a maior eficiência de adsorção de 76,91 % foi obtida em pH 6,33, apresentando o mesmo comportamento da anterior.

Tavares *et al.* (2015) ao estudarem a adsorção do chumbo pela *Moringa oleifera*, constatou que com o aumento do valor do pH de 3 a 6, obtinha-se uma remoção de metal superior a 98 % e com o aumento do pH a partir de 7 até 12, havia uma redução do percentual de remoção, que ia de 96,45% até 89,14 %. Boas *et al.* (2012) também constataram que o valor de pH 6,0 foi o que melhor favoreceu a adsorção de cobre por meio do endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratada.

A variação da eficiência de remoção do íon Ni (II) pelos adsorventes UASB e RAB em relação ao tempo de operação do reator é ilustrada na Figura 9.

Figura 9 – Eficiência de remoção do íon Ni (II) em função do tempo de detenção.



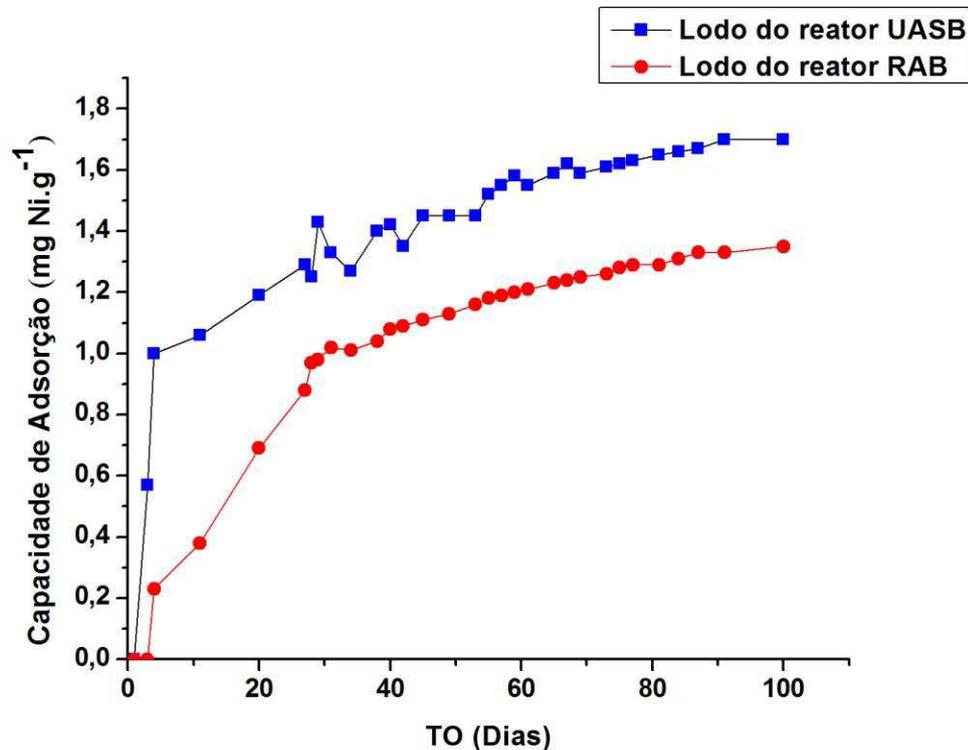
Fonte: Próprio do Autor, 2016.

Analisando as variações de eficiência de remoção do lodo UASB, que apresentou valores de 0,09 % a 97,22 %, e do lodo RAB que variou de 0,09 % a 76,91 %, pode-se concluir que o lodo UASB apresentou uma maior eficiência de remoção de 97,22 %.

Ortiz (2000) obteve uma remoção máxima de 61,70 % do íon Ni (II) utilizando magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como material adsorvedor. Barros (2005) utilizando o lodo de esgoto sanitário como adsorvente, obteve uma remoção de 97,18 % do íon Ni (II), tendo encontrados valores próximos da adsorção nesse trabalho.

A Figura 10 apresenta a capacidade de adsorção ( $q$ ) em relação ao íon Ni (II) para os adsorventes UASB e RAB durante o tempo de operação do reator.

Figura 10 – Variação da capacidade de adsorção em função do tempo.



Fonte: Próprio do Autor, 2016.

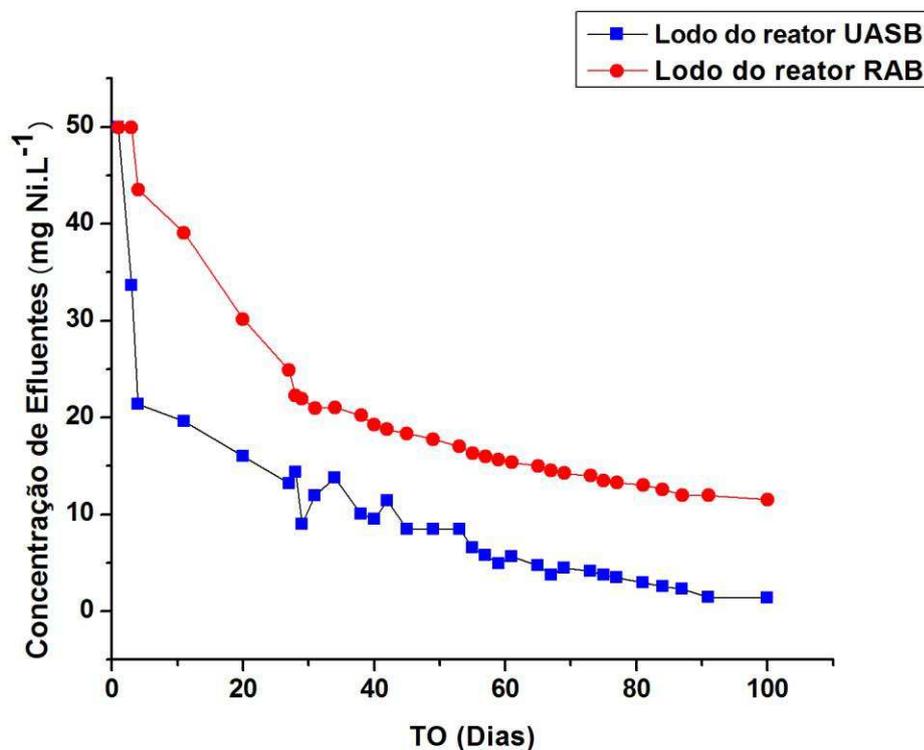
Os resultados para o íon Ni (II) mostrou que a variação apresentada do adsorvente para o lodo UASB foi entre 0,57 a 1,70 mg Ni (II).g<sup>-1</sup>, enquanto do adsorvente do lodo RAB foi de 0,22 a 1,35 mg Ni(II).g<sup>-1</sup>.

Observando os dados apresentados pode-se notar que o íon Ni (II) estabelece uma inclinação na curva do processo de adsorção, fenômeno que ocorre devido à existência de sítios ligantes desocupados nas superfícies dos adsorventes.

Segundo Fernandes (2008), a capacidade de adsorção de um material é determinada pela sua superfície específica, tamanho dos poros e natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície. Essa afirmação de que o fenômeno da adsorção pode ocorrer de maneira específica e seletiva, podendo ter uma maior assimilação por parte de diferentes adsorventes por um determinado íon metálico fica comprovada por Kratochil e Volesky (1998).

A Figura 11 apresenta a variação da concentração de metal no decorrer do tempo de operação para a adsorção do íon Ni(II) através dos lodos UASB e RAB.

Figura 11 – Variação da concentração do íon Ni(II) em função do tempo de detenção.

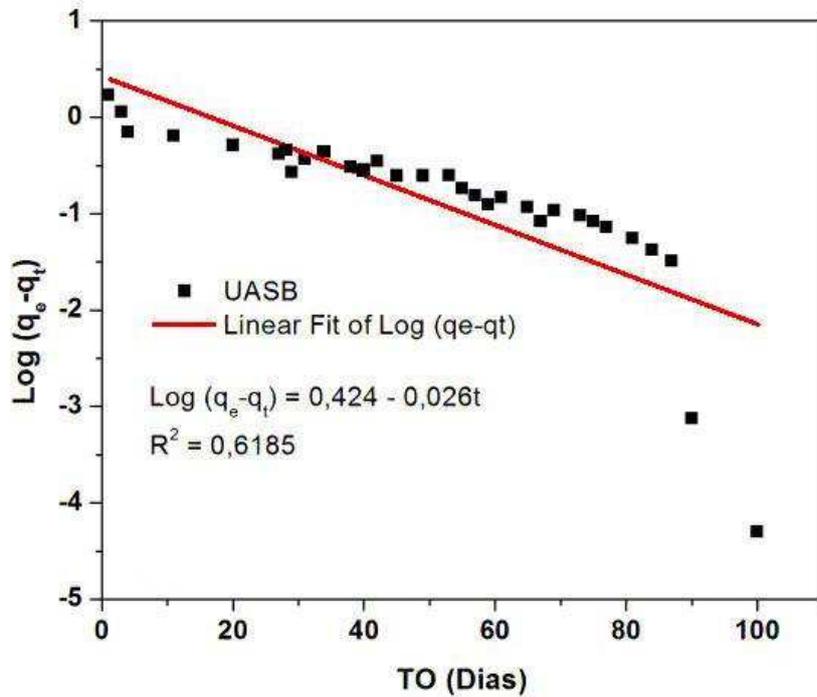


Fonte: Próprio do Autor, 2016.

Verifica-se que houve uma maior redução da concentração do íon Ni(II) pelo adsorvente do lodo UASB logo nos primeiros dias de operação. O mesmo não pode ser observado para a adsorção do íon Ni(II) por meio do lodo do RAB. Ao final do processo, a concentração de metal removida do efluente para o adsorvente UASB foi de 48,61 mg.L<sup>-1</sup>, e para o adsorvente do lodo do RAB foi de 38,45 mg.L<sup>-1</sup>. A maior eficiência de remoção do metal pelo lodo do UASB pode ser explicada devido ao fato deste adsorvente ser constituído de grupos orgânicos e inorgânicos, sendo os principais deles cadeias alifáticas, com presença de duplas ligações, grupos Carbonila, hidroxila, ácido, Si-O-Si de grupos siloxanos e N-H de compostos orgânicos tais como as aminas (SILVA, 2011).

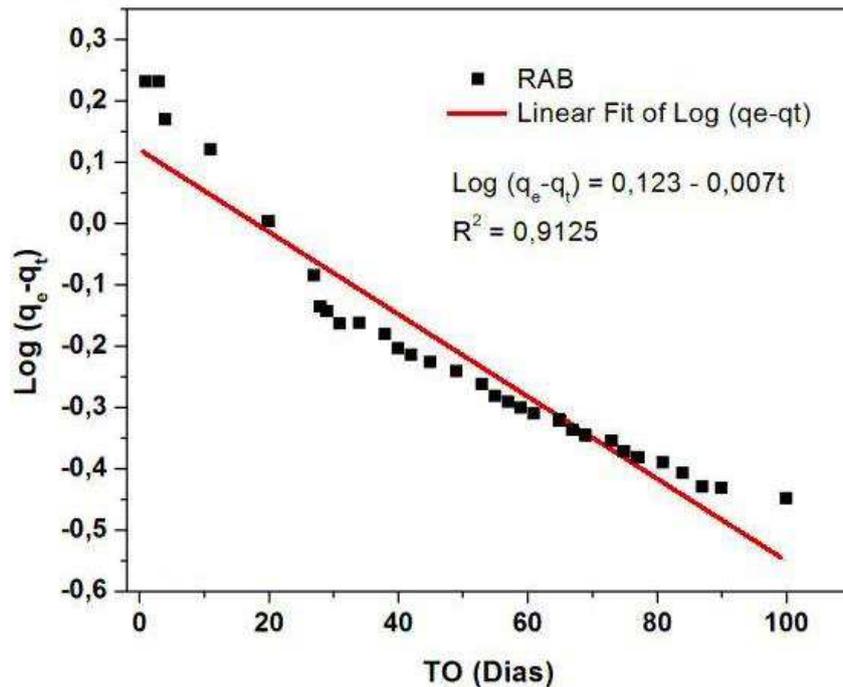
Os dados dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem de Lagergren para o processo de adsorção, estão apresentados nas Figuras 12 e 13 para o íon Ni (II), utilizando-se como adsorventes o lodo UASB e o lodo RAB.

Figura 12 – Modelo de pseudo primeira ordem da adsorção do íon Ni(II) para o lodo UASB.



Fonte: Próprio do Autor, 2016.

Figura 13 – Modelo de pseudo primeira ordem da adsorção do íon Ni(II) para o lodo RAB.



Fonte: Próprio do Autor, 2016.

O valor da constante ( $k_1$ ) foi calculada aplicando o modelo de pseudo primeira ordem, a partir da curva da inclinação da reta que relaciona o  $\log (q_e - q)$  em função do tempo total (dias).

Os parâmetros obtidos das curvas de regressão linear para o modelo de pseudo primeira ordem estão apresentados na Tabela 5, assim como o ( $q_e$ ) obtido no tempo de equilíbrio.

Tabela 5 - Parâmetros do modelo de pseudo primeira ordem.

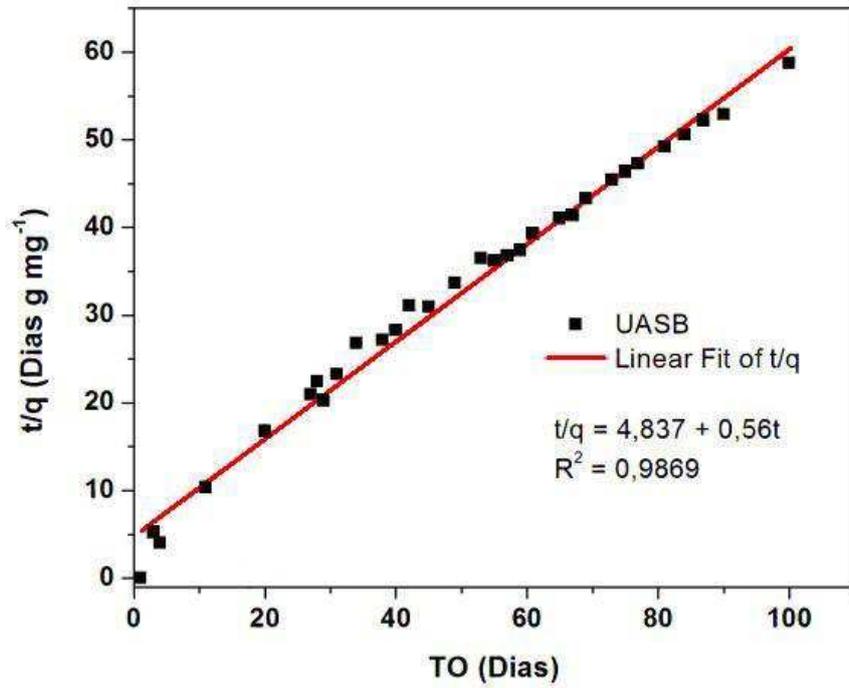
Parâmetros Adsorventes	$k_1$ (mg.g <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
<b>Lodo do UASB</b>	0,011	2,654	0,6185
<b>Lodo do RAB</b>	$3,040 \times 10^{-3}$	1,327	0,9125

$k_1$  é a constante de velocidade de reação de pseudo primeira ordem;  $q_e$  é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio e R<sup>2</sup> é o coeficiente de determinação (Fonte: Próprio do Autor, 2016).

Os valores da constante de velocidade de pseudo primeira ordem ( $k_1$ ) indicaram que a velocidade de remoção do íon Ni (II) foi maior para o lodo UASB (0,011 mg.g<sup>-1</sup>), assim como a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio ( $q_e$ ). O coeficiente de determinação da correlação linear que mais se ajustou aos valores foi o do lodo RAB (0,9125).

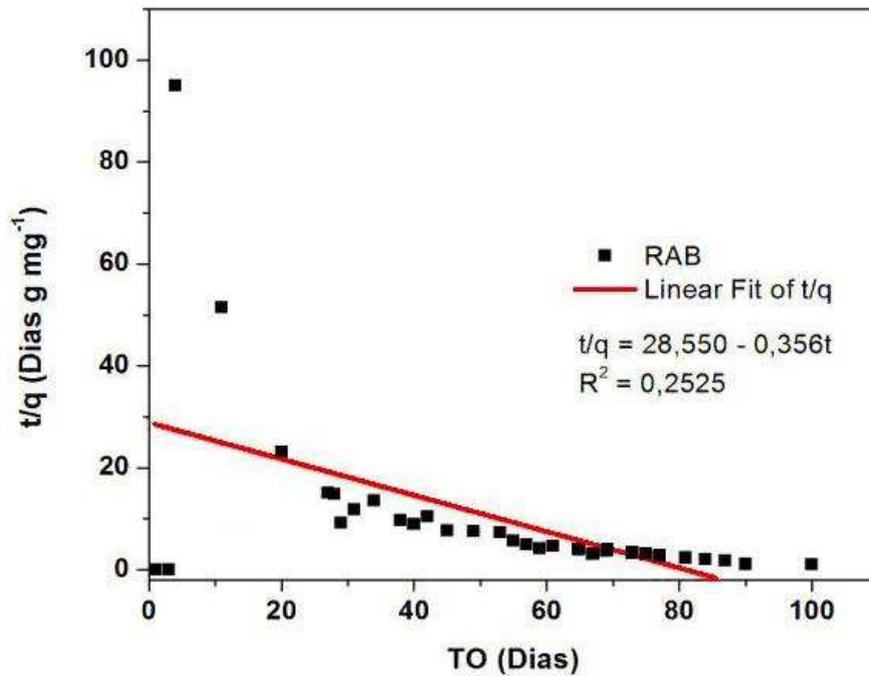
Nas Figuras 14 e 15 estão sendo apresentadas as curvas para o modelo de pseudo segunda ordem de Ho (2004) para o processo de adsorção do íon Ni (II), utilizando como adsorventes os lodos UASB e RAB. Os valores da capacidade de adsorção ( $q_e$ ) e da constante de reação de pseudo segunda ordem foram calculados aplicando o modelo de pseudo segunda ordem, a partir  $t/q_t$  em função do tempo total (dias).

Figura 14 – Modelo de pseudo segunda ordem da adsorção do íon Ni (II) para o lodo UASB.



Fonte: Próprio do Autor, 2016.

Figura 15 – Modelo de pseudo segunda ordem da adsorção do íon Ni (II) para o lodo RAB.



Fonte: Próprio do Autor, 2016.

Na Tabela 6, estão apresentados os dados referentes aos parâmetros das curvas obtidas pelo método de regressão linear.

Tabela 6 – Parâmetros do modelo de pseudo segunda ordem.

<b>Parâmetros Adsorventes</b>	<b><math>k_2</math> (mg.g<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>q_e</math> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Lodo do UASB</b>	0,064	1,786	0,9869
<b>Lodo do RAB</b>	4,439	2,809	0,2525

$K_2$  é a constante de velocidade de reação de pseudo segunda ordem;  $q_e$  é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio e  $R^2$  é o coeficiente de determinação (Fonte: Próprio do Autor, 2016).

Os valores da constante de velocidade de pseudo segunda ordem ( $k_2$ ) indicaram que a velocidade de remoção do íon Ni (II) foi maior para o lodo RAB (4,439 mg.g<sup>-1</sup>), assim como a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio ( $q_{eq}$ ). O coeficiente de determinação da correlação linear que mais se ajustou aos valores foi o do lodo UASB (0,9869), muito próximo do ideal.

Pode-se observar que a cinética de adsorção do íon Ni (II) acompanha o modelo de pseudo segunda ordem no lodo RAB, que apresenta uma maior fração orgânica em sua composição, o que reflete um processo lento para adsorção do metal. Quanto ao lodo UASB o ajuste pelo método de pseudo segunda ordem propõe que a adsorção do íon Ni (II) ocorre num único centro ativo da superfície do adsorvente e que todos os sítios ativos têm igual afinidade com este íon. O que pode ser facilitado pela composição deste lodo, por ser um lodo primário, e apresentar uma maior fração inorgânica, havendo, uma maior competição dos íons pelos sítios ativos.

Em relação aos coeficientes de correlação linear dos modelos de pseudo primeira ordem observou-se que apresentaram valores menores em comparação com os modelos de pseudo segunda ordem, portanto os processos de adsorção não corresponderam ao modelo de pseudo primeira ordem.

Os valores das constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich obtidos a partir dos dados de equilíbrio estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção do íon Ni(II) para adsorventes.

Isotermas Adsorventes	Langmuir		Freundlich	
	$q_{máx}$ (mg M <sup>x+</sup> .g <sup>-1</sup> )	$b$	$k_f$	$n$
Lodo do UASB	1,054	36,632	0,999	5,917
Lodo do RAB	0,231	4,509	0,295	0,954

$q_{máx}$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvato pelos adsorventes em massa (mg) do íon Ni (II) por massa (g) do adsorvente;  $b$  é a energia de ligação livre de adsorção;  $k_f$  é a capacidade de adsorção do íon metálico; e  $n$  é a eficiência do processo de adsorção (Fonte: Próprio do Autor, 2016).

Em relação aos modelos de Langmuir e Freundlich, a capacidade máxima de adsorção ( $q_{máx}$ ) e a eficiência do processo de adsorção ( $k_f$ ) apresentaram resultados satisfatórios para o lodo UASB, com valores superiores para adsorção do íon Ni(II) em relação ao lodo RAB.

Ainda em relação ao modelo de Langmuir, o parâmetro  $b$  expressa a afinidade que o adsorvente apresenta em relação ao adsorvato (SHENG, *et al.*, 2004). Dessa forma, observando-se a superioridade dos valores, pode-se concluir que o íon Ni (II) tem maior afinidade pelo adsorvente do lodo UASB.

Em relação ao modelo de Freundlich, o parâmetro  $n$  indica a eficiência do processo de adsorção. Quando este parâmetro apresenta valor superior a 1 denota-se a presença de sítios altamente energéticos na interação do adsorvente com o adsorvato (SODRÉ, *et al.*, 2001), o que foi observado somente para a adsorção do metal pelo lodo do UASB.

## 6 CONCLUSÕES

Com base no estudo da adsorção do íon Ni (II) utilizando como adsorventes os lodos UASB e RAB em reatores verticais de coluna de fluxo ascendente com leito fixo pode-se concluir que:

- ✓ A Adsorção mais eficiente foi em valores de pH próximos da neutralidade, fenômeno que ocorre devido ao aumento da desprotonação dos sítios ativos livres, ou seja o aumento da capacidade de adsorção do íon Ni(II);
  - ✓ O adsorvente que apresentou uma maior eficiência de remoção e de capacidade de adsorção do íon Ni (II) foi o lodo UASB, devido à presença de sítios ligantes orgânicos e inorgânicos desocupados nas superfícies do adsorvente;
  - ✓ Em relação aos modelos cinéticos o que melhor descreveu o processo de adsorção foi de pseudo segunda ordem, para o lodo UASB, por ser um lodo primário e apresentar uma maior fração inorgânica. Isso causa uma maior afinidade dos íons do Ni (II) pelos sítios ativos, com exceção do sistema íon Ni (II) - lodo RAB, que ajustou melhor pelo modelo de pseudo-primeira ordem;
  - ✓ Os parâmetros das Isotermas de Langmuir e Freundlich apresentaram valores satisfatórios para o lodo UASB.
-

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por Aluminossilicatos**. Química Nova, São Paulo, v.25, n.6B, p.1145-1154, 2002.
- AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. **Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from waste water**. Bioresource Technology, v.98, p.2243-2257, 2007.
- AHMARUZZAMAN, M. **Industrial Wastes as Low-cost Potential Adsorbents for the Treatment of Wastewater Laden with heavy Metals**. Advances in Colloid and Interface Science, v.166, p.36-59, 2011.
- AKSU, Z.; ISOGLU, I. A. **Removal of Copper (II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp**. Process Biochemistry, v.40, n.9, p. 3031-3044, 2005.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils – Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability**. New York: Springer, p.11-493, 2010.
- ALPATOVA, A.; VERBYCH, S.; BRYK, M.; NIGMATULLIN, R.; HILAL, N. **Ultrafiltration of Water Containing Natural Organic Matter: Heavy Metal Removing in the Hybrid Complexation – ultrafiltration process**. Separation and Purification Technology, v.40 p.155-162, 2004.
- ARICAN, B.; GOKEAY, C. F.; YESTIS, U. **Mechanistics of nickel sorption by activate sludge**. Process Biochemistry. n.37, p.1307-1315, 2002.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-química**. Rio de Janeiro – RJ. Editora. LTC, 8.Ed, v.2, p.322-330, 2009.
- ATSDR: AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for nickel**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2016.
- BARROS, A. J. M. *et al.*. Thermogravimetric study of the sorption process of heavy metals in organic solid waste. **Eng. Sanit. Ambient**. Rio de Janeiro. v.11, n.2, 2006.
- BARROS, A. J. M.; LEITE, V. D.; SANTOS, V. D. DOS; SANTOS, J. C. O.; SOUZA, A. G. **Estudo da Termo decomposição do lodo de esgoto e do resíduo vegetal usado na sorção de metais**. In: Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, CD-ROM, 2005.
- BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. **Processo de biossorção de metais pesados em biorreatores carregados com lodo de esgoto**. In: Anais do 15º Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ/ II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO, Curitiba, CD-ROM, 2004.
- BARROS, R. B. B. **Estudo de adsorção do Chumbo II de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. 2014. 42 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual da Paraíba, João Pessoa, 2014.
-

- BHATTACHARYA, A. K.; MANDAL, S. N.; DASA, S. K. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v.123, p.43-51, 2006.
- BHATTACHARYA, K. G.; GUPTA, S. S. Influence of acid activation on adsorption of Ni (II) and Cu (II) ion kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, v.136, p.1-13, 2008.
- BOAS, N. V.; CASARIN, J.; CATEANO, J.; JUNIOR, A. C. G.; TARLEY, C. R. T.; DRAGUNSKI, D. C.; Bioissorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 16, n. 12, p. 1359-1366, 2012.
- BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Fundação Engenharia Química. São Paulo, 2004.
- BONIOLO, M. R. **Bioissorção de Urânio nas Cascas de Banana**. 2008. 121 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução nº 430, Brasília, DF, 2011.
- CARMO, T. S. **Bioissorção de Cromo Hexavalente em cascas de frutas**. 2013. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química. Uberlândia, 2013.
- CARONI, A. L. P. F.; LIMA, C. R. M.; PEREIRA, M. R.; FONSCECA, J. L. C. The kinetics of adsorption of tetracycline on chitosan particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.340, p.182-191, 2009.
- CASARIN, J. **Adsorção de íons metálicos utilizando a casca da semente de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B.K) como bioissorvente**. 2014. 150 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus Marechal Cândido Rondon. Marechal Cândido Rondon, 2014.
- CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 2009.
- CETESB. FIT - **Ficha de Informação Toxicológica. Níquel e Seus Compostos**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/niquel.pdf>>. Acesso em: 24 mar. 2016.
- CHAVES, J. A. P. **Adsorção de corantes têxteis sobre quitosana: condições, modelagem e otimização**. 2009. 96 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.
- CHIOU, M .S.; LI, H. Y. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. **Chemosphere**, v.50, p.1095-1105, 2003.
- COELHO, G.F. **Utilização da casca da castanha de caju *Anacardium occidentale* L. como Bioissorvente de metais**. 2014. 133 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon, 2014.
-

- COSSICH, E. S. **Biossorção de Cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum sp.*** 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2000.
- CRINI, G.; BADOP, P. M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Progress in Polymer Science**, v. 33, n. 4, p. 399- 447, 2008.
- DEL RIO, D. T. **Biossorção de Cádmio por *Saccharomyces cerevisiae.*** 2004. 54 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura, São Paulo, 2004.
- DEPA - **Danish Environmental Protection Agency**. Draft risk assessment. Nickel. Copenhagen: Danish Environmental Protection Agency: EINECS, 2005.
- DUFFUS, J. H. "Heavy metals"- A meaningless term? (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v.75, n.9, 2003.
- ENVIRONMENT AGENCY. Contaminants in Soil: Updated Collation of Toxicological Data and Intake Values for Humans. Inorganic Arsenic. **Science Report. Bristol: Environment Agency**, p.11, 2009.
- EPA – US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Chemical Precipitation**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ada/download/issue/issue14.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2016.
- EPA – US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Contaminants in Soil: Updated Collation of Toxicological Data and Intake Values for Humans. Nickel. **Science Report. Bristol: Environment Agency**, p.10, 2009.
- EPA – US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Filtration e Separation**, v.37, n.5, p.39, 2000.
- FALCO, G. B. **Estudo da aplicação da casca de banana como biossorvente em tratamento de efluentes residuais**. 2014. 73 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena Lorena, 2014.
- FARIAS, Y. M. M. **Biossorção de metais pesados pelo fungo *Penicillium corylophilum.*** 2014. 96 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.
- FERNANDES, F. L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com  $ZnCl_2$  e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba. 116 p. João Pessoa. 2008.
- FERRAZ, A.; TAVARES, M.; TEIXEIRA, J. **Utilização de sub-produtos da indústria cervejeira na remoção de Cromo trivalente de soluções aquosas**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia Universidade do Minho, 2007.
- FIGUEIREDO, N. M. **Tratamento de Efluente Sintético Contendo Níquel e Zinco por Biossorção Utilizando *Sargassum filipendula.*** 2013. 88 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.
-

FUNASA - **Fundação Nacional de Saúde**. Portaria Conjuntiva. Mauro Ricardo Machado Costa. 2011.

GEYIKÇI, F.; KILIÇ, E.; ÇORUH, S. *et al.* Modeling of Lead Adsorption from Industrial Sludge Leachate on red Mud by Using RSM and ANN. **Chemical Engineering Journal**, v.183, p.53-59, 2012.

GONÇALVES Jr, A. C; SELZLEIN; CNACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, v.31, n.1, p.103-108, 2016.

HANNACHI, Y.; SHAPOVALOV, N. A.; HANNACHI, A. Adsorption of Nickel from aqueous solution by the use of low-cost adsorbents. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.27, p.152-158, 2010.

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

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

HSU, T. C. Experimental assessment of adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**, v.171, n.1-3, p.995-1000, 2009.

HUAMÁN PINO, G. A. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca do coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2016. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. Rio de Janeiro, 2005.

ICZ: **Instituto de Metais Não Ferrosos**. 2016. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/niquel-caracteristicas-tecnicas.php>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente**. 2006. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Engenharia Química. Florianópolis, 2006.

ISLAM, E.; YANG, X.; HE, Z.; MAHMOOD, Q. Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. **Journal of Zhejiang University**, v.8, n.1, p.1-13, 2007.

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

KALAVANTHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Kinetics and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto  $\text{H}_3\text{PO}_4$  activated rubber Wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.292, n.3, p.354-362, 2005.

KRATOCHVIL, D.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. **Reviews Tibtech**, v.16, p.291-300, 1998.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados em ensino de Química. **Química Nova na Escola**, v.33, n.4, p.199-205, 2011.

---

- LIMONS, R. S. **Avaliação do Potencial de utilização da macrófita aquática seca *Salvinia sp.* no tratamento de efluentes de fecularia.** 2008. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Toledo, 2008.
- MADAENI, S. S.; MANSOURPANAH, Y. C. O. D. Removal from concentrated Waste water using membranes. **Filtration and Separation**, v. 40, p.40-46, 2003.
- MAGDALENA, C. P. **Adsorção de corante reativo remazol vermelho RB de solução aquosa usando zeólita de cinzas de carvão e avaliação da toxicidade aguda com *Daphnia similis*.** 2010. 150 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- MAHAMOOD, B.; JEHANZED, A. S.; TAYYAB, A.; SYED, M. H. G.; ADNAN, A. T.; ARSHID, P.; HAJIRA, H.; QAISAR, M. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.263, p.322-333, 2013.
- MARTINS, R. J. E. **Acumulação e liberação de metais pesados por briófitas aquáticas.** 2004. 650 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Faculdade de Engenharia, Porto, 2004.
- MEZZARI, I. A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas.** 2002. 117 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.
- MOHANA, M.; PITTMAN, J. C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.762-811, 2006.
- MONTANHER, S. F. **Utilização a Biomassa de Bagaço da Laranja como Material Sorvente de íons Metálicos Presentes em Soluções Aquosas.** 2009. 135 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Maringá, 2007.
- MONTEIRO, R. A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco.** 2009. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP, 2009.
- MONTEIRO-NETO, C.; ITAVO, R. V. I.; MORAES, L. E. S. Concentrations of heavy metals in *Sotalia fluviatilis* (Cetacea: Delphinidae) off the coast of Ceará, northeast Brazil. **Environ Pollut**, v.123, n.5, p.319-324, 2003.
- NADAROGLU, H.; KALKAN, E.; DEMIR, N. Removal of copper from aqueous solution using red mud. **Desalination**, v.251, p.90-95, 2010.
- NASCIMENTO, A. L., SAMPAIO, R. A. JUNIO, G. R. Z. *et al.* Teores de metais pesados no solo e em girassol adubado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.3, p.294-300, 2014.
- NAJA, G. M.; VOLESKY, B.; MURPHY, V. Biosorption metal. Encyclopedia of Industrial Biotechnology, Flickinger, M. **New York: Wiley Interscience**, p. 45, 2010.
- NGAH, W. S. W.; GHANI, S. A.; KAMARI, A. Adsorption behavior of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross linked chitosan beads. **Bioresource Technology**, v.96, p.443-450, 2005.
-

- NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant waste as adsorbents: a review. **Bioresource Technology**, v.99, n.10, p.3955-3948, 2008.
- NOHYNEK, G. J.; ANTIGNAC, E. R. E. T. *et al.* Safety assessment of personal care products/cosmetics and their ingredients. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.243, n.2, p.239-259, 2010.
- ÖNAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, v.B1377, p.1719-1728, 2006.
- ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material absorvedor dos metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , em solução.** 2000. 176 p. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000.
- ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. **Bioresource Technology**, v.96, p.791-795, 2005.
- ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 276, n. 1-3, p. 211-224, 2003.
- PICARDO, M. C.; FERREIRA, A. C. M.; COSTA, A. C. A. Continuous thorium biosorption – Dynamic study for critical bed depth determination in a fixed-bed Reactor. **Bioresource Technology**, v.100, n.1, p.208-210, 2009.
- PIETROBELLI, J. M. T. A. **Avaliação do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macrófita *Egeria densa*.** 2007. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Toledo, 2007.
- PINO, G.A.H.; TOREM, M.L. Aspectos fundamentais da biossorção de metais não ferrosos – Estudo de caso. **Tecnol. Metal. Mater. Miner**, São Paulo, v.8 n.1, p.57-63, 2011.
- PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*).** 2005. 113 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Ciência dos Materiais e Metalúrgica, Rio de Janeiro, 2005.
- PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus*.** 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, João Pessoa, 2009.
- QIN, J. J. *et al.* A Feasibility Study on the Treatment and Recycling of a Waste Water from Metal Plating. **Journal of Membrane Science**, v.208, p.213-221, 2002.
- RIBEIRO, M. A. C. **Contaminação do solo por metais pesados.** 2013. 249 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologia, Faculdade de Engenharia, Lisboa, 2013.
- RECH, A. L. **Biossorção de íons metálicos utilizando caroço de açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) como adsorvente alternativo.** 2014. 128 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Marechal Cândido Rondon. Marechal Cândido Rondon, 2014.
-

- RUBIO, J. *et al.* Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v.15, p.139-155, 2002.
- SABBAS, T.; POLETTINI, A.; POMI, R. *et al.* Management of municipal solid waste incineration residues. **Waste Management**, v.23, n.1, p.61-88, 2003.
- SANHUEZA, J. T.; **Métodos de remoção de cromo de águas residuais**. Disponível em: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/MonografiasTeneria/capitulo.htm> Acesso em: 28 mar. 2016.
- SANTONA, L.; CASATALDI, P.; MELIS, P. Evaluation of the interaction mechanisms between red mud and heavy metals. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p.324-329, 2006.
- SANTOS, V. C. G. dos; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C., Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.216, p.351-359, 2011.
- SHENG, P. X. *et al.* Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, n. 1, p. 131-141, 2004.
- SILVA, C. S. **O Níquel no Brasil**. 2008.
- SILVA, E. A. **Estudo da remoção dos íons Cromo (III) e Cobre (II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.*** 2001. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2001.
- SILVA, J. O. **Caracterização do potencial energético e estudo físico-químico do lodo da estação de tratamento de esgoto do DMAE-Uberlândia-MG**. 2011. 81f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG, 2011.
- SILVA, M. C. A.; D'INCAO, R. B.; LUL, R. M. *et al.* Manifestação gastrintestinais e diagnóstico de intoxicação por Chumbo: Relato de dois casos. **Revista Associação Médica do Rio Grande do Sul**, v.57, n.1, p.61-63, 2013.
- SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 100 p. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra. Natal, 2010.
- SKODRAS, G.; DIAMANTOPOULOU, I. R.; PANTALEONTOS, G.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Kinetic studies of elemental Mercury adsorption in activated carbon fixed bed reactor. **Journal Hazardous Materials**, v.158, p.1-13, 2008.
- SMICIKLAS, I.; SMILJANIC, S.; PERIC-GRUJIC, A. *et al.* Effect of acid treatment on red mud properties with implication on Ni (II) sorption and stability. **Chemical Engineering Journal**, v.242, p.27-35, 2014.
- SMILCIKLAS, S.; SMICIKLAS, I.; PERRIC-GRUJIC, A.; LONCAR, B.; MITRI, M. Rinsed and thermally treated red mud sorbents for aqueous Ni<sup>2+</sup> ions. **Chemical Engineering Journal**, v.162, p.75-83, 2010.
-

- SODRÉ, F. F.; LENIZI, E.; COSTA, A. C. Utilização de modelos físicos-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.
- SOUZA, A. G.; SANTOS, J.C.O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA M. C. D.; PRASAD, S. A. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 21, p.265-273. 2004.
- SOUZA, E. **Introdução à Cinética Química**. Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas e Tecnologias. Departamento de Química, UFMG, 1999.
- SUÁREZ, I. M. C. **Introducción a la catálisis heterogénea**. Ed. Universidad Nacional de Colombia, ed. 1 Bogotá, 2012.
- TARLEY, C. R. T.; ARRUDA, M. A. Z. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório, **Analytica**, n.4, p.25-31, 2003.
- TAVARES, F. O.; PINTO, L. A. D. M; SANTOS, T. R. T. ; VIEIRA, M. F.; Bergamasco, R.; Vieira, A. M. S. Avaliação do uso da *Moringa oleifera* como biossorvente na remoção de chumbo de águas contaminadas. In: **XXXVII Congresso Brasileiro de Sistema Particulados**, Anais, São Carlos - SP, 18 a 15 de Outubro de 2015.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. Wastewater engineering: Treatment and reuse. **Metcalf e Eddy**. Boston: McGraw-Hill, 4ª ed. 2003.
- VILAR, V. J. P. **Remoção de íons metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria da extração de ágar**. 2006. 560f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2006.
- VIRGA, R. H. P.; GERALDO, L. P.; SANTOS, F. H. Avaliação de contaminação por metais pesados em amostras de siris azuis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.27, n.4, p.779-785, 2007.
- VOLESKY, B. Sorption and biosorption, **BV-Sorbex, Inc.**, St. Lambert, Quebec, p. 326, 2004.
- VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v.71, p.179-190, 2003.
- VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v.59, n.2-3, p.203-216, 2001.
- VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals, **Boca Raton**, Florida: CRC Press, p.360, 1990.
- VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgoto**. Belo Horizonte, UFMG, 2005.
- XIANGLIANG, P., JIANLONG, W.; DAOYONG, Z. Biosorption of Pb (II) by pleurotus ostreatus immobilized in Calcium alginate gel. **Process Biochemistry**, v.40, n.8, p.2799-2803, 2005.
- ZHANG, G. *et al.* Historical change of heavy metals in urban soils of nanjing, China During the Past 20 centuries. **Environment International**, v.31, p.91-919, 2005.
-

ZHANG, Y.; CHEN, Y.; MENG, A. *et al.* Experimental and Thermodynamic Investigation on Transfer of Cadmium Influenced by Sulfur and Chlorine During Municipal Solid Waste (MSW) Incineration. **Journal of Hazardous Materials**, v.153, n.1-2, p.309-319, 2008.

ZHOU, Y.; HAYNES, R. J. A Comparison of inorganic solid wastes as adsorbents of heavy metal cations in aqueous solution and their capacity for desorption and regeneration. **Water, Air e Soil Pollution**, v.218, p.457-470, 2011.

ZOCHE, J. J.; LEFFA, D. D.; DAMIANI, A. P. *et al.* Heavy metals and DNA damage in blood cells of insectivore bats in coal mining areas of Catarinense coal basin, Brazil. **Environmental Research**, v.110, n.7, p.684-691, 2010.

ZOLA, R. S. **Estudo de Adsorção-Dessorção: Equação cinética e Efeito memória**. 2007. 77 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007.

ZOUBOLIS, A. I.; LOUKIDOU, M. X.; MATIS, K. A. Biosorption of the metals from aqueous solution by bacteria strains isolated from metal polluted soils. **Process Biochemistry**, v.39, p.909-916, 2004.

---