



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÆVEL DO SEMIÆRIDO
UNIDADE ACADNMICA DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOTECNOLOGIA E BIOPROCESSOS

J § SSIKA LORENA BANDEIRA CRUZ DA SILVA

BIOSSORÆ ũO DO PON Cu (II) POR LODOS DE REATORES RAB E UASB EM
REATORES VERTICAIS DE COLUNA

SUM § -PB

2016

JÉSSIKA LORENA BANDEIRA CRUZ DA SILVA

BIOSSORÇÃO DO $Pb(II)$ POR LODOS DE REATORES 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

SUMÁRIO - PB

2016

S586b Silva, Jessica Lorena Bandeira Cruz da Silva.
Biossorção do Ion Cu (II) por lodos de reatores RAB e UASB em reatores verticais de coluna / Jessica Lorena Bandeira Cruz da Silva. Sumário - PB: [s.n], 2016.

36 f.

Orientador: Professor Dr. Aldre Jorge Moraes Barros.

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

1. Biossorção de metais pesados. 2. Tratamento de efluentes. 3. Esgoto - remoção de cobre. 4. Efluente sintético.. I. Título.

CDU: 628.32(043.1)

JÉSSIKA LORENA BANDEIRA CRUZ DA SILVA

BIOSSORÇÃO DO $Pb(II)$ POR LODOS DE REATORES 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.

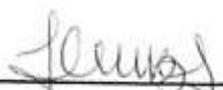
BANCA EXAMINADORA:



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



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



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

Aprovado em: 18 de outubro de 2016.

Dedico este trabalho à minha mãe, que nunca mediu esforços para me proporcionar uma boa educação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais e família, por todo carinho, amparo e compreensão.

Ao meu namorado e amigo, Ozires Talysson, por estar sempre ao meu lado, apoiando-me nos momentos mais difíceis e por tornar minha vida mais feliz cada dia.

Ao Professor Dr. Aldre Jorge Morais Barros, agradeço imensamente pela orientação, apoio, incentivo e confiança durante a realização deste trabalho.

À banca examinadora: Professora Dra. Ilza Maria do Nascimento Brasileiroe a Professora Dra. Lenilde Murguía Ribeiro Lima. Obrigada pelas contribuições.

Aos meus colegas de Curso e do Projeto PIBIC 2014-2015 pela colaboração na realização deste trabalho: Ozires, Carlinha, Lorrany, Edgleiga e Tamara.

À turma de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos 2011.1, pelo companheirismo durante toda essa caminhada.

Aos professores do Curso de Engenharia de Biotecnologia e Bioprocessos e aos demais professores do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido, que contribuíram direta ou indiretamente para minha formação. Agradeço pelos ensinamentos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente me ajudaram e apoiaram para minha formação acadêmica, meus sinceros agradecimentos.

` Quanto maior o conhecimento, menor o ego.
Quanto maior o ego, menor o conhecimento_.

Albert E instein

RESUMO

O presente estudo objetiva realizar a bioadsorção do íon Cu (II) , por dois tipos de lodos de esgoto, obtidos de reator anaeróbio de batelada (RAB) e reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB), analisar qual modelo cinético melhor descreve esse processo, bem como determinar os valores dos parâmetros de modelos isotérmicos. Para tanto, foram monitorados durante 100 dias, reatores verticais de coluna de fluxo ascendente, carregados com 100 g dos bioadsorventes e alimentados com uma solução de sulfato de cobre a uma vazão de 500 L dia^{-1} . Os resultados obtidos mostraram que para o íon Cu (II) , o processo de bioadsorção foi satisfatório para ambos os bioadsorventes. O modelo cinético que melhor descreveu o processo de bioadsorção foi o de pseudo-segunda ordem e os valores dos parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir foram satisfatórios para o lodo UASB. Já os obtidos da isoterma de Freundlich foram satisfatórios para o lodo RAB.

PALAVRAS-CHAVE: Cobre. Bioadsorção. Isotermas. Modelos cinéticos.

ABSTRACT

The aim of this study is the biosorption of Cu (II), by two types of sewage sludge obtained from anaerobic batch reactor (RAB) and anaerobic up flow (UASB), analyze which kinetic model best describes this process and determine the values of the isothermal model parameters. The following parameters were monitored during 100 days, vertical up flow reactor column loaded with 100 g of biosorbents and fed with a copper sulfate solution at a rate of 500 L day⁻¹. The results showed that for Cu (II) the biosorption process was satisfactory for both biosorbents. The kinetic model that best described the biosorption process was the pseudo-second order and the values of the parameters obtained from the Langmuir isotherm were satisfactory for the UASB sludge. A already obtained from Freundlich isotherm were satisfactory for the RAB sludge.

KEYWORDS: Copper. Biosorption. Isotherms. Kinetic models.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das etapas da biossorção.	21
Gráfico 1 - Representação gráfica da Isoterma de Langmuir.	23
Gráfico 2 - Representação gráfica da isoterma de Freundlich.	24
Figura 2 - Representação esquemática do sistema experimental utilizado. Erro! Indicador não definido.	
Gráfico 3 - Variação do pH durante a biossorção do íon Cu (II). Erro! Indicador não definido.	
Gráfico 4 - Variação da concentração do íon Cu (II) durante o processo de biossorção pelos lodos obtidos dos reatores UASB e RAB.	29
Gráfico 5 - Capacidade de biossorção do íon Cu (II) pelos lodos UASB e RAB. 30	
Gráfico 6 - Modelo cinético pseudo-primeira ordem da biossorção do íon Cu (II) no: (a) UASB e (b) RAB.	31
Gráfico 7 - Modelo cinético pseudo-segunda ordem da biossorção do íon Cu (II) no: (a) UASB e (b) RAB.	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores dos parâmetros obtidos do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o íon Cu (II).....	33
Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para bioissorção do íon Cu (II).	34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%E	Efici, ncia de Biossor'2o
b	Constante do modelo de Langmuir
C_{efluente}	Concentra'2o no efluente
CDSA	Centro de Desenvolvimento Sustent@vel do Semi@rido
C_i	Concentra'2o Inicial
C_f	Concentra'2o Final
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr (III)	ÞnCromo
Cu (II)	ÞnCobre
EXTRABES	Esta'2o Experimental de Tratamento Biol@gico de Esgotos Sanit@rios
g	Grama
h	Hora
k	Constante de Freundlich
kg	Quilograma
k_1	Constante de velocidade de rea'2o de pseudo-primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de rea'2o de pseudo-segunda ordem
L	Litro
m	Massa

mg	Miligrama
min	Minuto
mm	Milímetro
n	Eficiência de Biossorção
nm	Nanômetro
pH	Potencial Hidrogênico
q	Capacidade de Adsorção
q_{eq}	Quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio
$q_{máx}$	Capacidade máxima de biossorção
R^2	Coefficiente de Linearidade
RAB	Reator Anaeróbico de Batelada
t	Tempo
T_o	Tempo de operação
UASB	Reator Anaeróbico de Fluxo Ascendente
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
v	volume da solução
Zn (II)	Ion Zinco

SUMÉRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1	COBRE: IMPORTANCIA E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL.....	18
3.2	BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS.....	19
3.3	LODO DE ESTOGO SANITÁRIO.....	21
3.4	MODELOS DE ISOTERMAS DE BIOSORÇÃO.....	22
3.4.1	Isoterma de Langmuir.....	22
3.4.2	Isoterma de Freundlich.....	23
3.5	CINÉTICA DE BIOSORÇÃO.....	24
4	METODOLOGIA.....	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
5.1	pH DO MEIO.....	28
5.2	CONCENTRAÇÃO DO METAL.....	29
5.3	CAPACIDADE DE BIOSORÇÃO.....	30
5.4	MODELOS CINÉTICOS.....	31
5.5	ISOTERMAS DE BIOSORÇÃO.....	33
6	CONCLUSÕES.....	35
	REFERÊNCIAS.....	36

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental ocasionada pela introdução de metais pesados no meio ambiente, devido ao aumento das atividades industriais, de mineração e agrícola, é um fator preocupante à saúde humana e para os ecossistemas, sendo necessária a utilização de métodos eficientes e eficazes para sua remoção até limites aceitáveis pela legislação ambiental vigente.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) por meio da Resolução nº 20 de 1986, estabelece os teores máximos permitidos das substâncias potencialmente tóxicas presentes em diferentes tipos de água. Dessa forma, para o íon Cu (II), os efluentes industriais ou de outras atividades, apenas podem ser lançados em sistemas aquáticos obedecendo a concentração máxima de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

Existem diversos métodos que podem ser empregados para remoção de metais pesados de efluentes líquidos, como a coagulação, a redução, a troca iônica, entre outros. No entanto, o emprego dessas técnicas pode gerar outros resíduos no ambiente, além de apresentar um alto custo. Uma alternativa mais viável economicamente e, principalmente, eficiente para ser empregada na remoção desses contaminantes é a biossorção, a qual se utiliza de biomassa vegetal ou microrganismos na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido (VOLESKY, 2001).

Dentre os materiais que apresentam a capacidade de reter íons metálicos em sua superfície está o lodo de esgoto, constituído por microrganismos, como bactérias, microalgas e fungos; vegetais macroscópicos, como algas, gramíneas, plantas aquáticas ou tecidos específicos de vegetais, como casca, bagaço, semente, entre outros (SENA et al., 2016).

Para avaliar viabilidade da utilização do lodo de esgoto como biossorvente e a eficiência do processo de biossorção, é necessário o estudo de parâmetros cinéticos e isotérmicos que fornecem informações sobre a velocidade com que os íons metálicos são adsorvidos e sobre os mecanismos de biossorção.

Diante da necessidade de mitigar os efeitos causados no meio ambiente em decorrência da contaminação de metais pesados, o presente trabalho objetivou realizar a biossorção do íon Cu (II) a partir de dois lodos de esgoto sanitário oriundos dos reatores RAB e UASB, respectivamente.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicabilidade de dois tipos de lodo de esgoto, oriundos do reator anaeróbio de batelada (RAB) e do reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB), como potencial biossorvente do íon Cu (II).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- V Montar e monitorar reatores carregados com dois tipos de lodo de esgoto sanitário e alimentá-los com uma solução padronizada de sulfato de cobre.
- V Averiguar a capacidade de biossorção do íon Cu (II) pelos lodos oriundos de reatores RAB e UASB, por meio da determinação de parâmetros cinéticos e modelos matemáticos de isotermas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 COBRE: IMPORTÂNCIA E CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

O cobre, elemento químico de símbolo Cu (do latim cuprum), número atômico 29 e de massa atômica 63,6, foi o primeiro metal a ser descoberto e trabalhado pelo homem. Na natureza ele é encontrado nos minerais calcocita, calcopirita, malaquita e também na constituição da turquesa (RODRIGUES et al., 2012).

O cobre metálico é um excelente condutor elétrico e térmico, é flexível, relativamente barato e muito resistente à corrosão, sendo o metal mais utilizado na obtenção de ligas metálicas, em equipamentos e sistemas elétricos, tais como geradores, transformadores, fios, cabos, condutores, conectores de aterramento, entre outros (RODRIGUES et al., 2012). Além disso, o Cu é um elemento que apresenta função biológica conhecida e é constituinte obrigatório do metabolismo dos indivíduos, participando de processos envolvendo compostos enzimáticos, sendo considerado um elemento essencial (CORREA, 2006).

O cobre participa de diversos processos no organismo, tais como a metabolização do ferro por enzimas, que são cobre-dependentes; a formação de elastina e do colágeno, que são proteínas presentes em várias partes do corpo como, por exemplo, nos vasos sanguíneos, produção de melanina, responsável pela pigmentação da pele, pelos e I² (GUERRA, 2016).

Para as plantas, o Cu é essencial para o crescimento e desenvolvimento dos vegetais, pelo fato de ser constituinte de várias proteínas envolvidas em reações de oxidação e redução (SANTOS et al., 2012).

Entretanto, a elevação da concentração desse metal no ambiente ocasionada pelo aumento das atividades antropogênicas, pode causar efeitos graves tanto para os seres humanos quanto para os animais e plantas. Concentrações elevadas de Cu têm como efeitos a inibição do crescimento vegetal, geração de espécies reativas de oxigênio, perturbações dos processos bioquímicos e fisiológicos, tais como a fotossíntese, a atividade enzimática, síntese de pigmentos e divisão celular (SANTOS et al., 2012). No organismo humano seu excesso pode provocar dores gastrointestinais, anemia aguda em crianças, cirroses, necroses hepáticas em adultos, danos renais, tremor, perda da concentração e danos psicológicos (ATSDR, 2004).

Dentre as principais fontes emissoras desse poluente no meio ambiente estão as indústrias de galvanoplastia, siderurgia, a de metal-mecânica e a utilização de agrotóxicos para o controle de pragas que contém tal metal.

Diante das sérias consequências que a contaminação por metais pesados pode causar, faz-se necessário o estudo e emprego de metodologias eficientes e economicamente viáveis que possam ser utilizadas na recuperação de áreas contaminadas por esses compostos.

3.2 BIOSSORÇÃO DE METAIS PESADOS

Os métodos convencionais de remoção de metais pesados de sistemas aquáticos incluem a precipitação, a coagulação, a redução, a troca iônica e a adsorção. Entretanto, o emprego de tais tratamentos é inviável economicamente devido aos altos custos de utilização de reagentes e energia, além de gerarem novos resíduos no meio ambiente.

A remoção de compostos ou particulados metálicos pode ser realizada por meio da utilização de biossorvente, material biológico de origem animal ou vegetal (CALFA; TOREM, 2007). Tal processo é denominado biossorção e vem ganhando importância devido às vantagens que apresenta em relação aos outros. Dentre elas está a possibilidade de reutilizar o biossorvente, o baixo custo operacional, a maior seletividade para metais específicos de interesse, o funcionamento em um curto período de tempo e não produção de compostos secundários que podem ser tóxicos (SPINTI et al., 1995).

A biossorção envolve uma fase sólida (biossorvente) e uma fase líquida (adsorvato) onde se encontram as espécies metálicas dissolvidas que serão retidas na superfície do biossorvente por meio de interações físico-químicas entre os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa e os íons metálicos (FRANCO et al., 2015). Isso pode ocorrer por meio de diferentes mecanismos, como coordenação, complexação, adsorção, quelação de metais, permuta iônica e microprecipitação inorgânica (VOLESKY, 1990).

Qualquer um ou uma combinação dos mecanismos de ligação a metais listados acima podem ser funcionais aos vários graus de imobilização de uma ou mais espécies metálicas no biossorvente (VOLESKY, 1990). A biossorção ocorre quando cátions metálicos são atraídos para os locais negativamente carregados na superfície do biossorvente, tendo a participação de uma série de ligantes aniônicos, como: fosfato, carboxila, sulfeto, e grupos hidroxila de proteínas de membrana (VOLESKY, 1990).

A biossorção pode ocorrer por meio da fisiossorção e da quimiossorção. Na fisiossorção há uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o biossorvente. As interações do tipo van der Waals são de longo alcance, mas fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (ATKINS, 1994). Já na quimiossorção, as moléculas ou íons unem-se

superfície do bioissorvente por ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato (MOREIRA, 2010).

A efetividade do processo de bioissorção depende de parâmetros, como pH da solução, tipo de metal, concentração do íon, concentração da biomassa, volume, temperatura, ocorrência de pré-tratamento físico ou químico da biomassa, presença de vários ligantes na solução, sistema operacional empregado e da composição do efluente (PINO e TOREM, 2011; KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1995).

Os tipos de bioissorvente que apresentam afinidade para os metais são diversos. Dentre os mais estudados estão os microrganismos, como bactérias, fungos, leveduras e micro-algas; os vegetais macroscópicos, como algas, gramíneas e plantas aquáticas e partes ou tecidos específicos de vegetais que são subprodutos agrícolas ou da indústria, como cascas, bagaços e sementes (VOLESKY, 2004).

Para ser empregado nesse tipo de tratamento, é interessante que o bioissorvente apresente as seguintes características: possuir capacidade de adsorver íons metálicos dissolvidos; apresentar seletividade frente a diferentes espécies metálicas; ser passível de regeneração e ter baixo custo (PINO e TOREM, 2011). Bioissorventes que apresentam essa última característica são materiais abundantes na natureza ou que podem ser encontrados como subprodutos ou como resíduos industriais que normalmente não requerem pré-tratamento (ARIEF et al., 2008).

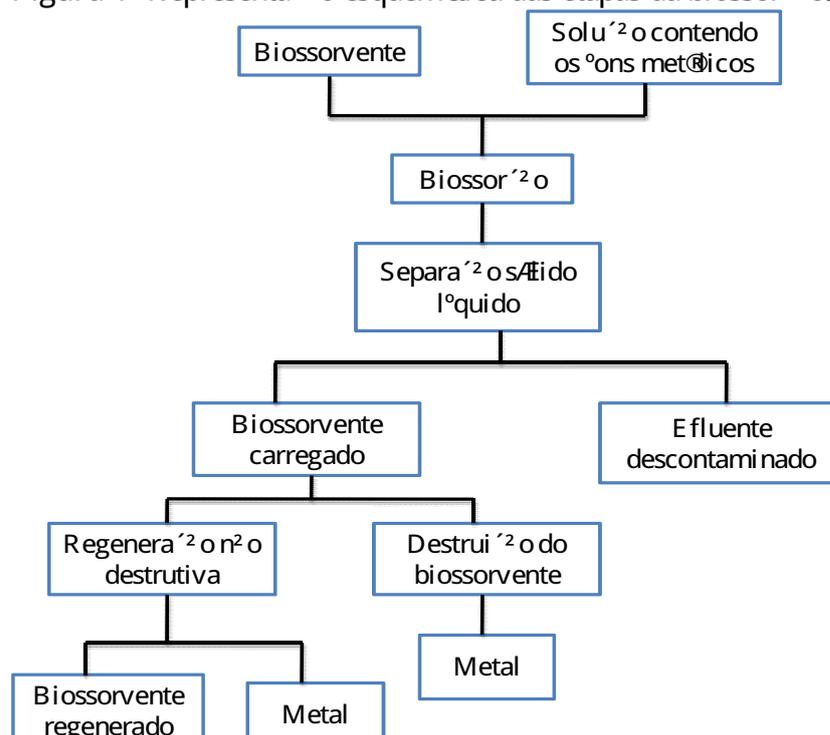
Para saber se um determinado bioissorvente pode ser aplicado ou não em um processo de bioissorção, é necessário determinar sua capacidade de bioissorção (q), a qual representa a massa de metal que é retida pela massa de bioissorvente. A expressão de q é demonstrada pela Equação 1.

$$q = \frac{m(C_i - C_f)}{M} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo, q a capacidade de bioissorção (mg g^{-1}); C_i a concentração inicial de metal na solução (g L^{-1}); C_f a concentração final de metal na solução (g L^{-1}); m a massa do bioissorvente (g) e V_0 volume da solução (L).

Em resumo, o processo de bioissorção ocorre a partir do contato do bioissorvente com o adsorvato, seguido da etapa de separação sólido-líquido, podendo haver a regeneração e o reaproveitamento da biomassa, como ilustra a Figura 1.

Figura 1 - Representa o esquema das etapas da biossorção.



Fonte: Adaptado de Franco et al., 2015.

3.3 LODO DE ESTOGO SANITÁRIO

O lodo de esgoto sanitário é um resíduo gerado a partir do tratamento do esgoto. Após a biodegradação, o esgoto é separado pelo processo de decantação em duas fases: a líquida, denominada efluente líquido, e a sólida denominada lodo de esgoto (COSTA, 2008). Esse subproduto gerado é rico em matéria orgânica e nutriente (COSTA, 2008).

As características qualitativas e quantitativas do lodo estão relacionadas com a densidade populacional, tipo de urbanização, hábitos sanitários, condições ambientais, estação do ano, perfil de saúde da comunidade que gera o lodo e tipo de sistema de tratamento existente (PROSAB, 1999). O lodo produzido por batelada é uma mistura de material bastante estabilizado em avançado nível de maturação, com sedimentos orgânicos mais frescos, recentemente depositados e pouco estabilizados (MAZIVIERO, 2011).

A maioria da matéria orgânica presente no lodo é de origem de excreta humana e é uma mistura complexa de gorduras, proteínas, carboidratos, lignina, aminoácidos, ácidos, celulose, material hímico e ácidos graxos, além de muitos microrganismos (SAITO, 2007), como fungos, bactérias e protozoários que são responsáveis pela degradação da matéria orgânica existente no esgoto (SANTOS, 2009).

O lodo de esgoto ainda pode conter contaminantes químicos, como metais tóxicos e contaminantes orgânicos provenientes de indústrias e de esgotos domésticos, podendo ser

encontrados medicamentos, produtos de limpeza, solventes, poluentes derivados de combust²o, pesticidas, entre outros (SAITO, 2007).

A grande quantidade de lodo gerado pelas esta⁷pes de tratamento de esgotos e uma preocupa⁷o ambiental, sendo necess²rio identificar alternativas para a destina⁷o desse res²duo, com agrega⁷o de valor e maior benef²cio e sociedade e menor impacto ao meio ambiente (COSTA, 2008). Atualmente, o lodo de esgoto est² sendo utilizado para produ⁷o de material de constru⁷o civil; como fertilizante, melhorando as qualidades f²sicas e qu²omicas do solo e na adsor⁷o de contaminantes como metais pesados e corantes.

Ap²as modifica⁷pes que promovem a remo⁷o do material vol²atil do lodo e a ativa⁷o de s²ti²os ativos em sua superf²cie, o res²duo s²o remanescente e apropriado para ser utilizado como biossorventes de baixo custo (ALMEIDA, 2015) por conter microrganismos, pol²meros org²nicos, coloides, part²culas minerais e componentes i²nicos como c²at²ions divalentes (COUTINHO, 2007).

3.4 MODELOS DE ISOTERMAS DE BIOSSOR⁷U⁷O

Modelos de isotermas s²o utilizados para o planejamento de sistemas de biossor⁷o. Eles descrevem o equil²brio estabelecido entre os ²ons do metal adsorvido na biomassa (q) e os ²ons que ficam na solu⁷o (C), a uma temperatura constante (PINO e TOREM, 2011).

As curvas isot²ermicas s²o determinadas por modelos matem²aticos que s²o usados para descrever como o adsorvato interage com o biossorvente (VOLESKY, 2003). De acordo com a literatura, os modelos mais usados para descrever a biossor⁷o dos ²ons met²alicos s²o os de Langmuir e Freundlich (DUARTE-NETO, 2014) e seus par²metros de equil²brio podem fornecer informa⁷pes sobre mecanismos de sor⁷o, propriedades de superf²cie e afinidades do biossorvente (VAGHETTI, 2009).

3.4.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir (Gr²afico 1) e baseado nas seguintes preposi⁷pes (AOKI, 2005; RUTHVEN, 1984):

- V As mol²eculas s²o adsorvidas por um n²mero finito de s²ti²os bem definidos, assim, o adsorvente possui uma capacidade m²xima de adsor⁷o para o adsorvato.
- V Cada s²tio pode comportar apenas uma mol²ecula de adsorbato.
- V A quantidade m²xima de adsor⁷o e a que corresponde e monocamada de mol²eculas de adsorvidas e os s²ti²os adjacentes.
- V A adsor⁷o e localizada e ocorre por colis²o de mol²eculas com s²ti²os vazios.

V No equil rio, a velocidade do processo de adsor o   igual   velocidade do processo de dessor o.

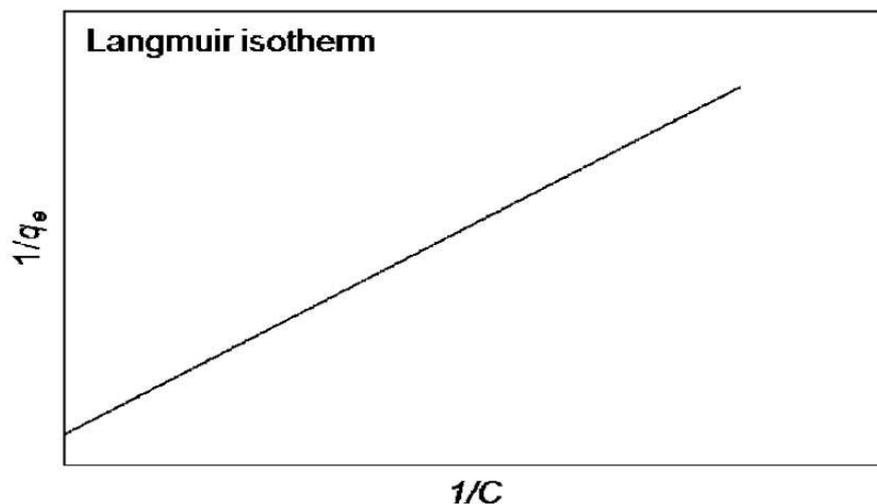
A express o da Isoterma de Langmuir   representada pela Equa o 2.

$$q = \frac{q_{\max} C_f}{b + C_f} \quad (2)$$

Sendo, q a capacidade de biossor o do adsorvato pelo biossorvente (mg g^{-1}); q_{\max} a capacidade m xima de biossor o pelo biossorvente (mg g^{-1}); b a constante do modelo de Langmuir; C_f a concentra o final de equil rio do adsorvato em solu o (mg L^{-1}).

A constante de equil rio de Langmuir (b) representa um coeficiente de parti o, ou seja, a afinidade entre o soluto e o adsorvente (BARQUILHA e COSSICH, 2014). Assim, quanto maior o valor, maior a for a de intera o.

Gr fico 1 - Representa o gr fica da Isoterma de Langmuir.



Fonte: GADD, 2008.

3.4.3 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich sup e um n mero quase infinito de s tios de biossor o em rela o ao n mero de mol culas de soluto e baseia-se no conceito que os  ons s o infinitamente acumulados na superf cie heterog nea do adsorvente (BONIOLO e MONTEIRO, 2010). Dessa forma, considera-se que esse modelo (AOKI, 2005; SUZUKI, 1990):

V N o prev, a satura o da superf cie do adsorvente uma vez que n o ocorre a forma o da monocamada e sim de multicamadas. Assumindo que se a superf cie estiver coberta, esp cias adicionais tamb m podem ser acomodadas.

- V A adsorção se torna progressivamente mais fácil medida que mais moléculas do adsorbato se acumulam na superfície do adsorbente.
- V Não há limite para a capacidade de adsorção, pois a capacidade adsorptiva tende a infinito quando a concentração da solução aumenta.

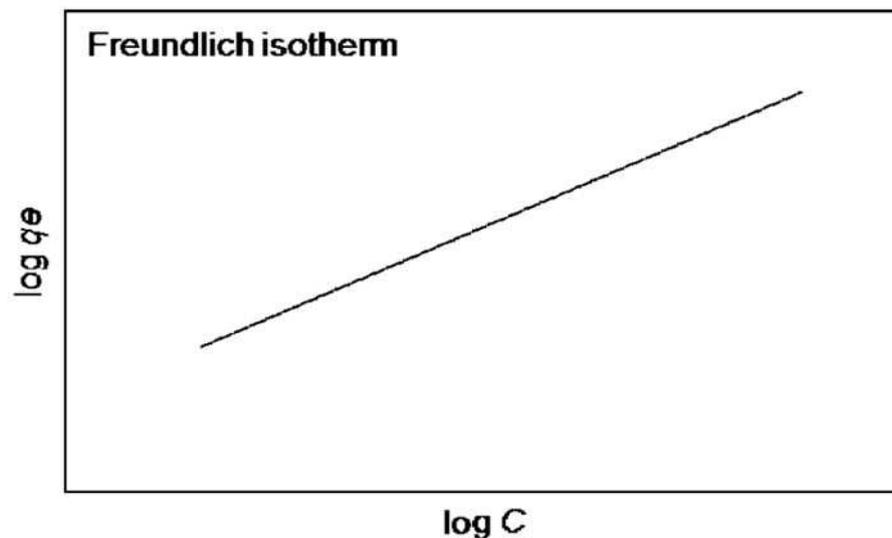
O modelo de Freundlich (Gráfico 2) segue um comportamento exponencial dado pela Equação 3.

$$q = k C_f^{1/n} \quad (3)$$

Sendo, q a capacidade de biossorção do adsorbato pelo biossorvente (mg g^{-1}); C_f a concentração final de equilíbrio do adsorbato em solução (mg L^{-1}), e k e n são constantes que devem ser avaliadas para cada adsorbato a uma dada temperatura para esse modelo.

A constante de Freundlich (k) indica a intensidade de adsorção e $1/n$ informa se a biossorção é um processo favorável ou desfavorável (BONIOLO, 2008); sendo favorável quando $1/n$ é menor que um.

Gráfico 2 - Representação gráfica da isoterma de Freundlich.



Fonte: GADD, 2008.

3.5 CINETICA DE BIOSSORÇÃO

O estudo da cinética de biossorção é de fundamental importância para compreensão desse processo, pois por meio dele são fornecidas informações sobre a retenção do adsorbato no biossorvente.

A cinética controla a eficiência do processo, fornece informações sobre a velocidade em que as reações acontecem e sobre os fatores que influenciam a taxa de reação (DOTTO, 2012). Para biossorção de espécies metálicas, os modelos cinéticos mais utilizados são o de

pseudo-primeira ordem, descrito por Lagergren, e o de pseudo-segunda ordem, descrito por Ho e colaboradores.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem assume que a bioadsorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do bioadsorvente e a solução. A forma linear desse modelo é expressa pela Equação 4 (QIU et al., 2009).

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{k_1}{q_e} t \quad (4)$$

Sendo, q_t a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_e a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg g^{-1}); k_1 a constante de velocidade da reação (min^{-1}).

Lagergren considerou que a velocidade de remoção do adsorvato com o tempo é diretamente proporcional à diferença na concentração de saturação e ao número de sítios ativos do adsorvente (RAFAEL, 2016).

Já o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, descrito pela Equação 5, é usado para descrever a quimioadsorção, que consiste na troca de elétrons entre moléculas de adsorvato e bioadsorvente, envolvendo ligações químicas, onde a velocidade da reação depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície do bioadsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio (RAFAEL, 2016).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e} + \frac{1}{K_2 q_e} t \quad (5)$$

Sendo, K_2 a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$); q_t a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_e a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg.g^{-1}).

A equação de pseudo-segunda ordem apresenta algumas vantagens, tais como não exigir o conhecimento prévio da capacidade de sorção no equilíbrio, e permitir que esse parâmetro, assim como a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem e a velocidade inicial da sorção possa ser determinada a partir da equação sem o conhecimento anterior de qualquer outro parâmetro (OLIVEIRA, 2007).

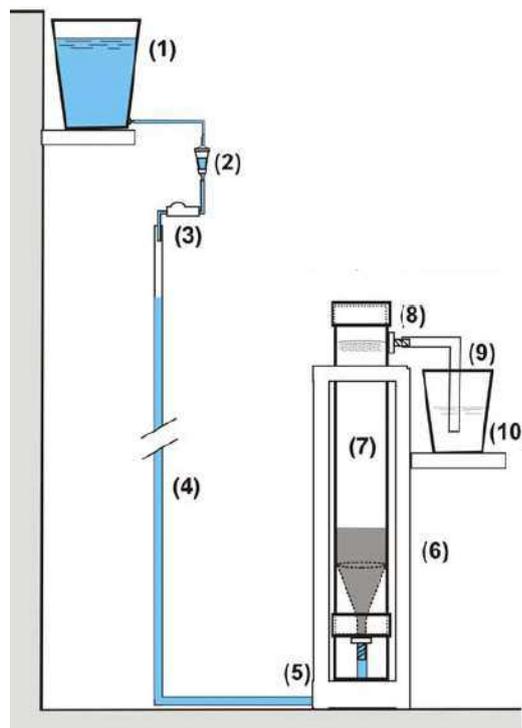
4 METODOLOGIA

Os lodos de esgoto sanitário coletados dos reatores RAB e UASB foram gentilmente concedidos pela Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgotos Sanitário (EXTRABES), localizada no bairro do Tambor, Campina Grande, Paraíba, Brasil.

Para ser utilizado como biossorvente, após coleta, os lodos foram secos durante 10 dias ao ar livre, macerados com auxílio de almofariz e pistilo e peneirados em peneira de malha de 0,4 mm a fim de reduzir o tamanho de suas partículas e aumentar a superfície de contato.

O sistema experimental (Figura 2) constituiu-se de dois reatores, cada um com 1,5 L de capacidade, carregados com dois tipos de lodo de esgoto sanitário oriundos de reator anaeróbico de batelada (RAB) e reator anaeróbico de fluxo ascendente (UASB). Os reatores eram alimentados com uma vazão de 500 mL dia⁻¹ de uma solução de sulfato de cobre, com uma concentração de 50 mg Cu (II) L⁻¹.

Figura 2 - Representação esquemática do sistema experimental utilizado.



Fonte: Barros et al., 2006.

Sendo: (1) Solução metálica; (2) Conta-gotas; (3) Controlador de vazão; (4) Mangueira de Alimentação; (5) Afluente; (6) Adsorvente; (7) Reator; (8) Efluente; (9) Recipiente receptor; (10) Solução livre do metal.

Para realiza o dos estudos de bioissor o, o sistema experimental foi monitorado durante 100 dias. Nesse per odo, amostras foram coletadas a cada tr, s dias para medir o pH de cada uma e determinar a concentra o do metal existente na solu o em espectrofot metro de absor o at mica. Dessa forma, conhecendo-se a concentra o de metal remanescente, foram determinados a capacidade de bioissor o (Equa o 1), a efici ncia de bioissor o (Equa o 6), os par metros das isotermas de Langmuir (Equa o 2) e Freundlich (Equa o 3), e os par metros da cin tica de bioissor o por meio dos modelos pseudo-primeira ordem (Equa o 4) e pseudo-segunda ordem (Equa o 5).

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{k_1 t}{1 + k_1 t}$$

sendo

sendo, C_0 a concentra o inicial de metal na solu o (g L^{-1}) e C_t a concentra o final de metal na solu o (g L^{-1}).

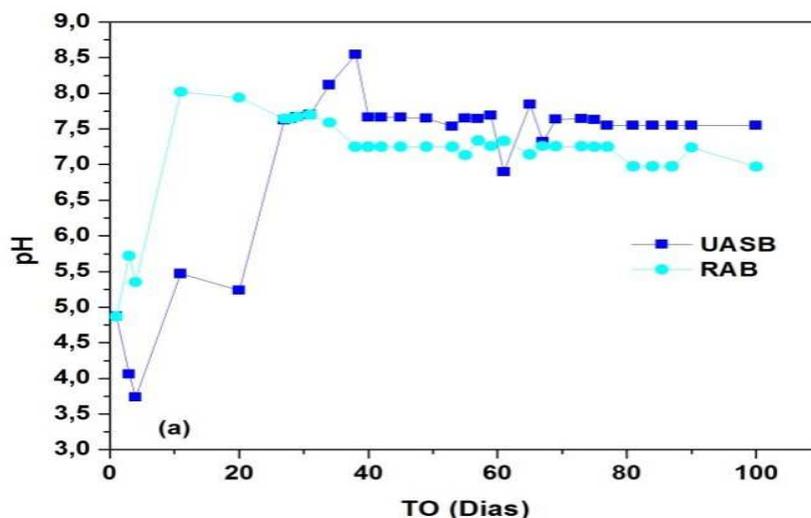
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados obtidos do experimento de biossorção do Cu(II) pelos lodos oriundos dos reatores RAB e UASB. Inicialmente é apresentada a variação do pH do meio no decorrer do processo, seguida da variação da concentração do metal na solução e capacidade de biossorção dos lodos. Por fim, são apresentados os valores dos parâmetros obtidos dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, além dos valores dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich.

5.1 pH DO MEIO

O Gráfico 3 apresenta a variação do pH no decorrer do processo de biossorção do Cu(II) pelos lodos UASB e RAB. Analisando-o, observa-se que para ambos os biossorbentes houve um aumento do pH logo nos primeiros dias do processo, tendendo à estabilidade a partir de 40 dias de operação, aproximadamente.

Gráfico 3 - Variação do pH durante a biossorção do Cu(II) .



Fonte: Autoria própria, 2016.

A retenção de íons metálicos pelos biossorbentes é um processo extremamente dependente do pH do meio. Em baixos valores de pH, a mobilidade e concentração dos íons

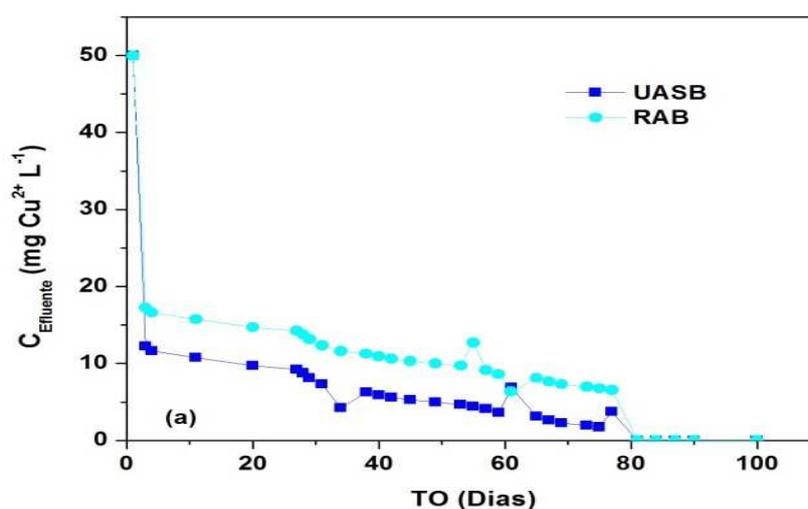
H^+ aumenta, ocorrendo assim, a biossorção preferencial dos íons hidrogênios ao invés dos íons metálicos (FONTANA et al., 2016). Já em valores de pH mais elevados, aumentam-se as cargas negativas do biossorvente e, como consequência, os íons metálicos são atraídos para sua superfície (SOUZA et al., 2015). Logo, a elevação do pH durante o processo de biossorção ocorreu devido à ocupação dos sítios ativos presentes na superfície dos biossorventes pelos íons metálicos.

Leite et al. (2009), ao realizarem a biossorção dos íons Cr (III) e Zn (II) por lodo de esgoto, obtiveram valores de pH iniciais maiores do que os obtidos nesta pesquisa. Os autores ainda observaram que após 20 dias de operação o pH começou a reduzir devido ao lodo de esgoto já estar saturado, ou seja, os sítios ativos presentes na superfície do biossorvente já foram ocupados pelos íons metálicos.

5.2 CONCENTRAÇÃO DO METAL

O Gráfico 4 apresenta a variação da concentração do íon Cu (II) no efluente durante o processo de biossorção. Pode-se observar que logo nos primeiros dias de operação houve uma redução expressiva da concentração do metal no efluente. Para a biossorção realizada com lodo UASB, foram removidos $37,77 \text{ mg Cu (II) L}^{-1}$. Já biossorvendo o metal com lodo RAB houve uma remoção de $32,76 \text{ mg Cu (II) L}^{-1}$. A eficiência de biossorção do lodo UASB variou de 75,54% a 96,51%, e a do lodo RAB variou de 65,51% a 87,30%.

Gráfico 4 - Variação da concentração do íon Cu (II) durante o processo de biossorção pelos lodos oriundos de reatores UASB e RAB.



Fonte: Autoria própria, 2016.

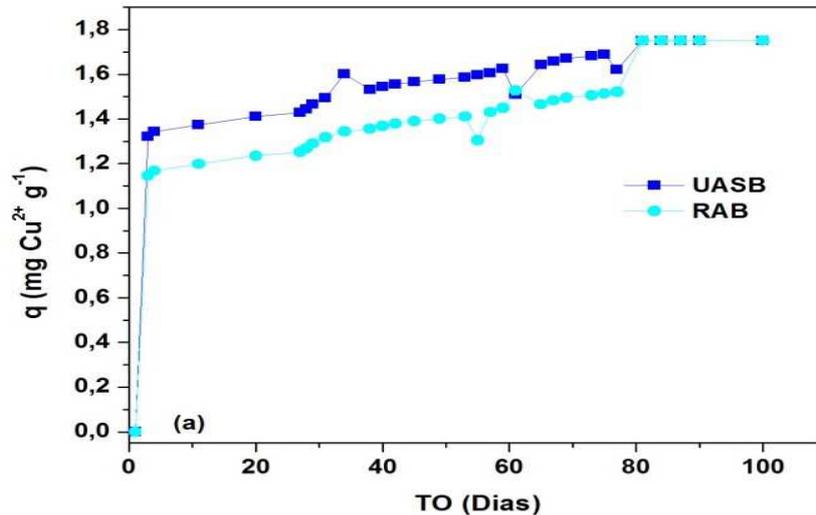
Maciel et al. (2007) ao realizarem a biossorção do cromo a partir de lodo de esgoto oriundo de reator RAB obtiveram logo nos quatro primeiros dias de operação uma remoção de 26,14 mg Cr³⁺ L⁻¹, tendo no final do processo uma concentração de metal de 1,03 mg Cr³⁺ L⁻¹. A taxa inicial de remoção do metal foi de 47,70% e a final foi de 97,94%.

Silva e Santos (2010), ao realizarem a biossorção do ^{on} Cu (II) por lodo de esgoto oriundo de reator UASB obtiveram resultados semelhantes aos obtidos nessa pesquisa, alcançando uma remoção máxima de 97,5% desse metal.

5.3 CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO

A capacidade de biossorção em função do tempo de operação, demonstrada no Gráfico 5, fornece o tempo necessário para que seja atingido o equilíbrio entre o biossorvente e a solução de metal (FERREIRA et al., 2007). É possível observar que por volta dos 80 dias de operação o equilíbrio foi atingido, ou seja, a concentração de metal presente na solução era igual à quantidade de metal adsorvida.

Gráfico 5 - Capacidade de biossorção do ^{on} Cu (II) pelos lodos UASB e RAB.



Fonte: Autoria própria, 2016.

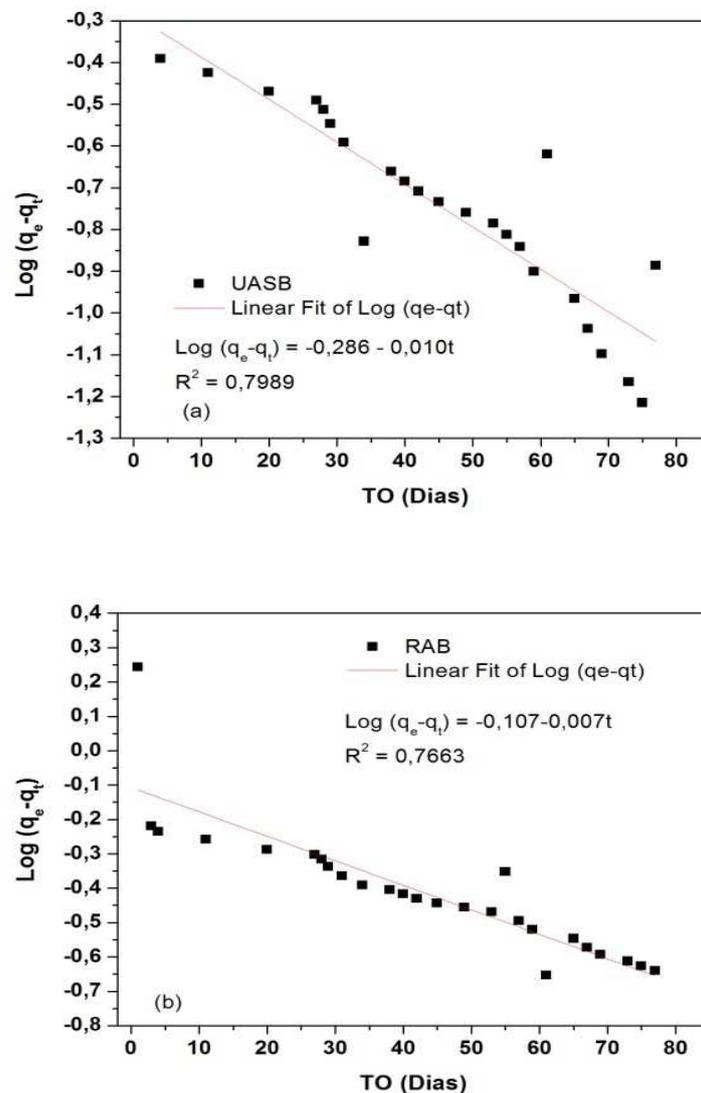
A capacidade de biossorção do metal pelo lodo UASB variou de 1,322 a 1,689 mg Cu (II) g⁻¹, e para o lodo RAB houve uma variação de 1,146 a 1,527 mg Cu (II) g⁻¹. Para ambos os biossorventes utilizados houve um aumento gradativo da capacidade de biossorção, devido ao estabelecimento do processo de captura do metal pela superfície dos biossorventes (BARROS, 2006).

Ao realizar a biofixação do íon Cu por lodo de esgoto, Barros (2006) obteve resultados semelhantes aos obtidos nesse trabalho, apresentando uma variação na capacidade de biofixação em torno de 0,44 a 1,42 mg Cu (II) g⁻¹.

5.4 MODELOS CINÉTICOS

O Gráfico 6 apresenta as curvas do modelo cinético pseudo-primeira ordem de Lagergren para o processo de biofixação do íon Cu (II) pelos biofixadores lodo UASB (a) e lodo RAB (b).

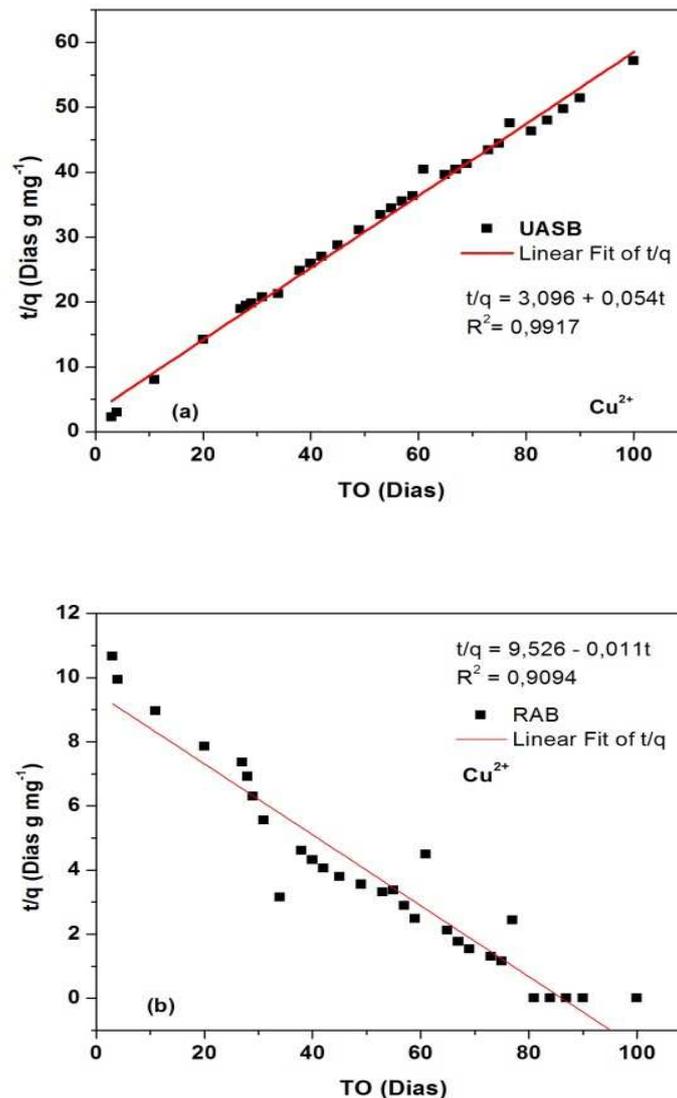
Gráfico 6 - Modelo cinético pseudo-primeira ordem da biofixação do íon Cu (II) no (a) UASB e (b) RAB.



Fonte: Autoria própria, 2016.

O Gráfico 7 apresenta as curvas do modelo cinético pseudo-segunda ordem de Lagergren para o processo de biossorção do íon Cu^{2+} pelos biossorbentes lodo UASB (a) e lodo RAB (b).

Gráfico 7- Modelo cinético pseudo-segunda ordem da biossorção do íon Cu^{2+} no (a) UASB e (b) RAB.



Fonte: Autoria própria, 2016.

Na Tabela 1, são apresentados os dados referentes aos parâmetros cinéticos calculados para os modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem de Ho. Os resultados obtidos comprovam que a biossorção do íon Cu^{2+} por ambos os biossorbentes segue a cinética de pseudo-segunda ordem, uma vez que o coeficiente de linearidade (R^2) desse modelo foi o mais próximo de 1. Ao seguir esse modelo, o processo de biossorção

ocorre por meio da quimiossorção, ou seja, há uma forte interação entre o adsorvato e biossorvente.

Tabela 1 - Valores dos parâmetros obtidos do modelo de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para o íon Cu (II).

Pseudo-primeira ordem			
Parâmetros Adsorventes	k_1 (mg.g ⁻¹ dia ⁻¹)	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	R^2
Lodo do UASB	4,342B10 ⁻³	0,517	0,7989
Lodo do RAB	3,040B10 ⁻³	0,781	0,7663

Pseudo-segunda ordem			
Parâmetros Adsorventes	k_1 (mg.g ⁻¹ dia ⁻¹)	q_{eq} (mg.g ⁻¹)	R^2
Lodo do UASB	9,419B10 ⁻³	18,518	0,9917
Lodo do RAB	1,270B10 ⁻³	90,910	0,9094

Legenda: k_1 é a constante de velocidade de reação de pseudo-primeira ordem; k_2 é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem; q_{eq} é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio e R^2 é o coeficiente de determinação.

Fonte: Autoria própria, 2016.

Pode-se observar que para a biossorção do íon Cu (II) por lodo UASB, foi obtido o maior valor do parâmetro k_2 , indicando que esse metal necessita de uma quantidade maior de biossorvente para remover 1mg em um período de um dia sob condições semelhantes à biossorção por lodo RAB (LAVARDA, 2010). Este fato também está associado ao menor valor de q_{eq} obtido nesse sistema (LAVARDA, 2010).

5.5 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para biossorção do íon Cu (II).

Tabela 2 - Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para bioadsorção do $\text{Cu}(\text{II})$.

Isotermas Adsorventes	Langmuir		Freundlich	
	$q_{m\max}$ (mg Cu (II).g ⁻¹)	b (L.mg ⁻¹)	$k_f(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$	n
Lodo do UASB	1,295	1,333	1,882	8,996
Lodo do RAB	1,028	0,409	2,595	3,644

Legenda: $q_{m\max}$ é a capacidade máxima de bioadsorção do adsorbato pelos bioadsorventes em massa (mg) do metal por massa (g) do bioadsorvente; b é a energia de ligação livre de bioadsorção; k_f é a capacidade de bioadsorção do material; e n é a eficiência do processo de bioadsorção.

Fonte: Autoria própria, 2016.

Em relação ao modelo de Langmuir, a quantidade máxima de bioadsorção ($q_{m\max}$) apresentou um resultado superior para o lodo UASB. O parâmetro b expressa o grau de afinidade entre o adsorbato e o bioadsorvente (SHENG, et al., 2004). Dessa forma, pode-se concluir que o $\text{Cu}(\text{II})$ apresentou uma maior afinidade para o mesmo bioadsorvente.

Já em relação aos parâmetros encontrados para o modelo de Freundlich, o valor de k_f , obtido para o lodo RAB, sugere uma alta bioadsorção do $\text{Cu}(\text{II})$ e indica que esse bioadsorvente apresenta uma grande capacidade de reter tal metal. O valor de n na faixa de $1 < n < 10$, indica uma bioadsorção favorável (PORPINO et al., 2009) e é relativo à distribuição de sítios unidos aos sítios ativos no bioadsorvente (PINO; TOREM, 2011). Sendo assim, pode-se considerar que a bioadsorção do $\text{Cu}(\text{II})$ foi favorável para ambos os bioadsorventes, sendo mais favorecida para o lodo UASB.

Como os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos do modelo de Langmuir foram mais favoráveis para o lodo UASB, e o valor de k_f referente ao modelo de Freundlich foi mais favorável para o lodo RAB, pode-se inferir que a bioadsorção do $\text{Cu}(\text{II})$ pelo lodo UASB segue o modelo de Langmuir, ou seja, a bioadsorção ocorre em monocamadas e os sítios de bioadsorção são considerados uniformes (BOAS et. al, 2012); e que bioadsorção do $\text{Cu}(\text{II})$ pelo lodo RAB segue o modelo de Freundlich, ou seja, a bioadsorção ocorre em multicamadas e os sítios são infinitamente adsorvidos na superfície do bioadsorvente (DAY IHA et al., 2008). Isso pode ter ocorrido pelo fato dos lodos apresentarem uma composição diferente.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos da biossorção do íon Cu (II) pelos lodos de UASB e RAB, pode-se concluir que:

- V O processo de biossorção ocorreu em valores de pH básico, devido a desprotonação dos sítios ativos dos biossorbentes ocasionada pela ação hidrolítica da solução metálica.
- V A biossorção do íon Cu (II) foi eficiente, visto que houve uma redução expressiva da concentração desse metal logo nos primeiros dias do processo.
- V O modelo que melhor descreve a biossorção do íon Cu (II) foi o de pseudo-segunda ordem de Lagergren para ambos os biossorbentes utilizados.
- V Os valores dos parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir foram satisfatórios para o lodo UASB. Já os obtidos da isoterma de Freundlich foram satisfatórios para o lodo RAB.

REFERÊNCIAS

- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Interaction profile for lead, manganese, zinc, copper. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp15.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2016.
- ALMEIDA, M. N. F. Adsorventes a partir do lodo de esgoto para remoção de compostos lipofílicos presentes na madeira. 101f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Minas Gerais, Montes Claros, 2015.
- AOKI, V. I. Notas de aula sobre as isotermas de adsorção. Disciplina: Tópicos de química para engenharia ambiental. 2005. 12f. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- ARIEF, V.O.; TRILESTARI, K.; SUNARSO, J.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Review: Recent Progress on Biosorption of Heavy Metals from Liquids Using Low Cost Biosorbents: Characterization, Biosorption Parameters and Mechanism Studies. *Clean Journal*, v.32, p.937-962, 2008.
- BARQUILHA, C. E. R.; COSSINCH, E. S. Biossorção de íons níquel em alga marinha *Sargassum SP.* Livre e imobilizada em alginato. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 20., 2014, Florianópolis, SC, p.1-7, 2014.
- BARROS, A. J. M. Estudo da formação de complexo pelo processo de biossorção. 2006. 140f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Natureza) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 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.
- BONIOLO, M. R.; YAMAURA, M. MONTEIRO, R. A. Biomassa residual para remoção de íons urânio. *Química Nova Escola*, v.33, n.3, 2010.
- BONIOLO, M. R. Biossorção 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.
- CALFA, B. A.; TOREM, M. L. Uso de Biomassa em Processo Combinado Biossorção/Flotação para Remoção de Metais Pesados. Relatório de Atividades do Projeto de Iniciação científica, 01 de agosto de 2004 a 31 de julho de 2007. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2007.
- CORRNA, T. L. Bioacumulação de metais pesados em plantas nativas a partir de suas disponibilidades em rochas e sedimentos: o efeito na cadeia trófica. 2006. 157f. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais) - Escola de Minas, Universidade de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

COSTA, A. N. et al. Lodo de Esgoto: Utilização Sustentável. 2. ed. Vitória: DCM; Incaper, 2008.

COUTINHO, F. R. Biossorção de metais pesados em lodo ativado: estudo da influência do pH e do tempo de retenção. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 17, 3p, 2007.

DAHIYA, S.; TRIPATHI, R. M.; HEGDE, A. G. Biosorption of heavy metals and radionuclide from aqueous solutions by pretreated oyster shell biomass. *Journal of Hazardous Materials*, v.150, p.376-386, 2008.

DOTTO, G. L. Biossorção de corante alimentício utilizando nanopartículas de *Spirulina platensis*. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, 2012.

DUARTE-NETO, J. F. et al. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.9, n.1, 2014.

FERREIRA J. M. et al. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces cerevisiae*. *Química Nova*, v.30, n.5, p.1188-1193, 2007.

FONTANA, K. B. et al. Biossorção de Pb (II) por casca de urucum (*Bixa orellana*) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. *Química Nova*, v.XY, n.00, p.1-7, 2016.

FRANCO, C. C.; CASTRO, M. M.; WALTER, M. E. Estudo das cascas de banana das variedades prata, caturra e maçã na biossorção de metais pesados gerados pelos efluentes dos laboratórios do Centro Universitário de Belo Horizonte. *E-xacta*, v.8, n.1, p.99-115, 2015.

GADD, G. M. Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.84, p.13-28, 2009.

GUERRA, T. A. Cobre: Deficiência e intoxicação. Universidade Federal do Rio Grande Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/lacvet/restrito/pdf/cobre.pdf>>. Acesso em 01 de outubro de 2016.

KAPOOR A.; VIRARAGHAVAN T. Biosorption - An Alternative Treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: A Review. *Bioresource Technology*, Essex. (53 Pt 3): p.195-206, 1995.

LAVARDA, F. L. Estudo do potencial de biossorção dos íons Cd (II), Cu (II) e Zn (II) pela macroalga *Eichhornia crassipes*. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Toledo, PR, 2010.

LEITE, V. D. et al. Estudo da quimiossorção de metais em reatores de coluna aerados. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 25, Recife, 2009.

MACIEL, W. S. et al. Estudo da quimiossorção do cromo em colunas verticais carregadas com lodo de esgoto. In: Associação Brasileira de Química, 47, Natal, 2007.

MAZIVIERO, G. T. Avaliação do potencial citotóxico, genotóxico e mutagênico de lodo de esgoto por meio dos sistemas-teste *Allium cepa* e *Tradescantia pallida*. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, 2011.

MOREIRA, D. R. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. 2010. Dissertação (Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

OLIVEIRA, E. A. Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffacylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis. 2007. 145 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá Maringá 2007.

PINO, G. H.; TOREM, M. L. Aspectos Fundamentais da biossorção de metais n^o ferrosos - estudo de caso. *Tecnol. Metal. Master. Miner.*, São Paulo.(8 Pt 1): p.57-63, 2011.

PORPINO, K. K. P.; BARRETO, M. C. S.; Cambuim, K. B.; Carvalho Filho, J. R.; Toscano, I. A. S.; Lima, M. A. Fe (II) adsorption on *Ucidescordatus* crabshells. *Química Nova*, v.34, p.928-932, 2011.

PROSAB. Manual prático para compostagem de bioresíduo. Rio de Janeiro: ABES, 84 p, 1999.

QIU, H.; PAN, L.L.; ZHANG, Q.J.; ZHANG, W.; ZHANG, Q. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal Zhejiang University Science*, A 10, p.716-724, 2009.

RAFAEL, H. M. Biossorção do corante têxtil preto reafixsuper 2R com bagaço de malte. 2016. 54 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia, 2016.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA. Cobre. *Química Nova Escola*. v.34, n.3, p.161-162, 2012.

RUTHVEN, D. R. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley, 1984.

SAITO, M. L. O uso do lodo na agricultura: precauções com os contaminantes orgânicos. Jaguaribana: Embrapa Meio Ambiente. 35 p, 2007.

SANTOS, R. F. et. al. Contaminação por cobre em solos de vinhedos: efeitos em parâmetros bioquímicos de batata. 2012. 8f. In: Anais do XVI Simpósio de ensino, pesquisa e extensão, 16. Santa Maria, 2012.

SANTOS, E. R. Caracterização química, microbiológica e toxicidade do lodo de esgoto da estação mangueira, Pernambuco, Brasil. 69f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais) Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2009.

SENA, L. F. et al. Capacidade de biossorção do metal níquel em três biossorbentes orgânicos. In: Anais do Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia, 2016. Foz do Iguaçu, 2016.

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, R. P.; SANTOS, T. C. Redução da concentração de metais pesados em efluentes utilizando reatores de fluxo ascendente em série. In: Congresso Brasileiro de Química, 50, Cuiabá/MT, 2010.

SOUZA, W. D. M. et al. Aplicação da casca da laranja para remoção de metais pesados: uma revisão. *Química: ciência, tecnologia e sociedade*, v.4, n.1, 2015.

SPINTI, M.; ZHUANG, H.; TRUJILLO, E. M. Evaluation of immobilized biomass beads for removing heavy metals from wastewaters. *Water Environ. Res.*, 67: p.943-652, 1995.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Japan: Elsevier, v. 25, 1990.

VAGHETTI, J. C. P. Utilização de biossorbentes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos. 2009. 84 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

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, Amsterdam*, v.59, n.2-3, p.203-216, 2001.

VOLESKY, B. Biosorption and biosorbents. In: Volesky B., editor *Biosorption of Heavy Metals*. Florida: CRC press; 1990.