

USO DE TÉCNICAS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUAS

Gustavo Ferreira Coelho*¹, Affonso Celso Gonçalves Jr.¹, Ricardo Felipe Braga de Sousa¹, Daniel Schwantes², Alisson Junior Miola¹ e Caio Vinicius Ramires Domingues¹

¹Universidade Estadual do Oeste do Paraná – UNIOESTE, Centro de Ciências Agrárias, *Campus* de Marechal Cândido Rondon, Rua Pernambuco nº 1777, CEP: 85960-000, Bairro Universitário, Marechal Cândido Rondon, PR. E-mail: gf_coelho@yahoo.com.br*, affonso133@hotmail.com, r_felipe_b@hotmail.com, ali_miola_@hotmail.com, caio-domingues@hotmail.com. *autor para correspondência

²Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Ambiental, Campus de Toledo, Avenida União, nº 500, CEP: 58902-532. Jardim Coopagro, Toledo, PR. E-mail: daniel.schwantes@pucpr.br

RESUMO: A presente pesquisa de caráter bibliográfico aborda acerca dos atuais problemas de poluição dos cursos hídricos por metais pesados, apresentando o processo de biossorção como alternativa para descontaminação de águas, utilizando-se para tal resíduos agroindustriais de alta disponibilidade e baixo custo, agregando valor a cadeia produtiva agroindustrial brasileira e fornecendo um novo destino a estes resíduos sólidos. O processo de adsorção é descrito de maneira bastante aprofundada, mediante dados experimentais obtidos em laboratório nas mais recentes pesquisas científicas, as quais utilizam em suma estudos de cinética, equilíbrio, termodinâmica e dessorção de íons metálicos em soluções. O processo sortivo é descrito por meio dos modelos matemáticos lineares de pseudoprimeira-ordem, pseudossegunda-ordem, Elovich, difusão intrapartícula, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e parâmetros termodinâmicos como entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. O processo sortivo tem apresentado resultados satisfatórios para descontaminação de íons metálicos em águas, sendo o uso de adsorventes naturais em muitos casos de eficiência igual ou superior a adsorventes modificados química e fisicamente. Desta forma o uso de biossorventes para descontaminação de águas poluídas com metais pesados é benéfico especialmente quando são utilizados resíduos agroindustriais, expandido as fronteiras econômicas e sociais, sendo uma alternativa viável e sustentável para descontaminação de corpos hídricos.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorventes naturais, íons metálicos, descontaminação de águas.

USE OF ADSORPTION TECHNIQUES UTILIZING AGROINDUSTRIAL WASTE IN THE REMOVAL OF CONTAMINANTS IN WATERS

ABSTRACT: The present research with bibliographic character approaches about the current problems of hydric contamination by heavy metals, presenting the biosorption process as one alternative for the decontamination of waters, using for this purpose agroindustrial wastes of high availability and low cost, generating value to the brazilian agroindustrial productive chain and providing a new destiny to its solid wastes. The adsorption process is described in a very profound way, showing experimental data obtained at laboratory from the most recent scientific researches, which use in general: Studies of kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption of metallic ions in solutions. The sorptive process is described by the linear mathematical models of pseudo first-order, pseudo second-order, Elovich, intraparticle diffusion, Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and thermodynamic parameters as enthalpy, entropy and Gibbs free energy. The sorptive process has presented satisfactory results for the decontamination of waters with metallic ions, being the use of natural adsorbents in many cases with equal or higher efficiency from adsorbents modified

chemically or physically. In this way, the use of biosorbents for decontamination of waters polluted with heavy metals beneficial when specially when are used agroindustrial wastes, expanding the economic and social border, being one viable and sustainable alternative for the decontamination of waters bodies.

KEY-WORDS: Natural adsorbents, metallic ions, water decontamination.

INTRODUÇÃO

Diversos setores agroindustriais e de alimentos, produzem grandes quantidades de resíduos sólidos, que, por sua vez, podem constituir sérios problemas de disposição final e possuir potencial poluente (Pinto et al., 2006). Esses resíduos são provenientes do beneficiamento do produto de culturas como: cana de açúcar, arroz, crambe, moringa, pinus, pinhão-manso, castanha de caju, castanha do Brasil, açaí, muitas dessas já consolidadas no mercado e outras ainda em expansão.

Nesse aspecto que a criação de sistemas agroindustriais sustentáveis tem sido uma busca constante junto às cadeias produtivas agropecuárias, diversos trabalhos apresentam resultados promissores quanto ao uso de resíduos agroindustriais na descontaminação de ambientes aquáticos, como a casca de arroz (Tarley e Arruda, 2004), palha de trigo (Dang et al., 2009), biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) (Gonçalves Jr. et al., 2009), bagaço de cana (dos Santos et al., 2010), torta de *Moringa oleifera* L. (Gonçalves Jr. et al., 2013; Menhegel et al., 2013), torta de *Crambe abyssinica* H. (Rubio et al., 2013a; Rubio et al., 2013b) casca de *Pinus elliottii* (Gonçalves Jr. et al., 2012; Strey et al., 2013), resíduos da indústria da mandioca (Schwantes et al., 2013) e biomassa de Pinhão manso (*Jatropha curcas*) (Nacke et al., 2013). Da mesma maneira, atualmente ações estão sendo implementadas visando o desenvolvimento de tecnologias e processos que possibilitem o aproveitamento integral de outras culturas.

A contaminação por metais tóxicos ou agrotóxicos em ambientes aquáticos é outro problema preocupante devido à toxicidade, abundância e persistência destes contaminantes, e subsequente acumulação em habitats aquáticos, microorganismos, na flora e fauna aquática, que, por sua vez, podem entrar na cadeia alimentar e provocar efeitos significativos sobre a saúde humana no longo prazo (Cabukdhara e Nema, 2012).

De acordo com Ahmaruzzaman, (2011) a remoção de contaminantes de águas residuais de forma eficiente tornou-se uma questão importante hoje. Alguns métodos como precipitação, seguido de coagulação, ou filtração por membrana, tem sido utilizados para a remoção de metais de água. No entanto, estes processos tornam-se inviáveis por produzir

volumes de lamas e baixa remoção de metais, ou serem de alto custo limitando o uso na prática (Hsu, 2009; Ahmaruzzaman, 2011). Dentre os diversos métodos, o processo de adsorção é um dos métodos eficazes usados para remoção de metais pesados a partir de solução aquosa (Özacar et al., 2008).

Adsorção utilizando carvão ativado é um método bem conhecido para a remoção de contaminantes, porém o alto custo do carvão ativado restringe o seu uso. Desta forma, alternativas mais baratas e eficazes devem ser priorizadas (Hsu, 2009). Materiais alternativos tais como subprodutos e resíduos de processos industriais têm sido avaliados devido a sua alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e a sua alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado (Valdman et al., 2001).

Em geral, para um adsorvente poder ser caracterizado como "de baixo custo", requer que seja de natureza abundante e fácil obtenção, ou seja, um subproduto/resíduo de uma indústria, necessitando de pouco processo para ser utilizado. Materiais naturais ou determinados resíduos de operação industrial ou agrícola são algumas fontes de adsorventes de baixo custo, geralmente, estes materiais são localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades. Portanto, eles são baratos e têm pouco valor econômico (Mohan e Pittman Jr., 2007)

Diante disto, este trabalho visa abordar a técnica de adsorção, utilizada na remediação de águas contaminadas, considerando ainda o uso de resíduos derivados da agroindústria como adsorvente, podendo agregar valor ao coproduto de diversas culturas, promovendo assim, maior sustentabilidade no desenvolvimento.

REVISÃO BILIOGRÁFICA

Legislação brasileira

Com a finalidade de gerenciar os recursos hídricos no território brasileiro e disciplinar o aproveitamento da água, em 1934 o Brasil lançou a sua corrida em busca de proteção dos recursos hídricos, por meio do Decreto nº 24.643, instituindo o “Código de Águas” que tinha como seu maior objetivo, dividir as águas de uso Público, Comum e Particular. Entretanto após meio século de aplicação desta Lei, conflitos em torno da disponibilidade e da qualidade dos mananciais hídricos foram surgindo e levaram a sociedade a cobrar novos arranjos legais, tanto na esfera federal como estadual, para melhor gerenciar esses recursos (Brasil, 1934).

A partir da década de 1980 começam a surgir novas legislações para estabelecer os padrões de qualidade da água nos recursos hídricos, ao contrário do passado na qual as

legislações ambientais aplicavam preferencialmente aspectos de classificação, utilização e discussões sobre a gestão da água.

Em 1986 o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece por meio da Resolução nº 20 a classificação dos corpos de água, diretrizes ambientais para o enquadramento, condições e padrões de lançamentos de efluentes (Brasil, 1986). Mais tarde, esta resolução foi revogada pela Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 a qual dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e dá diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes (Brasil, 2005). Esta resolução visava enquadrar as diretrizes ambientais e os critérios de classificação dos corpos d'água.

O Ministério da Saúde estipulou uma legislação para o controle da qualidade da água para o consumo humano somente em dezembro de 2000, por meio da Portaria nº 1469 (Brasil, 2000). A partir desta portaria, advém outra, a Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade (Brasil, 2004).

Ambas as legislações, a Resolução nº 357/2005 do CONAMA e a Portaria nº 518/2004 do MS objetivam melhorias para o avanço da legislação ambiental, contribuindo para conservação dos recursos naturais de todo o território brasileiro.

Ambas as legislações atribuem limites para a presença de metais tóxicos nos recursos hídricos brasileiros e determinam valores máximos permitidos (VMP) das concentrações para os metais Cd, Pb Cr, Zn e Cu.

De acordo com a Tabela 1, podem-se comparar os valores máximos permitidos entre a Resolução nº 357 de 2005 do CONAMA e a Portaria nº 518 de 2004 do Ministério da Saúde.

Tabela 1: Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e Portaria nº 518 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb, Cr, Zn e Cu

Metais	CONAMA nº 357 (2005) (mg L ⁻¹)	Portaria nº 518 M.S. (2004) (mg L ⁻¹)	CONAMA nº 430 (2011) (mg L ⁻¹)
	Águas Doces	Padrão Potabilidade	Padrões de lançamentos de efluentes
Cd	0,01	0,005	0,2
Pb	0,033	0,01	0,5
Cr	0,05	0,05	*
Zn	5,0	5,0**	5,0
Cu	0,005	2,0	1,0

* Resolução CONAMA nº 430/2011 Padrões de lançamentos de efluentes: Cr (III) 1 mg L⁻¹, Cr (VI): 0,1 mg L⁻¹.

** Valores referentes ao padrão de aceitação para consumo humano;

Atualmente a portaria nº 2914 de 12/12/2011 substituiu integralmente a Portaria nº 518 do M.S., no dia 14 de dezembro de 2011 o M.S. publicou no Diário Oficial da União a fazendo esta revogação e estabelecendo um prazo máximo de vinte e quatro meses para que os órgão e entidades sujeitos à aplicação desta Portaria promovam as adequações necessárias; contudo, a Portaria nº 2.914 não altera os VMP para os metais em estudo (Brasil, 2011a). Em outro caso, a Resolução do CONAMA, nº 430 de 13 de maio de 2011, também foi estabelecida, visando alterar parcialmente e complementar a Resolução nº 357 do CONAMA. Neste caso, a Resolução do CONAMA, nº 430 não substitui os padrões de potabilidade para águas de classe 3 (Brasil, 2011b).

Somente a exigência formal da legislação brasileira não é suficiente para que essas leis sejam cumpridas. Vários recursos hídricos certamente já foram usados como fins de despejo de resíduos contaminados por metais, como Cd, Pb, Cr, Zn e Cu e diversos outros contaminantes. Por isso há a necessidade de pesquisas que visem remediar e descontaminar a água de forma eficiente, independente de seus diversos fluxos, buscando economia e sustentabilidade.

Remediação de águas contaminadas

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o conseqüente crescimento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente em relação à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Em função deste fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante frequentes em todo o mundo (Tiburtius et al., 2004).

A implementação da remediação dessas áreas tenta minimizar os problemas ambientais ocorridos em função dessas ações.

Segundo o Brasil (2009), a remediação é uma das ações de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando à remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes de solo e de água subterrânea até níveis aceitáveis ambientalmente, tendendo a redução de riscos ambientais ou de exposição de trabalhadores e usuários do local e do recurso.

O risco de contaminação dos ecossistemas por metais tóxicos tem feito com que a ciência busque alternativas que possam impedir, ou pelo menos, diminuir os efeitos poluidores desses metais, ou ainda, remediar os ambientes já contaminados (Tito et al., 2008).

Uma das alternativas de remediação de recursos naturais contaminados por metais é o processo de adsorção, que regula a mobilidade e a biodisponibilidade dos poluentes em solução (Araújo et al., 2002).

Esse processo é muito viável principalmente quando se trata da utilização dos adsorventes naturais como materiais alternativos na remoção de íons metálicos em solução, que têm sido muito atrativa em detrimento às técnicas convencionais, pois as principais vantagens são atribuídas a alta eficiência, diminuição do uso de produtos sintéticos e utilização do produto “*in natura*”, dispensando qualquer tratamento prévio, além disso, ainda possibilita a recuperação do metal. Dessa maneira, os adsorventes naturais constituem-se em uma excelente alternativa para a remediação química pela sua grande capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade (Ahalya et al., 2003).

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.

Na adsorção, à substância que sofre o processo dá-se o nome de adsorvato e àquela que o promove dá-se o nome de adsorvente. Os principais componentes da adsorção são o solvente, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os elementos retidos pela superfície (Curbelo, 2002).

Processo de Adsorção

A adsorção é um processo espontâneo de transferência que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou um líquido. Este material sólido apresenta a propriedade de reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes (Xu et al., 2002).

No processo de adsorção é a posição dos grupos funcionais do adsorvato sobre a superfície do adsorvente que determina o tipo de ligação entre adsorvato/adsorvente e, assim determina se o processo é físico ou químico (McKay, 1996)

Alguns métodos convencionais de tratamentos, por exemplo: Precipitação, troca iônica, tratamento eletroquímico, floculação, ozonização e filtração, que são utilizados para descontaminação de efluentes com metais tóxicos, geralmente são limitados por serem tecnicamente ou economicamente não viáveis devido ao tempo de detenção de alto custo, tornando-se de difícil aplicação principalmente quando essas técnicas são utilizadas para remover metais dissolvidos em grandes volumes de água, além de produzirem resíduos sólidos que são mantidos e armazenados, gerando um outro problema grave. (Ferreira et al. 2007; Sousa et al, 2007; Kanitz Junior et al. 2009)

A adsorção ainda é um tratamento alternativo sendo muito eficiente para remoção de metais tóxicos, pois durante a adsorção, ocorre o acúmulo de um determinado elemento, ou substância, na interface da superfície sólida e da solução adjacente (Cohen-Shoel et al. 2002; Sousa et al. 2007; Kanitz Junior et al. 2009).

Diversas pesquisas científicas relatam a avaliação do processo de adsorção por meio de estudos de cinética, equilíbrio, termodinâmica, dessorção entre outros.

O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente através das isotermas de adsorção (Volesky, 2004). Sendo normalmente alterado pelos modelos clássicos de Langmuir e Freundlich.

Tipos de adsorção

O processo de adsorção pode ser classificado como adsorção química e adsorção física, dependendo da natureza das forças superficiais. A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é adsorção física ou química (Ho e McKay, 1999). Contudo, a diferenciação entre as duas formas não é considerada simples, já que em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e também existe a possibilidade da existência de situações intermediárias (Volesky, 1990).

A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente devido à existência de forças de Van der Waals (do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido), sem a ocorrência de uma reação química e apresenta energia de adsorção relativamente baixa em relação à quimiossorção, possuindo caráter reversível. Na fisiossorção, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e além desta, outras podem ser depositadas. É um fenômeno rápido e

permite a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado dessorção (Adamson e Gast, 1997).

Na adsorção química ou quimiossorção ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares) (Melo, 2009).

Cinética de adsorção

A cinética química é o ramo da química que estuda as velocidades e mecanismos das reações. A velocidade de uma reação é a medida da rapidez com que se formam os produtos e se consomem os reagentes. O mecanismo de uma reação consiste na descrição detalhada da seqüência de etapas individuais que conduzem os reagentes aos produtos (RUSSELL, 1994).

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (Fernandes, 2005).

Soares (1998) considera que a cinética de adsorção possui três etapas no processo de adsorção, que são respectivamente:

- a) O transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente;
- b) A difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente e;
- c) A adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente.

Segundo o mesmo autor, a primeira etapa pode ser afetada pela concentração do fluido e pela agitação, significando que o aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa já depende da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

A cinética de adsorção seria então inicialmente mais rápida, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente. A medida que a adsorção vai ficando mais lenta o processo de adsorção vai acontecendo na superfície interna do adsorvente, transporte este que é facilitado pela agitação da solução, sendo a difusão do adsorvato no adsorvente a etapa determinante da velocidade de sorção. Se o adsorvente possuir baixa microporosidade, torna-se inacessível às moléculas de soluto, ocorrendo assim uma adsorção

mais rápida quando comparada com adsorvente com grande volume de microporos (Barros, 2001).

Para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção podem ser utilizados vários modelos cinéticos, tais como: Reação química, controle da difusão e transferência de massa (Onal, 2006).

Adsorção em fase líquida

Este tipo de adsorção tem sido utilizada visando à remoção de contaminantes presentes em baixas concentrações, decorrentes de vários processos. Em algumas situações, o objetivo principal dirige-se à remoção de componentes específicos. Porém, em outros casos, quando os componentes não são bem definidos, o objetivo fundamental é baseado na melhoria de algumas propriedades de interesse tais como: cor, paladar, odor e estabilidade do armazenamento (Araújo, 2009).

Adsorção e região interfacial

Conforme Butt (2006) adsorção é o acúmulo de uma substância em uma interface, a qual pode ser: Gás-sólido; gás-líquido; líquido-líquido; sólido-sólido; gás-líquido-sólido; líquido-líquido-sólido e líquido-sólido-sólido. Este processo envolve o acúmulo entre fases ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface de grande área específica e afinidade física entre a superfície do material adsorvente e o adsorvato.

Desta forma, o processo de adsorção pode ser entendido como sendo o enriquecimento de um ou mais componentes em uma região interfacial, ou seja, a região de contato entre duas fases sendo que pelo menos uma delas seja condensada devido ao fato de não existir interface gás-gás visto que todos os gases são miscíveis em qualquer condição de composição ou temperatura (Araújo, 2009).

Ainda segundo Araújo (2009), é através do desequilíbrio de forças na interface que irá resultar em diversos fenômenos importantes, como por exemplo a adsorção. Desta forma, o componente presente no interior da fase é atraído para a superfície do sólido como uma forma de diminuir o desequilíbrio de forças dos átomos dos sólidos presentes na região interfacial. Em decorrência das diferenças nas interações entre as moléculas presentes na interface ocorre a resistência ao aumento da área de contato entre as duas fases. Esta resistência é denominada tensão superficial, a qual representa a oposição ao aumento da superfície de contato.

Dependendo da natureza das interações entre o adsorvente e o adsorvato, a adsorção pode ser: Adsorção física ou química (McKay, 1996).

Se houver retenção entre a substância a qual está para ser distribuída e a superfície de forma química, por processo de ligação iônica ou covalente, denomina-se adsorção química e o processo para reverter o fenômeno necessita de alta energia. Porém, se a substância permanece na superfície, mas não reage (através de atrações de Van der Waals), origina-se uma adsorção física e o processo é reversível com baixo valor de energia de adsorção (Zollinger, 1991; McKay, 1996)

Modelos de avaliação da cinética de adsorção

Modelo cinético de pseudoprimeira 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).

Para distinguir a equação cinética baseada na capacidade de adsorção do sólido da equação baseada na concentração da solução, o modelo de primeira ordem de Lagergren (Equação 1) é denominado de pseudoprimeira ordem (Ho e McKay, 2004).

$$\log(Q_{eq} - Q_t) = \log Q_{eq} - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (1)$$

no qual, Q_{eq} (mg g⁻¹) e Q_t (mg g⁻¹) são as quantidades de adsorvato retidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, e K_1 (min⁻¹) é a constante de velocidade de pseudoprimeira ordem.

Este modelo considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente (Aksu, 2001). A aplicabilidade do modelo de pseudoprimeira ordem é verificada quando se obtém uma reta do gráfico de $\log(Q_{eq} - Q_t)$ em função de t (Ho e McKay, 1999).

Modelo cinético de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem (Equação 2) assume que o processo é de natureza química, envolvendo a participação de forças de valência ou troca de elétrons entre o adsorvente e adsorvato (Ho e McKay, 1999).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_{eq}^2} + \frac{1}{Q_{eq}} \quad (2)$$

no qual, K_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante de velocidade de pseudossegunda ordem. Ao contrário do modelo de pseudoprimeira ordem, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (Aksu, 2001).

Conforme Ho e McKay (1999), a maioria dos processos de adsorção obedece com melhor precisão o modelo de pseudossegunda ordem.

Modelo cinético de Elovich

O modelo cinético de Elovich (Equação 3) foi proposto inicialmente por Roginsky e Zeldovich em 1934 e, conforme Ho e McKay (2004) este modelo foi desenvolvido para descrever a quimiossorção de gases a sólidos. Quando não há dessorção dos produtos no material, pode ser observado um decréscimo na velocidade com o tempo, devido ao aumento da cobertura da superfície (Tseng et al., 2003).

$$Q_{eq} = A + B \ln t \quad (3)$$

no qual, A e B são constantes, sendo A correspondente a velocidade de quimiossorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e B indica o número de sítios adequados para a adsorção, o que está relacionado com a extensão de cobertura da superfície e a energia de ativação da quimiossorção (g mg^{-1}) (Fernandes, 2005; Witek-Krowiak et al., 2011).

Modelo cinético de difusão intrapartícula

O modelo cinético de difusão intrapartícula (Equação 4), derivado da Lei de Fick, assume que a difusão do filme líquido que cerca o adsorvente é desprezível e a difusão intrapartícula é a única taxa que controla as etapas do processo de adsorção (Yang e Al-Duri, 2005).

$$Q_{eq} = K_{id} t^{1/2} + C_i \quad (4)$$

no qual, K_{id} é a constante de difusão intrapartícula ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) e C_i sugere a espessura do efeito da camada limite (mg g^{-1}) (Han et al., 2010).

Se a difusão intrapartícula está envolvida na adsorção, então um gráfico de Q_{eq} em função de $t^{1/2}$ resultaria em uma relação linear que permite calcular o valor de K_{id} por meio da inclinação da reta (Özcan e Özcan, 2004).

Esses gráficos muitas vezes apresentam multilinearidade, o que sugere que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção de superfície externa ou fase de adsorção instantânea. A segunda é a fase da adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é limitada e, a terceira, é a fase de equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir a velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e da menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis (Juang et al., 2002; Sun, 2003). Gráficos não lineares em toda a

faixa de tempo, mesmo insinuando que a difusão intrapartícula é significativa, demonstram que há mais de um fator que afeta a adsorção e podem estar operando simultaneamente (Basibuyuk, 2003; Özcan e Özcan, 2004).

Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, ou seja, se a purificação requerida pode ser obtida. Elas expressam a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa do biossorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante.

As isotermas são influenciadas pelos trocadores de íons, que são substâncias sólidas com carga elétrica em sua estrutura que são compensadas por íons de carga contrária adsorvidos na superfície, os chamados íons trocáveis (Gonçalves Jr., 2010). São expressas através de curvas extremamente úteis, mostrando uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornecendo informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido. O cálculo da quantidade de metal capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (Mezzari, 2002; Moreno-Castillha, 2004 e Volesky, 2004).

Volesky (2003) afirma que as isotermas podem ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a capacidade de adsorção e a concentração final do adsorvato na solução.

As isotermas podem ser obtidas de diferentes formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre as concentrações na fase fluida (Q_{eq}), e as concentrações nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Barros, 2000).

As do tipo convexas são as que apresentam ser mais favoráveis, pois elas revelam que grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

A parte inicial da isoterma quase retilínea indica que, nessa região, a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente que permanecem ainda livres. A parte da isoterma quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração. A superfície do material adsorvente encontra-se completamente saturada com o adsorvente (Fávere, 1994).

O valor da máxima capacidade de adsorção é uma característica importante para conhecer o desempenho da biomassa a altas concentrações do sorvente e obter a sua caracterização. Encontra-se nas literaturas relatos de vários modelos de isothermas convexas para ajustar os dados de adsorção em solução aquosa (Barros, 2000 e Pino, 2005).

Giles et al., (1960) elaborou uma classificação mais detalhada em que as isothermas são divididas em quatro grupos ou classes (S, L, H e C) possuindo subdivisões em cada (Figura 1). As isothermas do tipo S, ou sigmoidal, apresentam uma curvatura voltada para cima. Elas aparecem quando a molécula do soluto é razoavelmente hidrofóbica, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sítio do sólido adsorvente tornando-as interações adsorbato-adsorvente mais fraca que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente (Giles et al. 1960).

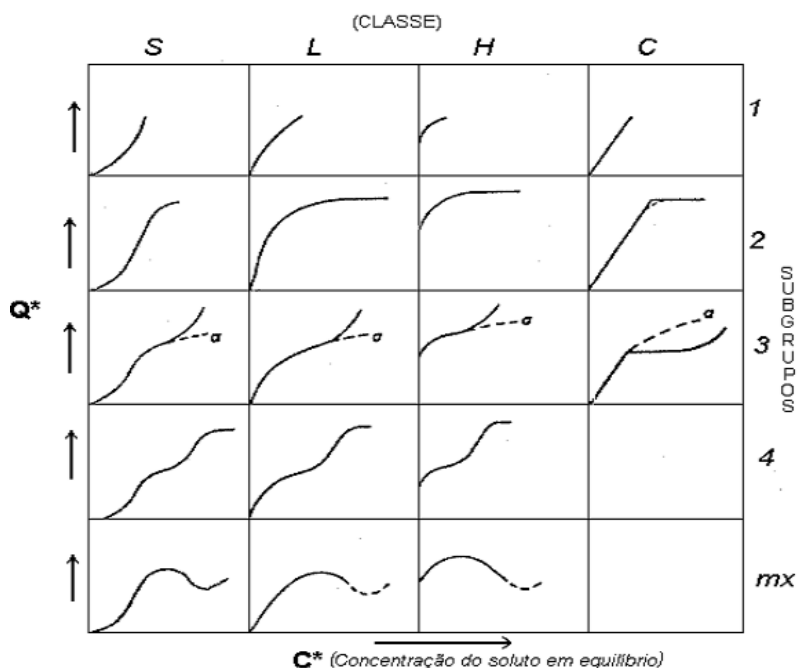


Figura 1. Classificação das isothermas de adsorção.
Fonte: Giles et al. (1960).

Para o mesmo autor as isothermas do tipo L, ou de Langmuir, tendem inicialmente curvar para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. Elas mostram a dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente, são o tipo mais comum e sua característica é adsorção em monocamadas.

O grupo H ou “high affinity”, a parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta afinidade pelo adsorvente, ela representa adsorções extremamente

fortes em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelo sólido.

As isotermas representadas por curvas do tipo C ou “Constant partition” (partição constante) possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre o soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios ativos é constante (Giles et. al, 1960).

As relações de equilíbrio são apresentadas por modelos matemáticos que correlacionam à quantidade adsorvida no equilíbrio com o meio circundante. Segundo Tarley (2003), os modelos mais conhecidos e utilizados particularmente para a biossorção em fase líquida são os modelos de monocamadas de Langmuir e multicamadas de Freundlich.

Modelo matemático de Langmuir

Em 1918, Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa, como uma função da pressão do fluido. É provavelmente o modelo mais conhecido e aplicado, sendo amplamente utilizado para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio para os mais diversos sistemas. (Pino, 2005; Liu, 2006 e Amuda et. al., 2007).

O modelo pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza a aquelas que envolvem combinação química. Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção, ou seja, baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre a superfície (Amuda et al., 2007 e Radhika e Palanivelu, 2006).

Segundo Ortiz (2000), Langmuir considera que o adsorvente possui um número limitado de posições na superfície, e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, as moléculas apenas serão adsorvidas nos sítios livres e que quando o equilíbrio é atingido não há interações entre as moléculas adsorvidas e tão pouco entre elas e o meio.

O modelo está baseado teoricamente em três hipóteses: (1) A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada; (2) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é homogênea; e (3) a capacidade de uma molécula de ser adsorvida em um certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (Kanitz, 2007).

O modelo matemático de Langmuir ou também chamada de termodinâmica estatística, calcula as constantes de q_m e b de Langmuir, onde q_m está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo sendo expressa em massa (mg) do adsorbato por massa (g) de adsorvente, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície; e b é a constante que mede a afinidade adsorvente-adsorbato relacionada com a energia livre de adsorção.

Assim podemos expressar o modelo de Langmuir pela Equação 5:

$$q = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (5)$$

na qual: q é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}); q_m é uma constante que representa o número total de sítios disponíveis no material biossorvente; C é a concentração de equilíbrio do soluto no volume de solução (mg L^{-1}); b é uma constante que representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção, sendo que valores elevados do parâmetro b indicam afinidade do íon pelos sítios do material adsorvente.

De acordo com Sodré (2001), este modelo considera que o adsorvente possui número limitado de posi es na superfície. As moléculas podem ser adsorvidas até o ponto em que todos os sítios superf ciais sejam ocupados, sendo que adsor o somente ocorrerá em sítios livres e quando o equilíbrio   atingido não ocorrem mais intera es entre as moléculas adsorvidas, nem entre elas e o meio.

Podemos obter uma isoterma de equilíbrio de Langmuir tanto na forma normal quanto em formas linearizadas. Para as isotermas de forma normal utiliza-se a Equa o 5, enquanto as lineariza es podem ser obtidas pelas Equa es 6 e 7 abaixo:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{K_L C_m C_e} \quad (6)$$

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (7)$$

na qual: C_e e C_{eq} representam a concentra o no equilíbrio e Q_e ou q_{eq} a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente. Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir K_L ou b e C_m refletem convenientemente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsor o. O parâmetro de Langmuir C_m está relacionado com a capacidade máxima de adsor o e K_L ou b com as forças de intera o adsorvente-adsorbato.

Modelo matemático de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato, considerando ser um modelo de adsorção em multicamadas (Mezzari, 2002 e Kalavathy et al., 2005).

O modelo considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, com diferentes energias adsorptivas. Teoricamente é possível interpretar a isoterma em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas. Este modelo se aplica bem a dados experimentais de faixa de concentração limitada (Tavares, 2003).

Os parâmetros empíricos do modelo matemático de Freundlich (Equação 8), são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A constante “k” é indicativa da extensão da adsorção e a constante “n” do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. O expoente “n” também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “n” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (Barros, 2001).

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (8)$$

A linearização da Equação 8 fornece a expressão abaixo (Equação 9):

$$\log q_{eq} = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_{eq} \quad (9)$$

na qual: C_{eq} ou C_e é concentração no equilíbrio e q_{eq} ou Q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente; K_f e n são os dois parâmetros de Freundlich.

Para Ortiz (2000), o modelo de Freundlich é um dos primeiros modelos propostos que equacionam a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material que não foi adsorvido e ainda permanece na solução (concentração no equilíbrio).

Modelo matemático de Dubinin-Radushkevich

O modelo matemático de Dubinin-Radushkevich (Equação 10) é mais amplo que o modelo de Langmuir, porém não assume uma superfície homogênea ou uma constante de

potencial de adsorção (Njoku et al., 2011). Este modelo é utilizado para determinar a energia média de sorção (E) (Equação 10) (Farooq et al. 2011), distinguindo processos adsortivos químicos ou físicos.

$$\ln Q_{eq} = \ln Q_d - B_d \varepsilon^2 \quad (10)$$

no qual, Q_{eq} é a quantidade do íon adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mol g^{-1}), Q_d é a capacidade de adsorção (mol L^{-1}), B_d é um coeficiente relacionado à energia de sorção ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) e ' ε ' é o Potencial de Polanyi (Equação 11).

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_{eq}) \quad (11)$$

no qual, R é a constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e C_{eq} é concentração de equilíbrio na fase líquida (mol L^{-1}) (Njoku et al., 2011).

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2B_d}} \quad (12)$$

Dessorção

O processo de dessorção (Equação 13) refere-se ao inverso do processo de adsorção, normalmente realizado mediante com ácidos fortes em contato com o material adsorvente, o qual libera o adsorvato para o meio aquoso. Este processo permite a reutilização do adsorvente e a destinação correta do adsorvato.

$$D = \left(\frac{C_{eq(des)}}{C_{eq(ads)}} \right) \times 100 \quad (13)$$

no qual, $C_{eq(des)}$ (mg L^{-1}) e $C_{eq(ads)}$ (mg L^{-1}) referem-se as concentrações de Cd, Pb e Cr dessorvidas e a concentração adsorvida dos metais no equilíbrio pelos adsorventes.

Termodinâmica

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

A determinação dos parâmetros termodinâmicos auxilia na caracterização do processo de adsorção de forma que, a variação de energia livre de Gibbs (ΔG) está relacionada à espontaneidade do processo e as reações são consideradas espontâneas em sistemas nos quais

houve liberação de energia favorecendo a formação de produtos e, portanto, o valor de ΔG é negativo. Quando o $\Delta G > 0$, houve absorção de energia para a formação de produtos, de forma que as reações não são espontâneas e quando $\Delta G = 0$ a quantidade de produtos formados é igual à de reagentes (Monteiro, 2009).

A variação de entalpia (ΔH) indica se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico e a variação da entropia (ΔS) está relacionada à ordem do sistema após o processo de adsorção (Aksu e Isoglu, 2005). Estes parâmetros podem ser calculados conforme as Equações 14 e 15 (Sari et al. 2007):

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (14)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

nas quais, K_d corresponde a relação entre a quantidade adsorvida por unidade do adsorvente (Q_{eq}) e a concentração em equilíbrio na solução (C_{eq}), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e T é a temperatura utilizada no experimento (Kelvin). Os valores de ΔH e ΔS foram obtidos a partir do gráfico de $\ln K_d$ em função de $1/T$.

Adsorventes

Os adsorventes foram descobertos no século XVIII, quando se observaram gases sendo adsorvidos em carbono ativado (Ortiz, 2000) e desde então o emprego da adsorção tem sido de fundamental importância industrial. A finalidade para uso industrial de adsorventes geralmente é para separar e/ou purificar uma determinada espécie química, mas também encontram aplicações em procedimentos de pré-concentração.

Os adsorventes comerciais devem apresentar uma série de características favoráveis quanto a eficiência de adsorção, seletividade em relação ao soluto, resistência mecânica, perda de carga, custo de obtenção e processamento, aglomeração, inércia química e densidade, porém a propriedade mais importante é a área interfacial (área externa mais área dos poros). Muitas vezes os poros têm dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, resultando muitas áreas de adsorção.

Diversos são os materiais adsorventes utilizados em técnicas de adsorção para a remoção dos resíduos metálicos gerados, sejam eles orgânicos (carvão ativado, biomassas, etc) ou inorgânicos (zeólitas, argilas, etc), sendo estes naturais ou sintéticos (Aklil et al., 2004).

Adsorção utilizando carvão ativado é um método bem conhecido para a remoção de íons metálicos, porém o alto custo do carvão ativado restringe o seu uso em países em desenvolvimento, com pequenas fábricas, muitas vezes incapazes de suportar os métodos caros de tratamento de águas residuais (Hsu, 2009). Desta forma as alternativas mais econômicas e eficazes para a remoção de metais pesados devem ser priorizadas, a fim de reduzir os custos operacionais, preços dos produtos, melhorar a competitividade e beneficiar o meio ambiente.

Materiais alternativos tais como subprodutos e resíduos de processos industriais têm sido avaliados devido a sua alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e a sua alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado (Valdman et al., 2001).

Esses materiais possuem propriedades que retém íons de soluções aquosas, sendo considerados ótimos promissores na remoção de metais provenientes de efluentes industriais.

Em geral, para um adsorvente poder ser considerado como "de baixo custo", requer que seja abundante na natureza, ou é um subproduto ou um desperdício de uma indústria, e que necessite de pouco processo para ser utilizado. Materiais naturais ou determinados resíduos de operação industrial ou agrícola são algumas fontes de adsorventes de baixo custo. Geralmente, estes materiais são localmente e facilmente disponíveis em grandes quantidades. Portanto, eles são baratos e têm pouco valor econômico (Mohan e Pittman Jr., 2007)

O termo "biossorção" é utilizado para denominar e descrever as características destes materiais que podem promover a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos (Pagnanelli et. al. 2001).

A procura por novos adsorventes é focada nos biomateriais, por serem viáveis economicamente, biodegradáveis e provirem de recursos renováveis. Diferentes tipos de biomassa, como subprodutos agrícolas e madeiras, algas, bactérias fungos entre outros, também têm a capacidade de reter íons metálicos através de adsorção, levando vantagem sobre as resinas comerciais, por serem viáveis no ponto de vista técnico/econômico (Pagnanelli et al, 2001; Vaughan et. al. 2001).

Para o melhor entendimento das propriedades dos adsorventes naturais, estes foram divididos entre as seguintes categorias: biossorventes, adsorventes minerais e adsorventes celulósicos e húmicos (Araújo, 2009). Segundo o mesmo autor, os adsorventes lignocelulósicos são, em geral, subprodutos agroindustriais tais como, resíduos vegetais, sendo constituídos basicamente por celulose, hemicelulose e lignina.

A lignina possui a capacidade de remover íons de metais (Dobrovol'Skii, 2006). Coprodutos agrícolas possuem lignina e celulose como principais constituintes, sendo que os grupos funcionais presentes nestas macromoléculas possuem a habilidade de adsorver íons metálicos através de troca iônica ou complexação (Pagnanelli et al., 2001).

Além de um acompanhamento da qualidade das águas, faz se necessário a busca de meios sustentáveis para a remediação desses compartimentos ambientais contaminados. Existem muitas alternativas que possibilitam a recuperação dos recursos naturais e uma opção para a remoção de contaminantes é o processo de adsorção especialmente quando se usam adsorventes naturais, tais como os co-produtos agroindustriais.

Vários resíduos marinhos e agroindustriais, dentre eles a casca de crustáceos como fonte de quitina e quitosana (Gonçalves Jr, 2010); bagaço de cana (Dragunski, et al., 2010); resíduos de café (Orhan e Buyukgungor, 1993); casca de amendoim (Johnson et al., 2002); sabugo de milho (Vaughan et al., 2001); caule de girassol (Hanshem et al., 2006); folhas de milho (Ahalya et al., 2003); cascas de laranja e banana (Vaughan et al., 2001), dentre outros tais como lã, azeite, agulhas de pinho, cascas de amêndoas, folhas de cactos, carvão (Hanshem et al., 2006), estão sendo investigados como adsorventes naturais alternativos. Estes co-produtos podem ser uma excelente alternativa na utilização como adsorvente, já que tem baixo custo e são facilmente disponíveis.

CONCLUSÕES

O uso de adsorventes naturais para o processo de adsorção de íons metálicos em águas é de grande interesse, tanto para a pesquisa científica quanto para pesquisa econômica e social, pois o uso em larga escala destes resíduos pode em um futuro breve ser grande fonte de renda e bem estar social.

A presente revisão aborda de maneira aprofundada e metódica alguns parâmetros inerentes à caracterização do comportamento de possíveis novos adsorventes. Sendo assim, mais estudos de âmbito científico são necessários, outros materiais residuais agroindustriais devem ser testados para os diversos íons metálicos e outros poluentes em questão.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. **Physical chemistry of Surfaces**. 6ª ed. New York: John Wiley e Sons, 1997. 808 p.

AHALYA, N.; RAMACHANDRA, T.V.; KANAMADI, R.D. Biosorption of heavy metals. **Research Journal Chemistry and Environment**, v. 7, n. 5, p.71-79, 2003.

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, n. 1-2, p. 36-59, ago. 2011.

AKLIL, A.; MOUFLIH, M.; SEBTI, S. Removal of metal ions from water by using calcined as a new absorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 3, p. 183-190, 2004.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v.21, n.3, p.285-294, 2001.

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.

AMUDA, O.S.; GIWA, A.A.; BELLO, I.A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. **Biochemical Engineering Journal**. v. 36, n. 2, p.174-18, 2007.

ARAÚJO, C.S.T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e préconcentração de Ag(I) utilizando *Moringa oleifera* Lam.** Uberlândia, 2009. 186p. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Uberlândia. 2009.

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B; MAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, n.1, p.17-27, 2002

BARROS, A.R.B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes.** Florianópolis, 2001. 89p. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. 2001.

BASIBUYUK, M.; FORSTER, C.F. An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) on to live activated sludge system. **Process Biochemistry**, v.38, n.9, p.1311-1316, 2003.

BRASIL. **Decreto nº 24.643**, Brasília, DF, 1934, 29p. Disponível: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/d24643.htm (acessado em 03 de agosto de 2013).

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 1.469**, Brasília, DF, 2000, 39p

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2.194**, Brasília, DF, 2011a, 33p.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**, Brasília, DF, 2004. 28 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 20**, Brasília, DF, 1986.

- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 2005, 23p.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**. Brasília, DF, 2011b, 8p
- BRASIL. **Resolução**. Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Resolução nº. 420, de 28 de dezembro de 2009. Diário Oficial, 30 dez. 2009. p.81-84.
- BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2006.
- CHABUKDHARA, M.; NEMA, A.K. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: A chemometric and geochemical approach. **Chemosphere**, v. 87, n. 8, p.945-953, mai. 2012.
- COHEN-SHOEL, N; ILZYCER, D.; GILATH, I.; TEL-OR, E. The involvement of pectin in Sr^{2+} biosorption by *Azolla*. **Water, Air and Soil Pollution**, v.135, p.195-205; 2002.
- COSSICH, E.S. **Biossorção de Cromo (III) pela biomassa da alga marinha *Sargassum* sp.** Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- CURBELO, F.D.S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Natal, 2002. 102p. Dissertação (Mestrado) –Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2002.
- DANG, V.B.H.; DOAN, H.D.; DANG-VU, T.; LOHI, A., Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. **Bioresource Technology**, v.100, p.211–219, 2009.
- DOBROVOL'SKII, V.V. Humic acids and water migration of heavy metals. **Eurasian Soil Science**, v.39, p.1183- 1189, 2006.
- DOS SANTOS, V.C.G.; TARLEY, C.R.T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium. **Water Science e Technology**, v.62, n.2, p.457 – 465, 2010.
- DRAGUNSKI, D.C., SOUZA, J.V.T.M., TARLEY, C.R.T., CAETANO, J. 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.
- FAROOQ, U.; KHAN, A. M.; ATHAR, M.; KOZINSKI, J.A.; Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticumaestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v.171, n.2, p.400–410, 2011.

FÁVERE, V.T. **Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas**. Florianópolis, 1994. 153p. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 1994.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

FERREIRA, J.M., SILVA, F.L.H., ALSINA, O.L.S., OLIVEIRA, L.S.C., CAVALCANTI, E.B.; GOMES, W.C. Equilibrium and kinetic study of Pb²⁺ biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v.30, p.1188-1193; 2007.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA; S.N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal Chemical Society**, p. 3973-3993, 1960.

GONÇALVES Jr., A.C., SELZLEIN, C. NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. **Acta Scientiarum Technology**, vol.31 n.1, p.103-108, 2009.

GONÇALVES Jr., A.C.; NACKE, H.; FÁVERE, V.T.; GOMES, G.D. Comparação entre um trocador aniônica de sal de amônio quaternário de quitosana e um trocador comercial na extração de fósforo disponível em solos. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1047–1052, 2010.

GONÇALVES Jr., A.C.; STREY, L.; LINDINO, C.A.; NACKE, H.; SCHWANTES, D.; SEIDEL, E.P. Applicability of the Pinus bark (*Pinus elliottii*) for the adsorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. **Acta Scientiarum. Technology**, v.34, n.1, p.79-87, 2012.

GONÇALVES, Jr., A.C.; MENEGHEL, A.P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D.C.; COELHO, G.F.; Applicability of *Moringa oleifera* Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 17, n. 1, p.94-99, 2013a.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v.79, p.1140-1149, 2010.

HANSHEM, A.; ABOU-OKEIL, A.; EL-SHAFIE, A.; EL-SAKHAWY, M. Grafting of high α -cellulose pulp extracted from sunflower stalks for removal of Hg (II) from aqueous solution. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v.45, p.135-141, 2006.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second-order model for sorption process. **Process Biochemistry**, v.34, n.5, p.451-465, 1999.

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 Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 995–1000, 2009.

JOHNSON, P.D.; WATSON, M.A.; BROWN, J.; JEFCOAT, I.A. Peanut hull pellets as a single use sorbent for the capture of Cu (II) from wastewater. **Waste Manage**, v.22, p.471-480, 2002.

JUANG, R.; WU, F.; TSENG, R. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.201, n.1-3, p.191-199, 2002.

KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H_3PO_4 - activated rubber wood sawdust, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p.354-362, 2005

KANITZ JÚNIOR, O.; GURGEL, L.V.A.; DE FREITAS, R.P.; GIL, L.F.; Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Carbohydrate Polymers**, v.77, p.643-650; 2009.

KANITZ, O. **Modificação química do bagaço de cana-de-açúcar usando anidrido do EDTA. Uso deste material na adsorção de metais pesados em solução aquosa**. Ouro Preto, 2007. 113 p. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Ouro Preto.

LIU, Y., Some consideration on the Langmuir isotherm equation. **Colloids and Surfaces A, Physicochemical, Eng. Aspects**, v. 74, p.34-36, 2006.

McKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Flórida: CRC Press. inc. 1996. 186 p.

MELO, C.R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas**. 2009. 89 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MENHEGEL, A.P.; GONÇALVES, Jr. A.C.; RUBIO, F.; DRAGUNSKI, D.C.; LINDINO, C.A.; STREY, L. Biosorption of cadmium from water using moringa (*Moringa oleifera* Lam.) seeds. **Water, Air e Soil Pollution**. v. 224, p. 1383-1396, 2013.

MEZZARI, I.A., **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Florianópolis, 2002. 117p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 2002.

MOHAN, D. PITTMAN JR., C.U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents – A critical review. **Journal of Hazardous Material**, v. 142, n. 1-2, p. 1-53, ago. 2007

MONTEIRO, R.A. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009. 86 f. (Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v.42, p.83, 2004.

NACKE, H.; GONÇALVES Jr., A.C.; COELHO, G.F.; STREY, L.; LAUFER, A. Renewable energy technologies: Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption on *Jatropha* biomass. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor e Francis Group, 2013, v.1, p. 367-372.

NJOKU, V.O.; OGUZIE, E.E.; BI, C.; BELLO, O.S.; AYUK, A.A. Adsorption of Copper (II) and Lead (II) from Aqueous Solutions onto a Nigerian Natural Clay. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v.5, n.5, p.346-353, 2011.

ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.1719-1729, 2006.

ORHAN, Y.; BUYUKGUNGOR, H. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. **Water Science Technology**, v.28, p.247, 1993

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais, Cu, Pb, Ni e Cd em solução**. São Paulo, 2000. 176p. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) Universidade de São Paulo. 2000.

ÖZACAR, M. SENGIL, I.A.; TÜRKMENLER, H. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p.32-42, set. 2008.

ÖZCAN, A.S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.276, n.1, p.39-46, 2004.

PAGNANELLI, F. TRIFONI, M. BEOLCHINI, F. ESPOSITO, A. TORO, L. VEGLIÒ F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. **Process Biochemistry**, v.37, n.2, p.115-124. 2001.

PINO, G.A.H.; **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. Rio de Janeiro, 2005. 166p. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2005

PINTO, G.A.S.; BRITO, E.S.; SILVA, F.L.H.; SANTOS, S.F.M. MACEDO, G.R. Fermentação em estado sólido: uma alternativa para o aproveitamento e valorização de resíduos agroindustriais. **Revista de Química Industrial**, v.74, n.724, p.17-20, 2006.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v.138, p.116-124, 2006.

RUBIO, F.; GONÇALVES JR., A.C.; STREY, L.; MENEGHEL, A.P.; COELHO, G.F.; NACKE, H. Applicability of *Crambe abyssinica* Hochst. byproduct as biosorbent in the

removal of chromium from water. **Spanish Journal of Rural Development**, v. 4, n. 1, p.25-40, 2013b.

RUBIO, F.; GONÇALVES Jr.; A.C.; MENEGHEL, A.P.; TARLEY, C.R.T.; SCHWANTES, D.; COELHO, G.F. Removal of cadmium from water using by-product *Crambe abyssinica* Hochst seeds as biosorbent material. **Water Science e Technology**. v. 68, n.1, p.227-233, 2013a.

RUSSEL, J.B.; **Química Geral 2ª ed.** São Paulo: Makron Books., 1994, Vols. 2.

SARI, A.; TUZEN, M.; CITAK, D.; SOYLAK, M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb (II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, n. 2, p. 283–291, 2007.

SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr., A.C.; STREY, L.; SCHWANTES, V.; NACKE, H. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of the adsorption process of lead using cassava industry wastes. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor e Francis Group, 2013, v.1, p. 417-422.

SOARES, J.L. **Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Florianópolis, 1998. 84p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina. 1998.

SODRÉ, F.F., LENZI, E., COSTA, A.C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do Comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**. v.24, n.3, p.324-330, 2001

SOUSA, F.W., MOREIRA, S.A., OLIVEIRA, A.G., CAVALCANTE, R.M.; NASCIMENTO, R.F.; ROSA, M.F. The use of Green coconut shells as adsorbents in the toxic metals. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1153-1157, 2007.

SOUZA, E. **Introdução à cinética química**. Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Departamento de Química, UFMG, 1999.

STREY, L.; GONÇALVES Jr., A.C.; SCHWANTES, D.; COELHO, G.F.; NACKE, H.; DRAGUNSKI, D.C. Reuse and recycling techniques: Kinetics, equilibrium and thermodynamics of cadmium adsorption by a biosorbent from the bark of *Pinus elliottii*. In: HELENA BÁRTOLO; José Pinto Duarte. (Org.). **Green Design, Materials and Manufacturing Processes**. 1ed. Boca Raton: CRC Press Taylor e Francis Group, 2013, v.1, p. 433-436.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, v.37, n.7, p.1535-1544, 2003.

Tarley, C.R.T.; Arruda, M.A.Z. Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.

TAVARES, C.R.G; VEIT, M.T.; COSSICH, E.S.; COSTA, S.M.G; GONZALES, A.M. Isotermas de adsorção de cobre (II) sobre biomassa fúngica morta. In: IV ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO- EBA, 4., 2003, **Anais**, Rio de Janeiro – RJ, p.24-31, 2003.

TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P., LEAL, E.S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Química Nova**, v.27, n.3, p.441-446, 2004.

TITO, G.A.; CHAVES, L.H.G.; RIBEIRO, S.; SOUZA, R.S.; Isotermas de adsorção de cobre por bentonita. **Caatinga**, v.21, n.3, p.16-21, 2008.

TSENG, R.; WU, C.F.; JUANG, S.R. Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons. **Carbon**, v.41, n.3, p.487-495, 2003.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F.L.P.; LEITE, S.G.F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp.* **Process Biochemistry**, v.36, n.8-9, p.869-873, 2001.

VAUGHAN, T., SEO C.W., MARSHALL W.E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. **Bioresource Technology**. v.78: p.133-139, 2001.

VOLESKY, B. **Biosorption of heavy metals**. Boca Raton, Flórida: CRC Press, 1990, 396 p.

VOLESKY, B. Biosorption process simulation tools. **Hydrometallurgy**, v.71, p.179-190, 2003.

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

WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, **Desalination**. v. 265, n. 1-3, p.126-134. 2011.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, n.3, p.275-287, 2002.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.287, n.1, p.25-34, 2005.

ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2 ed. New York: VCH Publishers, 1991, 423p.