



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL DO SEMIÁRIDO  
UNIDADE ACADÊMICA DE TECNOLOGIA DO DESENVOLVIMENTO  
CURSO DE ENGENHARIA DE BIOSISTEMAS**

**“ESTUDO CINÉTICO DA CAPACIDADE DE BIOSSORÇÃO DE  
METAIS PESADOS EM RESÍDUOS SÓLIDOS ORGÂNICOS”**

**LEANDRO FABRICIO SENA**

Fevereiro de 2015  
Sumé – PB

## **“Estudo Cinético da Capacidade de Biossorção de Metais Pesados Em Resíduos Sólidos Orgânicos”**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Biosistemas, do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Engenheiro de Biosistemas.

Aluno: Leandro Fabricio Sena

Orientador: Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros

Fevereiro de 2015  
Sumé - PB

S474e Sena, Leandro Fabrício.

Estudo cinético da capacidade de bioissorção de metais pesados em resíduos sólidos orgânicos. / Leandro Fabrício Sena. - Sumé - PB: [s.n], 2015.

44 f.

Orientador: Professor Dr. Aldre Jorge Morais Barros.

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

1. Meio ambiente - contaminação. 2. Metais pesados - resíduos.  
3. Bioissorção. I. Título.

CDU: 628.39 (043.3)

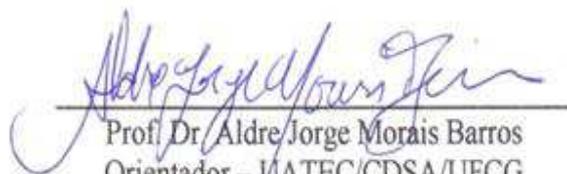
**Leandro Fabricio Sena**

**“Estudo Cinético da Capacidade de Biossorção de Metais Pesados em Resíduos Sólidos Orgânicos”**

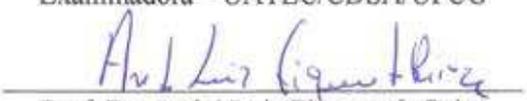
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Biosistemas, do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Engenheiro de Biosistemas.

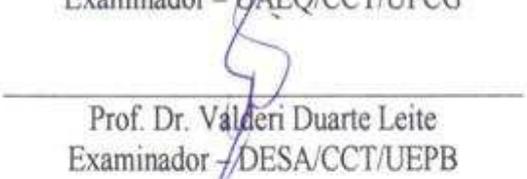
Aprovado em: 06 de Março de 2015

BANCA EXAMINADORA

  
Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros  
Orientador – UATEC/CDSA/UFCG

  
Profa. Dra. Normanda Lino de Freitas  
Examinadora – UATEC/CDSA/UFCG

  
Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito  
Examinador – UAEQ/CCT/UFCG

  
Prof. Dr. Valderi Duarte Leite  
Examinador – DESA/CCT/UEPB

Fevereiro de 2015  
Sumé - PB

*Deus por ter me concedido a oportunidade de transformar em realidade um dos meus sonhos. Aos meus pais, Luiz Carlos Sena e Luzanira Fabricio Sena, a minha irmã, namorada e todos os meus familiares.*

**Dedico**

## AGRADECIMENTOS

À Deus que é a base fundamental da minha vida, por me permitir concretiza esse sonho, me encorajando, me dando força, saúde e fé, para que mesmo nas dificuldades que enfrentei sempre tivesse a certeza que ele era comigo e que tudo iria se resolver. Não foi apenas nestes anos mais em todas as etapas de minha vida, tenho visto o agir e cuidado dele sobre mim.

Aos meus pais Luiz Carlos Sena e Luzanira Fabricio Sena, por minha vida, pelos ensinamentos, exemplos de vida, todo amor, carinho e as dedicações que sempre tiveram comigo. Que mim apoiaram nas minhas decisões, por sempre investirem na minha educação e pelas as orações que sempre intercederam por mim.

A minha namorada e companheira Dinéia da Cruz Costa que sempre esteve mim apoiando, incentivando e sempre me dando carinho.

A minha irmã Lidiane Fabricio Sena, que sempre foi presente em minha vida, me incentivando e encorajando.

Ao meu orientador Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros, por confiar em mim na seleção para participação de seu projeto de pesquisa, pelos ensinamentos, paciência nas orientações e sempre me incentivando.

A todos os professores do Curso que contribuíram para que eu chegasse até aqui, sem vocês era impossível essa trajetória acadêmica. Aos coordenadores e funcionários da UFCG de Sumé. A coordenadora do curso Joelma Sales e ex-coordenador Hugo Morais, por sempre que precisei estavam ali pra ajudar.

Aos meus amigos que fizeram parte da minha vida acadêmica, que torceram por mim, que sempre estiveram do meu lado em especial Jaricélia Patrícia de Oliveira Sena, José Diógenes, Bianca Correia por estarem sempre juntos nas horas fácies e difíceis do curso, apoiando e incentivando um ao outro. À Sara Duarte Cordeiro Leal que sempre esteve ao meu lado. E a todos outros que contribuíram para mais essa vitória. A toda minha família e irmãos da igreja, que sempre oraram por mim.

A toda equipe do EXTRABES que me acolheu, na realização do projeto de pesquisa em especial ao coordenador do laboratório o Prof. Dr. Valderi Duarte Leite.

## RESUMO

Com o desenvolvimento tecnológico aumentou a quantidade de rejeitos liberados pelas indústrias, que na maioria dos casos, sem um tratamento prévio. Pois, causa prejuízo à saúde, podendo ser transmitido ao ser humano através do transporte ambiental ou da contaminação do ar, solo, água e alimentos. No desenvolvimento de novas metodologias a biossorção é um processo onde se utiliza biomassa vegetal ou microrganismos, na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados. Para a biossorção do íon níquel (II) foram utilizado três tipos de biossorventes (lodo de esgoto sanitário, resíduo sólido orgânico e carvão ativado). Todos os reatores receberam uma massa de  $0,4 \pm 0,01$  g de biossorventes, adicionados de 75 mL de solução metálica cuja concentrações iniciais são 0,01; 0,02 e 0,05 mols  $\text{Ni}^{2+} \text{ L}^{-1}$  e realizados em três experimentos em diferentes valores de pH iniciais de 4,0; 5,0 e 6,0. Foram quantificados os pH iniciais e finais das amostras, calculado a retenção do metal expresso pela capacidade de biossorção (q) e a eficiência de remoção do íon metálico. Por meio da teoria das isotermas de Langmuir estabeleceu a cinética de biossorção e foram utilizados os dois modelos cinéticos usados em nosso trabalho: (1) pseudo-primeira ordem; e (2) pseudo-segunda ordem. Os resultados obtidos no experimento, obteve os valores de pH aproximados do neutro. A capacidade de biossorção do níquel (II) observou-se que o metal estabelece uma tendência a ocupar sítios ligantes desocupados nas superfícies dos biossorventes. Eficiência de biossorção obtiveram valores próximos 100 %, para o biossorvente lodo de esgoto sanitária em 720 minutos. A regressão linear da capacidade de biossorção em função do tempo de contato, ocorrendo que todos os valores de  $R^2$  próximo de 1, concluindo-se que os resultados obtidos no experimento foram favoráveis, por apresentar boas biossorção do íon níquel (II) pelos biossorventes na concentração  $0,01 \text{ mol Ni}^{2+} \text{ L}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Biossorção, metal pesado, biossorventes, Níquel (II).

## ABSTRACT

With the technological development increases the amount of waste released by industry, in most cases without prior treatment. Therefore cause damage to the health can be transmitted to humans through environmental transport or contamination of air, soil, water and food. In developing new methods biosorption is a process which uses biomass or microorganisms, retention, removal or recovery of heavy metals. For the biosorption of nickel (II) ion were used three types of biosorbents (sewage sludge, organic solid waste and activated carbon). All reactors received a mass of  $0.4 \pm 0.01$  g biosorbents, added 75 ml of metal solution whose initial concentration is 0.01; 0.02 and  $0.05 \text{ mol Ni}^{2+} \text{ L}^{-1}$  and carried out in three experiments at different initial pH values of 4.0; 5.0 and 6.0. The initial and final pH were measured containers, calculated metal retention expressed by biosorption capacity (q) and removal efficiency (%) of the metal ion. Through the theory of Langmuir isotherm established the biosorption kinetics and used the two kinetic models used in our work: (1) pseudo-first order; and (2) pseudo-second order. The results obtained in our experiment, the pH values were approximate neutral. The biosorption capacity of nickel (II) ion revealed that the metal establishes a tendency to take up unoccupied binding sites on the surfaces of biosorbents. Biosorption efficiency obtained values close to 100% of sewage sludge in 720 minutes. The linear regression of biosorption capacity as function of contact time, occurring all  $R^2$  values close to 1. Conclusion is that the results obtained in the experiment were favorable, due to its good biosorption of nickel (II) ion by biosorbents in concentration of  $0.01 \text{ mol Ni}^{2+} \text{ L}^{-1}$ .

**Keywords:** Biosorption, heavy metal, biosorbents, nickel (II).

## LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Indicação dos metais pesados em função de sua massa específica: (amarelo) elementos não metálicos ou transurânicos e metais com massa específica: (laranja) $< 3,5 \text{ g/cm}^3$ (azul claro) $> 3,5 \text{ g/cm}^3$ (azul escuro) $> 7 \text{ g/cm}^3$ (cinza) $> 10 \text{ g/cm}^3$ (vinho) $> 20 \text{ g/cm}^3$ (LIMA e MERÇON, 2011).	16
Figura 2	Mesa agitadora.	26
Figura 3	pHmetro.	26
Figura 4	Amostras acondicionadas.	27
Figura 5	Perfil do pH em função do tempo dos biossorventes RSO, CA e LES.	28
Figura 6	Concentrações efluentes do íon Níquel (II) em função do tempo dos biossorventes RSO, CA e LES.	29
Figura 7	Capacidade de biossorção (q) em relação ao tempo dos biossorventes RSO, CA e LES.	31
Figura 8	Eficiência absorção do metal com relação ao tempo dos biossorventes RSO, CA e LES.	32
Figura 9	Dados cinéticos e modelo de pseudo-segunda ordem do processo de biossorção do níquel pelos três biossorventes.	33

## LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1	Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes.	17

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Hg	Mercúrio
Cd	Cádmio
Pb	Chumbo
As	Arsênio
Mn	Manganês
Tl	Tálio
Cr	Cromo
Ni	Níquel
Se	Selênio
Te	Telúrio
Sb	Antimônio
Be	Berílio
Co	Cobalto
Mo	Molibdênio
Sn	Estanho
W	Tungstênio
V	Vanádio
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Zn	Zinco
U	Urânio
Th	Tório
Ra	Rádio
Eu	Európio
Am	Américo
Hg	Mercúrio
Au	Ouro
Sr	Estrôncio
Pu	Putônio
Cf	Concentração final
Ci	Concentração inicial
pH	Potencial hidrogeniônico
°C	Graus Celsius
LES	Lodo de Esgoto Sanitário
UASB	Upflow Anaerobic Sludge blanket (Digestor Anaeróbio de Fluxo Ascendente)
RSO	Resíduo Sólido Orgânico
CA	Carvão Ativado
R <sup>2</sup>	Termo técnico de estatística
q	Capacidade de Biossorção
Q <sub>e</sub>	Equilíbrio de Adsorção
K <sub>f</sub>	Constante Freundlich
K <sub>l</sub>	Constante Langmuir
Ni <sup>2+</sup>	Íon Níquel (II)

# SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>1.1 – OBJETIVO</b> .....	14
1.1.1 - Objetivo Geral .....	14
1.1.2 - Objetivos Específicos .....	14
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
<b>2.1 - Metais Pesados</b> .....	15
<b>2.2 - Contaminação do Meio Ambiente</b> .....	16
<b>2.3 - Biossorção de Metais Pesado</b> .....	18
<b>2.4 - Capacidade de Biossorção</b> .....	20
2.4.1 - Modelo de Langmuir .....	21
2.4.2 - Modelo de Freundlich .....	22
<b>2.5 - Cinética de Biossorção</b> .....	23
<b>3 – MATERIAIS E METODOS</b> .....	25
<b>3.1 - Sistema experimental</b> .....	25
<b>3.2 - Isotherma e cinética de biossorção</b> .....	27
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	29
<b>5 – CONCLUSÃO</b> .....	39
<b>6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	40

## 1 – INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico, aumentaram a quantidade de rejeitos liberados pelas indústrias, que na maioria dos casos, sem um tratamento prévio. Assim as descargas liberadas, por meio das indústrias provenientes dos metais pesados, causa desequilíbrio ao solo e aos corpos aquáticos, podendo promover alterações significativas nos comportamentos físicos, químicos e biológicos, tanto do corpo receptor como dos próprios metais (VEGA, 1998; VELASQUEZ, 2002; WITTERS, 1998). Tais contaminantes, em particular o mercúrio, pode atingir o homem, causando distúrbios neurológicos e renais, assim como deterioração das funções pulmonares (LENZI et. al. 2009).

Existem cerca de vinte elementos considerados tóxicos para a saúde dos humanos incluindo Hg (Mercúrio), Cd (Cádmio), Pb (chumbo), As (Arsênio), Mn (Manganês), Tl (Tálio), Cr (Cromo), Ni (Níquel), Se (Selênio), Te (Telúrio), Sb (Antimônio), Be (Berílio), Co (Cobalto), Mo (Molibdênio), Sn (Estanho), W (Tungstênio) e V (Vanádio). Destes, os dez primeiros são os de maior utilização industrial e, por isso mesmo, são os mais estudados do ponto de vista toxicológico. Tais elementos reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas o que, muitas vezes, lhes conferem as propriedades de bioacumulação, biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos. As bioacumulações e biomagnificações se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para as diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante os efeitos ao longo do tempo ou de longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões (TAVARES e CARVALHO, 1992).

O processo de sorção pode ser definido como sendo a concentração ou acumulação de íons ou moléculas sobre uma superfície absorvente, devido à ação de dois fenômenos simultâneos bastante distintos. O primeiro é a adsorção, onde as moléculas de um soluto são atraídas para sítios vagos na superfície de um substrato, fixando-se nestes locais em virtude da ação de forças físicas ou de ligações químicas (VALDMAN e LEITE, 2000; SAWYER et al., 1994). A adsorção física (fisissorção) é relativamente não específica, haja vista ocorrer devido à ação de pequenas forças intermoleculares (por exemplo, interação de dispersão, interação dipolo-dipolo) entre as moléculas, logo, a molécula do adsorvato não está preso à superfície do absorvente

podendo se mover pelo material fixador, sendo, geralmente, reversível (ATKINS 1999). O segundo é absorção, onde os metais são concentrados por meio de uma combinação de reações de superfície como precipitações e formação de complexos intra e extracelulares. Porém, existem limitações práticas significativas para sistemas que empregam a absorção, como a inibição do crescimento celular quando a concentração dos íons dos metais torna-se muito elevada (PALLU, 2006).

A biossorção pode ser definido como um processo onde se utiliza biomassa vegetal ou microrganismos, na retenção, remoção ou recuperação de metais pesados de um ambiente líquido (VOLESKY, 2001).

O estudo do processo de biossorção tem levado ao desenvolvimento de novas metodologias, na adaptação para as tarefas específicas, segundo esforços extensos de estudos científicos e de alguns estabelecimentos de pesquisa industrial (BARROS et al, 2005). Um dos principais desafios da biossorção está na compreensão interdisciplinar que envolve todo o campo da ciência devido complexidade dos mecanismos, e à origem constituinte que envolve a presença de compostos orgânicos e inorgânicos, como também, na descoberta do comportamento das espécies metálicas que apresentem uma boa biossorção com o substrato escolhido. Desde que estes novos biossorventes possam ser regenerados, reutilizados, seletivos, eficientes, baratos e competitivos com produtos artificiais, e que apresentem a aplicação potencial no controle ambiental dos metais e nas operações de recuperação metálica (VOLESKY, 1989).

Materiais de origem biológica como os biossorventes possuem a capacidade de absorver íons metálicos dissolvidos. Entre estes materiais está o lodo de esgoto, constituído por microrganismos (bactérias, microalgas e fungos), os resíduos sólidos orgânicos podem ser: vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente, etc) e o carvão ativado que é um material poroso e de origem natural.

## 1.1 – OBJETIVO

### 1.1.1 - Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento cinético do processo de biossorção do metal pesado ( $\text{Ni}^{2+}$ ) em três tipos de biossorbentes (lodo de esgoto sanitário, resíduo sólido orgânico e carvão ativado) em relação às suas propriedades físico-químicas e cinéticas.

### 1.1.2 - Objetivos Específicos

- Avaliar o perfil do pH em função do tempo, dos biossorbentes aos íons metálicos em solução;
- Avaliar a concentração do íon Níquel ao longo do tempo em três valores de pH inicial;
- Determinar a capacidade de absorção em cada concentração em diferentes valores de pH;
- Avaliar a eficiência de remoção nos biossorbentes em três valores de pH e em três concentrações.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Metais Pesados

Os metais são originários da rocha e de outras fontes adicionadas ao solo, como: precipitação atmosférica, cinzas, calcário, fertilizantes químicos e adubos orgânicos (estercos de animais, lixo domiciliar e bio-sólidos). Não apenas exercem efeitos negativos sobre o crescimento das plantas, mas também afetam os processos bioquímicos que ocorrem no meio ambiente, como: solo, corpo aquáticos, plantas, animais e todas as biodiversidades. A decomposição do material orgânico adicionado ao solo, a mineralização do nitrogênio e a nitrificação podem ser inibidos em locais contaminados por metais pesados (TSUTIYA, 1999).

A diferença dos metais para os compostos orgânicos tóxicos, é absolutamente por não serem degradáveis, de maneira que podem se acumular nos componentes do ambiente, onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002). A ação direta sobre os seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos (VULLO, 2003).

Há também a tendência, não baseada em fatos, de assumir que todos os denominados “metais pesados” sejam altamente tóxicos ou que apresentam propriedades ecotóxicas (DUFFUS, 2002). Contudo, essa designação apresenta restrições, uma vez que alguns desses metais são imprescindíveis às plantas e aos animais. Destaca-se, que os metais Cu (Cobre), Fe (Ferro), Mn (Manganês), Mo (Molibdênio), Ni (Níquel) e Zn (Zinco), são essenciais às plantas, sendo necessário o metal Co (Cobalto) às bactérias fixadoras de nitrogênio e o Co (Cobalto), Cr (Cromo), Cu (Cobre), Fe (Ferro), Mn (Manganês), Mo (Molibdênio) e Zn (Zinco), aos animais. (OLIVEIRA, 2011; BERTON, 2000).

Segundo PINO (2005) e CAZIÑARES (2000), os metais pesados constituem um grupo de aproximadamente 40 elementos. E o metal é considerado pesado quando, em sua forma elementar, apresentar uma densidade igual ou superior a 5 g/cm<sup>3</sup> ou quando seu número atômico for maior que 20. Tendo em vista que a massa específica é uma propriedade muito utilizada para definir um metal pesado, na tabela periódica



drenos de solos ácidos sulfatados e minas para extração de minérios (ANZECC e ARMCANZ, 2000; CASTRO, 2006).

Os tipos de indústria que eleva os níveis de metal pesado nos efluentes, são fábricas de papel, indústrias petroquímicas, fábricas de reagentes inorgânicos e fertilizantes, refino de petróleo, fundições que trabalham com aço e metais, fábrica de produtos têxteis, curtimento de couro, entre outras, que possuem em seus efluentes metais tóxicos, como o cádmio, cromo, cobre, ferro, níquel e zinco. Essas indústrias produzem volumes grandes de efluentes que requerem tratamentos eficientes e de baixo custo (SEOLATTO et al. 2009).

A Tabela 1 apresenta alguns segmentos industriais e os íons de metais pesados que são liberados no meio ambiente.

Tabela 1 – Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes.

INDUSTRIA	METAL
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operações de eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Indústria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
Operações especiais	Hg, Au e Metais Preciosos

Fonte: (VOLESKY, 2001; PINO 2005).

Os metais tendem a se acumular em plantas e animais aquáticos, penetrando nesses organismos através da superfície do corpo e de estruturas respiratórias, e também pela ingestão que fazem de material particulado e água, criando uma condição de toxicidade (MELVILLE e BURCHETT, 2002). A toxicidade manifesta-se como distúrbios na função metabólica, implicando em possíveis mudanças na distribuição e na abundância de populações (ELDER, 1988). Para BECKETT (1991), a toxidez devido ao metal pesado para a planta e para o animal, deve ser acompanhada e por isso medida pelas seguintes variáveis: diminuição no crescimento ou redução na colheita, sintomas visíveis e concentração no tecido.

### 2.3 - Bioissorção de Metais Pesado

Os estudos envolvendo biomassas para a remoção de metais pesados de soluções aquosas tiveram seu início na década de 80. As primeiras pesquisas apresentaram uma grande variedade de materiais biológicos que poderiam ser utilizados para a remoção de metais pesados, baseados na capacidade de captação das biomassas ou seus derivados a um baixo custo e até mesmo em baixas concentrações de metais (VIEIRA e VOLESKY, 2000; VOLESKY, 2004; PINO, 2005).

A capacidade de certos microrganismos concentrar metais pesados é bem conhecida, entretanto, somente durante as duas últimas décadas é que os microrganismos estão sendo usados como uma alternativa para a remoção e recuperação de metais em meios aquosos. O termo “bioissorção“ é um processo no qual os sólidos de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de metais pesados de um ambiente aquoso (MURALEEDHARAN et al, 1991 e MOREIRA, 2007).

A bioissorção pode ser definida como a remoção de íons metálicos por meio da adsorção e/ou complexação por biomassa viva (bactérias, fungos, leveduras, etc.) ou material orgânico morto (casca, lodo de esgotos, folhas, resíduos vegetais). O conceito de bioissorção foi usado pela primeira vez por RUCHOFT (1949) apud VOLESKY (1989) que obteve a remoção de <sup>259</sup>Pu da água usando lodo ativado como adsorvente (BARROS, 2006). Que recorre a processos de remoção de metais por intermédio de massa microbiana viva ou dos resíduos vegetais (VALDMAN e LEITE, 2000; VOLESKY, 1989; BARROS, 2006). Contudo, não é fácil diferenciar entre os dois tipos de adsorção em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e pode se ter situações intermediárias (MARTINEZ, 1990; SOARES, 1996; PINO, 2005).

- Fisioissorção: As interações que se têm entre o adsorvente e o adsorvato são de tipo Van der Waals, que são ligações fracas é um processo reversível.
- Quimioissorção: As interações entre adsorvente e adsorvato são ligações químicas. A formação de ligações químicas durante o processo de adsorção faz com que este seja mais seletivo, dependendo da natureza das substâncias envolvidas.

O processo de biossorção envolve uma fase sólida e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato (íons metálicos). Este processo é contínuo, até que ocorra o equilíbrio entre a concentração do adsorvato dissolvido em solução e a concentração do adsorvato presente sobre biossorvente<sup>2</sup> (concentração de equilíbrio ou final,  $C_f$ ) promovida pela saturação do adsorvato sobre biossorvente. A relação entre o biossorvente e o adsorvato determina a distribuição entre a fase sólida e a líquida do metal. A qualidade do material do biossorvente é classificada pela capacidade de atração e retenção do adsorvato (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998; BARROS, 2006).

Muitos microrganismos são capazes de acumular metais pesados provenientes de soluções aquosas, por um número de diferentes processos tais como captura por transporte, ligação às paredes das células e encapsulação extracelular, precipitação e reações de oxidação-redução (DUNCAN e BRADY, 1994).

A capacidade de remoção, como os mecanismos de acumulação, dependem amplamente do tipo de biomassa utilizada, nas diferenças da composição da parede celular, bem como do metal em análise. Contudo existem fatores externos, como o pH, a temperatura, a luminosidade e a natureza do adsorvato (MARTINS, 2004), que influenciam o mecanismo de atuação, conseqüentemente, a eficiência e seletividade da acumulação. A biossorção tem recorrido a diversos materiais de baixo custo, que reduzam a concentração de metais pesados para níveis ambientalmente consideráveis (VOLESKY, 2001; VIEIRA, 2009).

As maiores vantagens da biossorção em relação aos métodos convencionais de tratamento são (MOHANTY et. al., 2006, PAMUKOGLU e KARGI, 2007):

- Baixo custo;
- Elevada eficiência de remoção de metal em soluções diluídas;
- Ausência de requisitos nutricionais adicionais;
- Capacidade de regeneração do biossorvente;
- Possibilidade de recuperação do metal;
- Adsorção seletiva de íons metálicos;
- Condições de operação apropriadas para uma gama alargada de condições ambientais.

Como qualquer método de tratamento, a bioadsorção também apresenta desvantagens. As principais desvantagens são a saturação da biomassa, ou seja, quando os sítios ativos estão ocupados é necessário proceder-se a desadsorção do metal ou substituir a biomassa por biomassa nova (AHLUWALIA e GOYAL, 2007). Adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1988). Este fenômeno depende muito do sólido que será usado como adsorvente. Um bom adsorvente deve ter uma área específica alta (como, por exemplo, sílica gel que pode ter de 340 m<sup>2</sup> /g a 800 m<sup>2</sup> /g (RUTHVEN, 1984)) e isso só pode ser encontrado em sólidos altamente porosos (GUELFY e SCHEER, 2007).

#### **2.4 - Capacidade de Bioadsorção**

A determinação da capacidade de bioadsorção (q) do metal pela superfície sólida está baseada no balanço do material do sistema, ou seja, todo o adsorvato removido da solução deve estar presente no adsorvente. A capacidade de bioadsorção pode ser expressa em diferentes unidades, dependendo do sistema, por exemplo, miligramas do metal sorvido por grama do material (seco) do adsorvente (quando se baseia em cálculos de balanço de massa), ou mmol g<sup>-1</sup> ou meq g<sup>-1</sup> quando considera-se a cinética ou estequiometria da reação entre a superfície e o adsorvato (VOLESKY, 1989; BARROS, 2006).

Quando o equilíbrio da bioadsorção é estabelecido, o adsorvato imobilizado no adsorvente estará em equilíbrio com a concentração do adsorvato que permanece em solução. Assim, a concentração inicial do adsorvato pode ter uma pequena relevância nos testes de equilíbrio, podendo ser apenas usada para identificar a amplitude da concentração final do adsorvato, que também depende da biomassa do adsorvente do sistema (BARROS Jr et al., 2002; VOLESKY, 1989; BARROS, 2006). Estes valores subsequentemente podem ser usados para calcular a capacidade de bioadsorção em equilíbrio do adsorvato (Equação 1) num sistema com volume conhecido da solução.

$$q = \left( \frac{C_i - C_f}{m} \right) \cdot V \quad (1)$$

sendo:  $q$  – capacidade de bioadsorção do adsorvato pelo bioadsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_i$  – concentração inicial do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $C_f$  – concentração final do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $V$  – volume da solução (L);  $m$  – massa do bioadsorvente (g).

A eficiência de remoção do adsorvente é calculada pela percentagem de remoção do adsorvato em solução (Equação 2). Podendo ser usada para orientação grosseira, mais adequada para a análise de materiais adsorventes.

$$\%E = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

em que:  $C_i$  é a concentração inicial do íon metálico ( $\text{mg M}^{x+} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $C_f$  é a concentração final do íon metálico ( $\text{mg M}^{x+} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

#### 2.4.1 - Modelo de Langmuir

Esse modelo 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 toda a superfície (AMUDA et al., 2007).

A teoria de Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogêneas e não existe interação entre as partículas adsorvidas (RADHIKA e PALANIVELU, 2006). E é representada pela Equação 3:

$$Q_e = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (3)$$

Sendo  $Q_m$  é a capacidade de adsorção de monocamada ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de Langmuir relacionada com a livre energia de adsorção ( $\text{L g}^{-1}$ );  $C_e$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $Q_e$  é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente ( $\text{mg g}^{-1}$ ). Os altos valores de  $K_L$  estão refletidos pela inclinação inicial, passo de uma isotérmica de adsorção e indicam uma elevada afinidade para o adsorvente.

#### 2.4.2 - Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato (MEZZARI, 2002). O modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas (KALAVATHY et al., 2005). A capacidade de adsorção  $Q_e$  é dada pela Equação 4:

$$Q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (4)$$

sendo:  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $n$  é um parâmetro empírico.

A constante de Freundlich ( $K_F$ ) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante  $n$  relaciona-se com a intensidade de adsorção. Valores de  $n$  na faixa  $1 < n < 10$  indicam adsorção favorável. Em sua representação linear a Equação de Freundlich assume a forma da Equação 5:

$$\ln Q_e = \ln K_F * \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

O gráfico de  $\ln Q_e$  em função de  $\ln C_e$  é uma reta com interseção igual a  $\ln K_F$  e inclinação igual a  $1/n$ .

## 2.5 - Cinética de Biossorção

Os estudos de cinética são utilizados para o esclarecimento de um processo e servem como ferramenta na implementação de uma nova tecnologia, neste caso o processo de biossorção de metais. A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para um processo industrial, pois neste caso permite a determinação da velocidade do processo de adsorção do sorvato no sorvente e a forma como as variáveis influenciam na sua eficiência. (PINO, 2005). Segundo OFTER et al (2003), a cinética rápida tem significativa importância prática, porque facilita o uso de reatores com volumes menores, assegurando assim maior eficiência e economia.

Existem dois métodos para analisar os dados cinéticos experimentais, o integral e o diferencial (FOGLER, 1992; LEVENSPIEL, 1974; PINO, 2005).

- No método de análise integral, seleciona-se um modelo cinético e sua correspondente equação de velocidade e, após tratamentos matemáticos, os dados de concentração do reagente estudado ( $C$ ) e tempo de reação ( $t$ ) são relacionados em um gráfico para se ajustar a uma reta. Colocados os dados em um gráfico, a obtenção de uma função razoavelmente linear indica o acerto na escolha do modelo.
- No método de análise diferencial, seleciona-se um modelo cinético e ajusta-se diretamente aos dados experimentais da correspondente expressão da velocidade.

As análises da cinética da biossorção informam as expressões da taxa de variação de captação de metal pela biomassa no tempo. Os dados cinéticos auxiliam na identificação do mecanismo da biossorção e são indispensáveis para o projeto de reatores de uma planta de tratamento. Os modelos cinéticos mais usados são o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1998).

Os dados cinéticos são tratados com o modelo de pseudo primeira-ordem de Lagergren (KALAVATHY et al., 2005; DAHIYA et al., 2008) na forma linear proporcionadas na Equação 6:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 * t \quad (6)$$

Onde:  $Q_t$  é o valor de  $Q_e$  no tempo  $t$ ;  $k_1$  é a constante de velocidade de pseudo primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ ).

A representação gráfica de  $\log(Q_e - Q_t)$  em função de  $t$  é uma reta com interseção igual à  $\log Q_e$  e inclinação igual a  $-k_1/2,303$ . A representação linear, de segunda ordem é representada pela Equação 7:

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} = \frac{1}{Q_e} t \quad (7)$$

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

O gráfico de  $t/Q_t$  em função de  $t$  é uma reta com inclinação  $1/Q_e$  e interseção  $1/(k_2 Q_e^2)$ . Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem ou pseudo segunda-ordem serão aplicáveis, quando o coeficiente de correlação apresentar um valor próximo a 1, como também o valor de  $Q_e$  calculado seja próximo ao  $Q_e$  experimental (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

### 3 – MATERIAIS E METODOS

Este trabalho foi instalado e monitorado no Laboratório de Saneamento Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) localizado na estação experimental de tratamento biológico de esgoto sanitário (EXTRABES), localizado no bairro Tambor da cidade de Campina Grande, Paraíba (7°13'11" S, 35°52'31" O, 550 m acima do nível do mar), nordeste do Brasil.

#### 3.1 - Sistema experimental

Para a realização do experimento, foram utilizados três bioSORVENTES (lodo de esgoto sanitário - LES, resíduos sólidos orgânicos - RSO e Carvão ativado - CA). O substrato LES foi utilizado, por ser constituído de sais minerais, compostos orgânicos e inorgânicos e possuir grandes atrações por metais. O RSO por apresentar grande capacidade de adsorção de metais pesados, sendo as partículas menores que  $63\mu$  é as que concentram mais metais pesados. O CA por ser um material poroso e de origem natural, importante devido às suas propriedades adsorptivas e com grande área de superfície interna.

O lodo de esgoto sanitário (LES) utilizado foi coletado de um reator Digestor Anaeróbico de Fluxo Ascendente (UASB) e os resíduos sólidos orgânicos (RSO) utilizados no sistema experimental constaram de amostras pontuais de resíduos vegetais coletados, no mesmo laboratório, onde foi triturado e seco ao ar por 10 dias, posteriormente, RSO foi peneirado numa peneira Granutest com o tyler de 48 e abertura ( $\varnothing = 0,3$  cm) e acondicionado em recipientes plásticos. Para o carvão ativado (CA) preparado industrialmente, peneirado para uniformizar a granulométrica com as mesmas dimensões citados na peneira acima.

Para promover a bioSORÇÃO entre o metal e bioSORVENTES foram utilizados 12 erlenmeyers em batelada acondicionados em uma mesa agitadora (TECNAL modelo TE-141) com movimento orbital (Figura 2). Todos os reatores receberam uma massa de  $0,4 \pm 0,01$  g de bioSORVENTES (CA, LES e RSO), quantitativamente pesado e diluído em água deionizada numa proporção de 1:200, segundo recomendações de VOLESKY (1989). Em cada série de três erlenmeyers foram adicionados de 75 mL de solução metálica cuja concentração inicial será 0,01; 0,02 e 0,05 mol  $\text{Ni}^{2+}$   $\text{L}^{-1}$  de cada íon

metálico, o quarto erlenmeyers foi carregado com água deionizada como testemunha do sistema em estudo, usado nesta pesquisa respectivamente. Foram realizados três experimento, para o mesmo metal, em diferentes valores de pH inicial, de 4,0, 5,0 e 6,0.

A cinética de equilíbrio da biossorção foi avaliada pela coleta de amostras de 5 ml em cada erlenmeyers em intervalo, no tempo inicial, 60, 120, 240, 480 e 720 minutos. O experimento realizado em triplicata, procedido pela filtração das misturas sólido-líquido, foram filtradas em papeis filtro qualitativas, o filtrado foram armazenado em recipiente de polietileno de 100 mL (Figura 4), para a análise posterior da concentração efluente do metal. Os resíduos coletados foram enviados, para o laboratório de outra instituição. Após esse processo de filtração foi quantificados os pHs iniciais e finais dos recipientes, com o pHmetro TECHNICAL modelo TEC-5 (Figura 3).



**FIGURA 2:** Mesa agitadora



**FIGURA 3:** pHmetro



**FIGURA 4:** Amostras acondicionadas

### 3.2 - Isoterma e cinética de bioadsorção

O processo de retenção do metal é expresso pela capacidade de absorção ( $q$ ) dos três bioadsorventes, em miligramas de íon absorvido por grama de massa seca da biomassa ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e a eficiência de remoção é em porcentagem (%) de íon metálico. Para calcular esses parâmetros em equilíbrio do adsorvato, foi determinada através de titulação, usado como solução titulante o EDTA  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$  e indicador a murexida. Foi calculado através de Equações (1) e (2), respectivamente (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Sendo utilizado a teoria de Langmuir para estabelecer a igualdade nas velocidades de adsorção, que está representado pela equação (3).

$$q = \left( \frac{C_i - C_f}{m} \right) \cdot V \quad (1)$$

$$\%E = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

$$Q_e = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (3)$$

Para linearizar os cálculos da cinética de bioadsorção foram utilizados os dois modelos cinéticos o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem. Demonstrados nas equações (6) e (7).

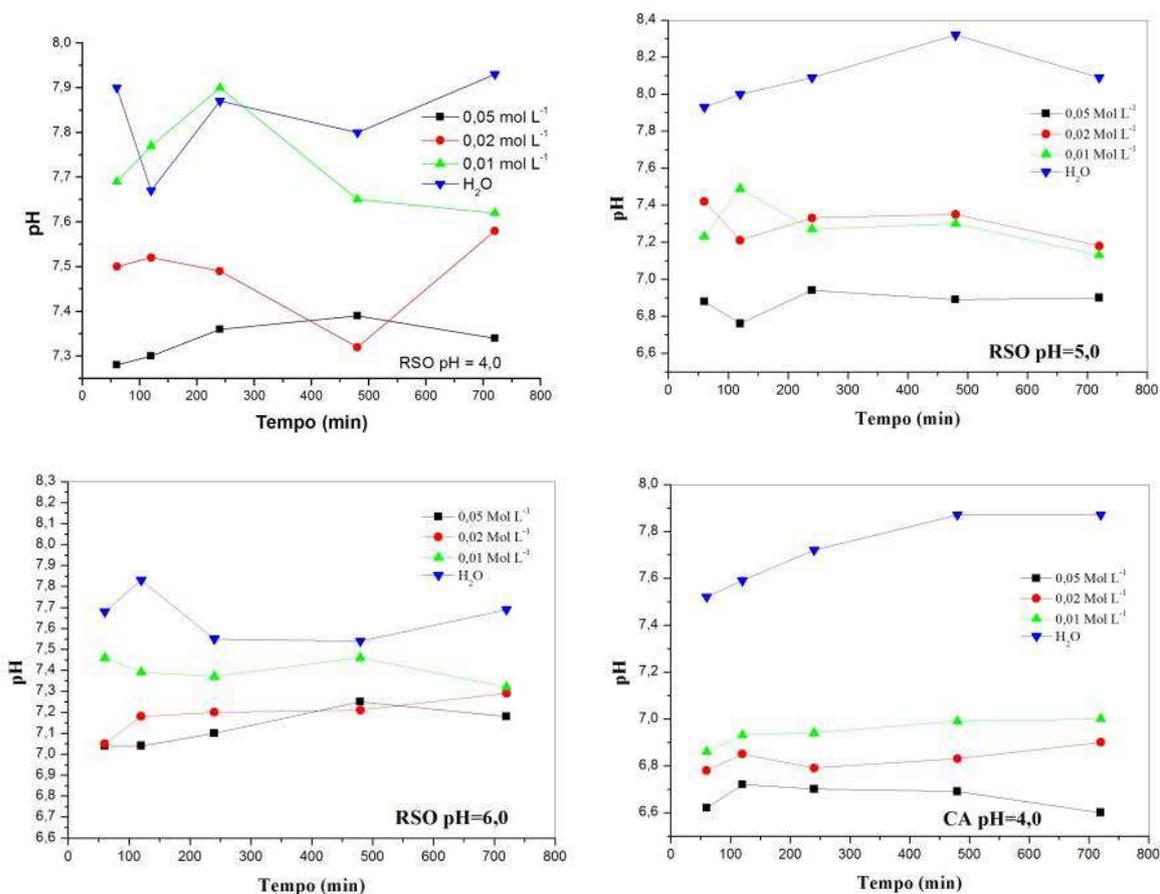
$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 * t \quad (6)$$

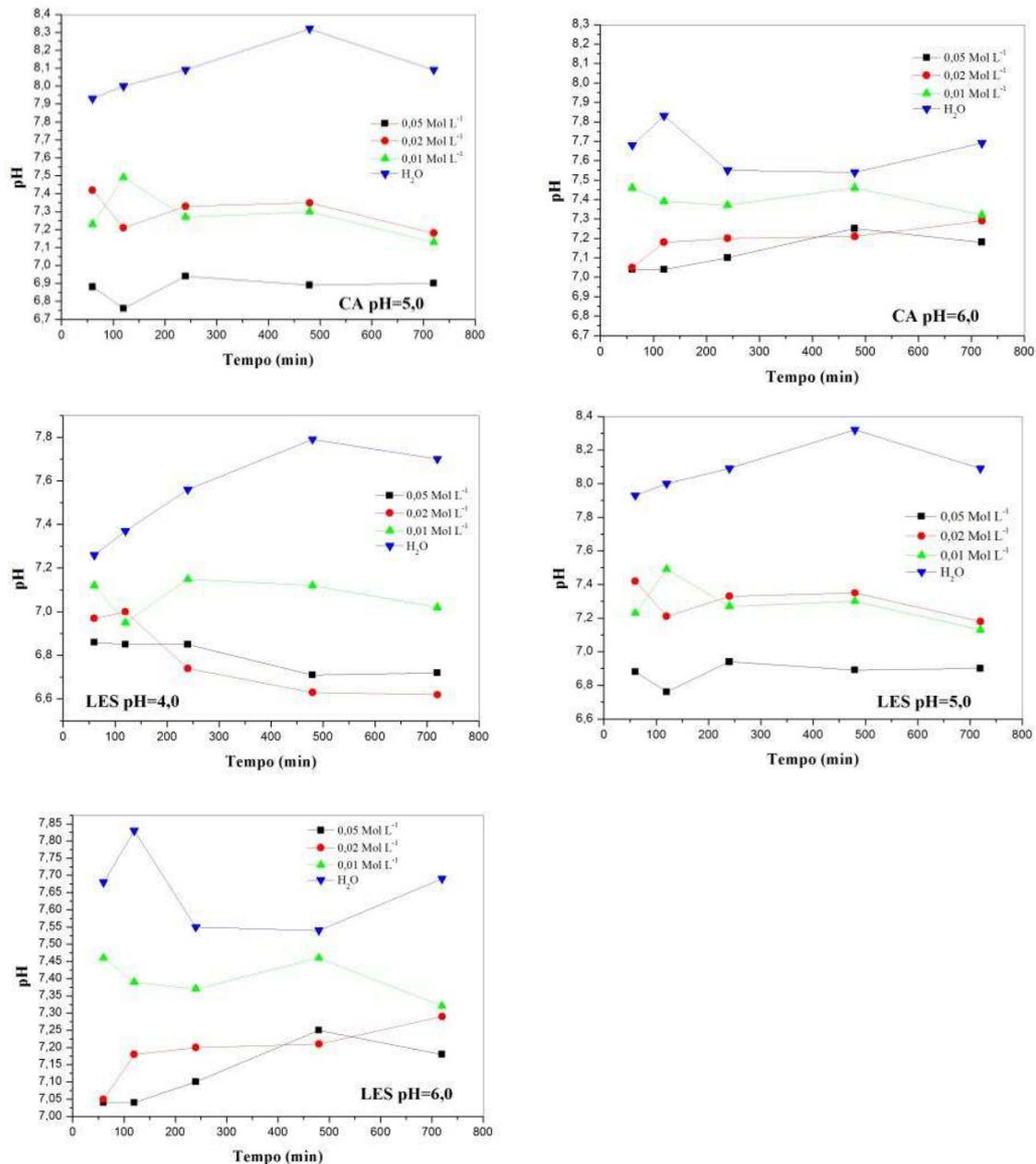
$$\frac{1}{Q_T} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} = \frac{1}{Q_e} t \quad (7)$$

#### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 5 está sendo ilustra os resultados referentes ao pH em função do tempo, em três biossorventes e em três valores de pH iniciais de 4,0; 5,0 e 6,0. É bem conhecido que o pH tem significantes efeitos na solubilidade, espécie e capacidade de biossorção dos metais pesados (SHENG 2004, ABU AL-RUB, 2006). Na Figura a seguir os resultados do RSO com pH inicial de 4,0 e 6,0, respectivamente, ocorreram variação entre 7,0 e 8,0, tendo uma maior variação para o pH inicial 5,0 e concentração de  $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$  obteve valores a baixo de 7,0. Os resultados da amostra de testemunhos os resultados apresentaram valores de pH maior de 8,0, principalmente, acima do tempo de 240 minutos.

Figura 5 - Perfil do pH em função do tempo dos biossorventes RSO, CA e LES.

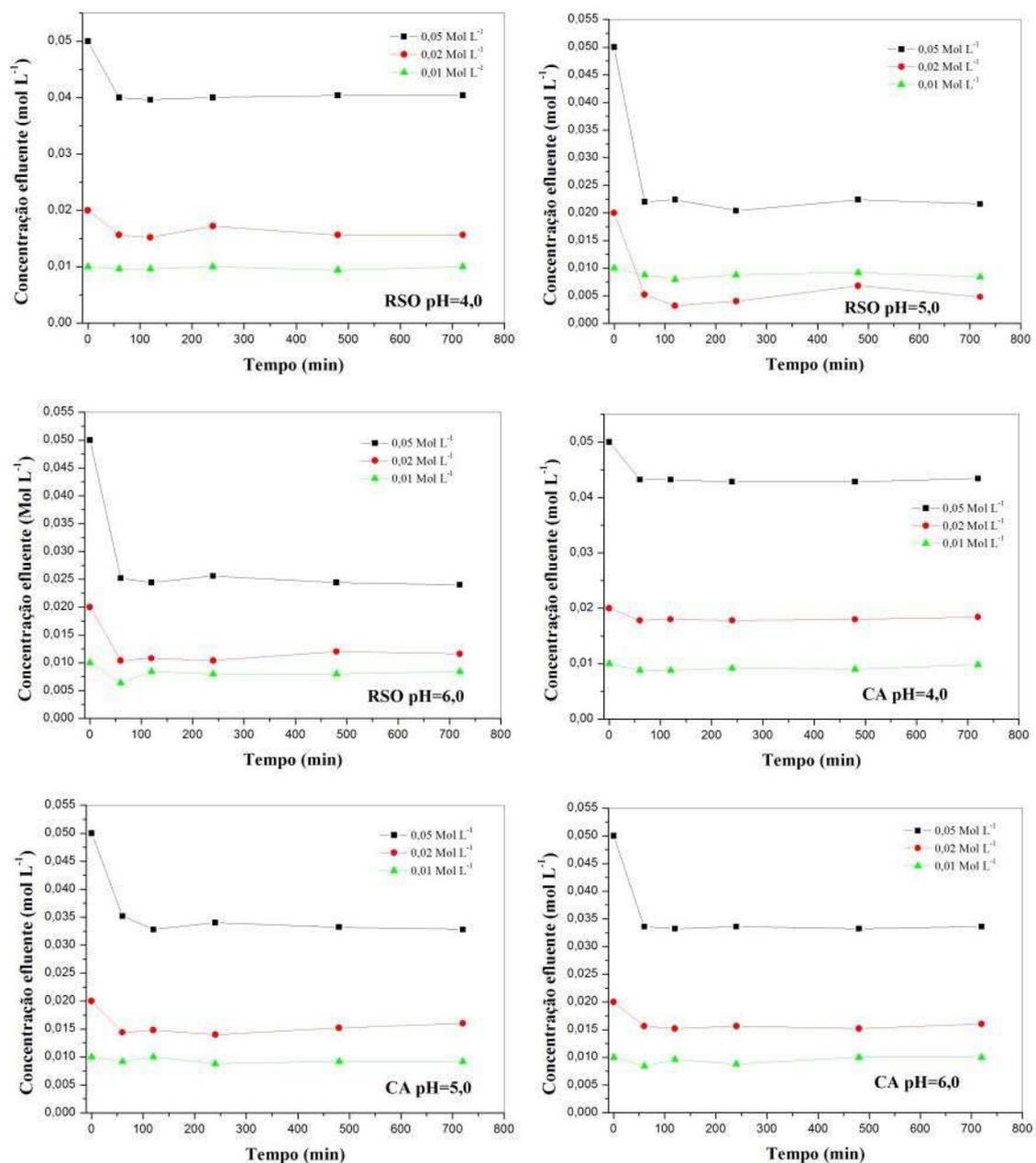


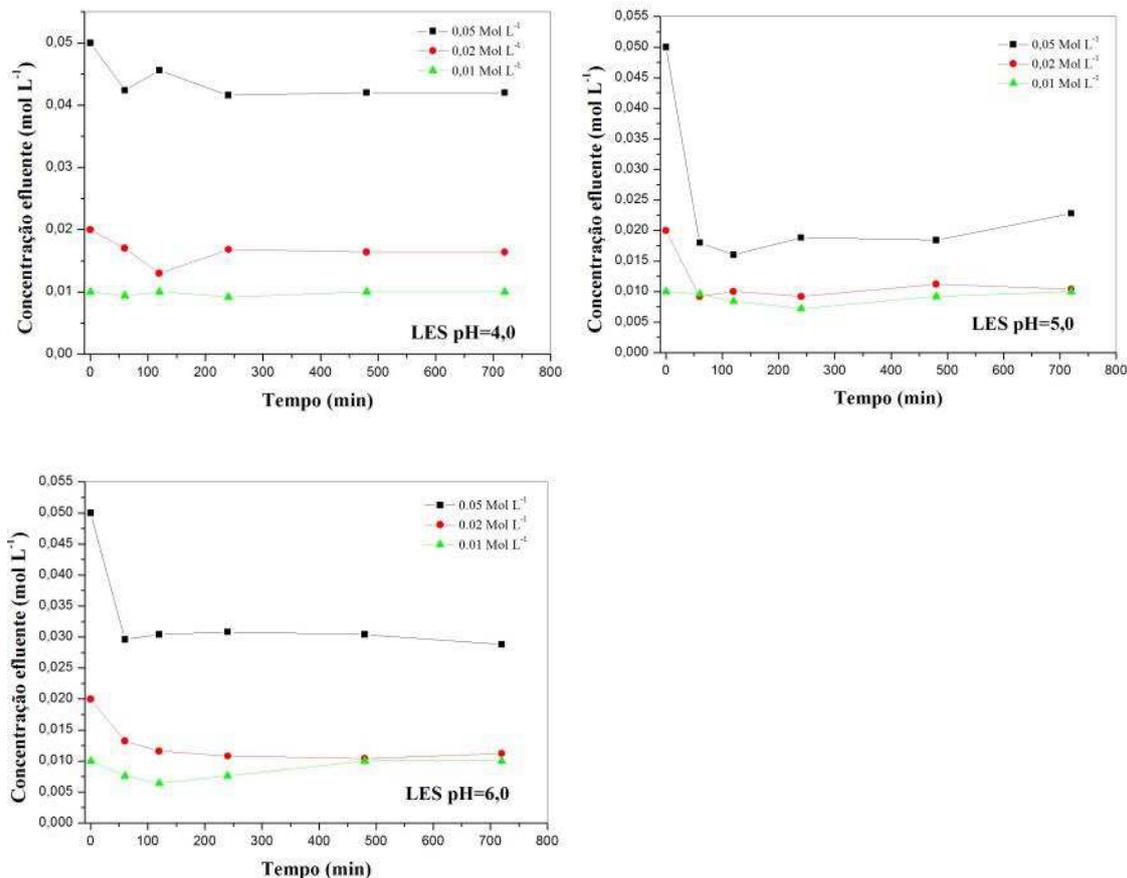


BARROS (2006) obtiveram valores de pH iniciais menores que obtido nesse trabalho, aumentando progressivamente ao longo do tempo, que segundo estes pesquisadores o comportamento observado durante o experimento de bioissorção dos íons metálicos, no qual o fenômeno de bioissorção ocorre devido ao aumento das cargas negativas da superfície do bioissorvente, proporcionado pelo mecanismo de desprotonação dos sítios ligantes do lodo devido à ação hidrolítica da solução aquosa dos íons metálicos, este processo que tem como resultado final pela ocupação deste sítios na superfície bioissorvente pelo íon metálico. SARALEGUI et al. (2004) pesquisaram a bioissorção de alguns bioissorventes. Dentre outros parâmetros estudados, avaliou-se a influência do pH na bioissorção dos metais. Concluiu-se que em condições

extremamente ácidas dificulta o processo de biossorção, na medida em que os valores de pH forem aumentando, o processo de biossorção dos metais também aumenta, porém estabilizou após atingir condições próximas da neutralidade que é o pH 7,0. Ocorrendo no experimento os valores de pH foram aproximados do neutro, com variações de 1,0 para mais e para menos, em todas as amostras analisadas, com a contração de  $\text{Ni}^{2+}$  em função do tempo.

Figura 6- Concentrações de efluentes do íon Níquel (II) em função do tempo dos biossorbentes RSO, CA e LES.





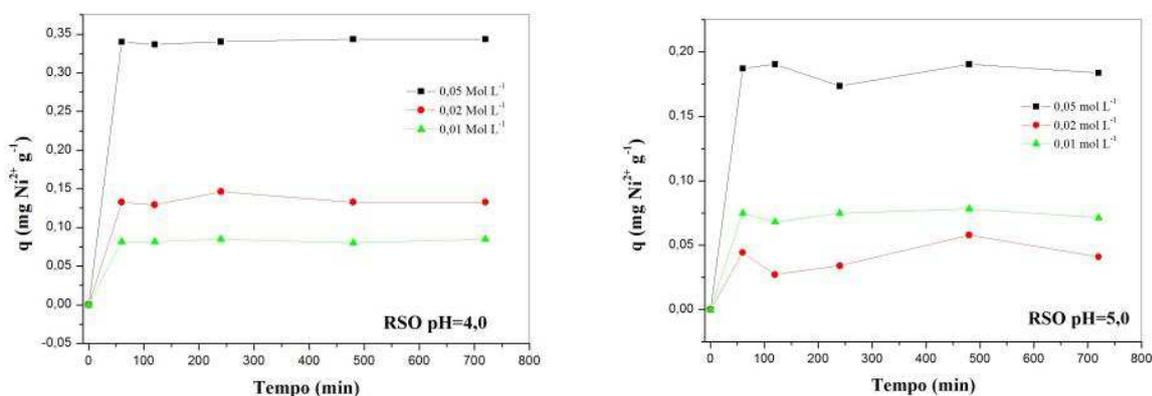
A Figura 6 está representando o comportamento das concentrações do Níquel (II) no decorrer do tempo. Observou-se que quanto maior a concentração do metal, ocorreram a diminuição em suas concentrações no decorrer do tempo. Para o pH inicial de 5,0 e 6,0 nas concentrações de 0,05 e 0,02 Mol L<sup>-1</sup>, foram o que obtiveram mais relevância quanto a este comportamento. Na concentração inicial de 0,01 Mol L<sup>-1</sup>, para os três biossorventes e nos três valores de pH inicial o comportamento observado foi de uma tendência linear ao longo do tempo. Ocorrendo no RSO de pH 5 diferencia comparando com os demais, pois na concentração de 0,02 Mol L<sup>-1</sup> ocorrendo seus resultados próximos de 0,005 Mol L<sup>-1</sup> e para a concentração de 0,01 Mol L<sup>-1</sup> obtivemos valores mais altos próximos de 0,010 Mol L<sup>-1</sup>. Para o mesmo pH inicial no LES tivemos os mesmos valores nas concentrações de 0,01 e 0,02 Mol L<sup>-1</sup>, nos intervalos de tempo de 60 e 720 minutos.

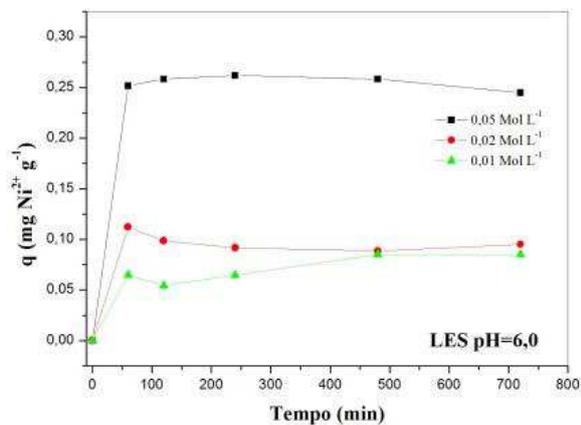
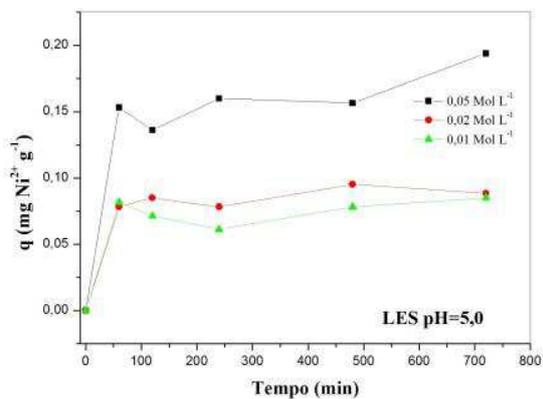
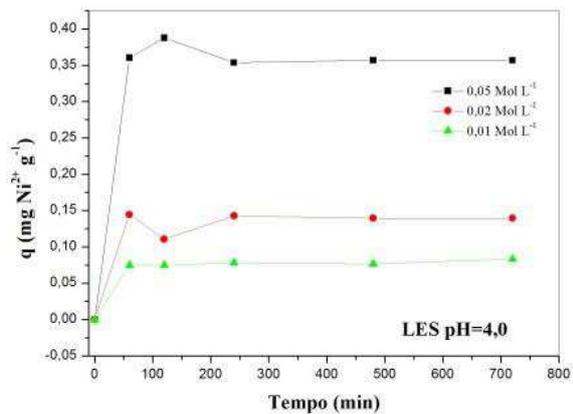
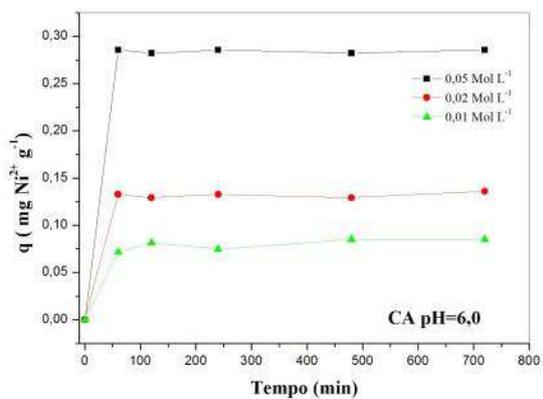
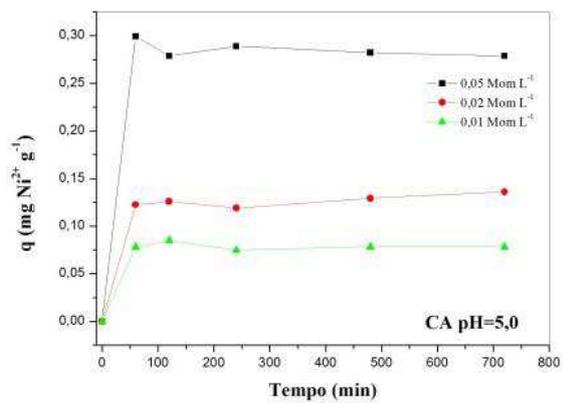
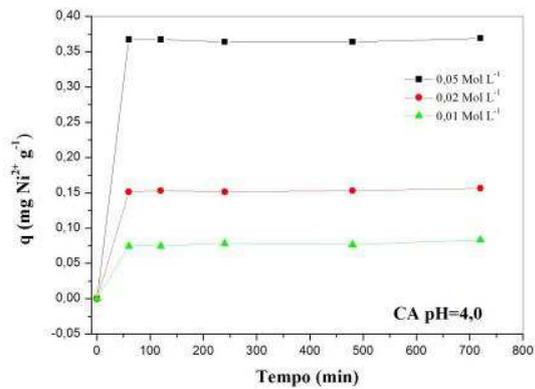
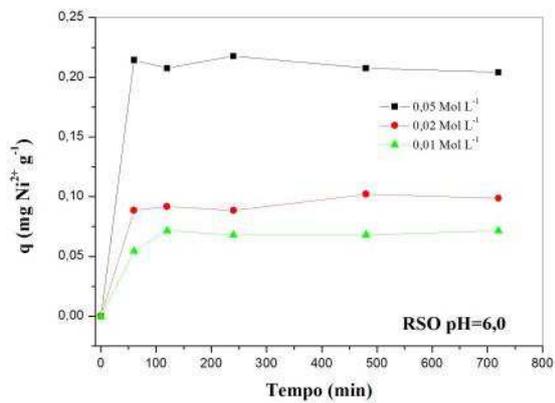
BARROS (2006) observa que o metal do efluente apresentou uma diminuição da concentração ao longo do tempo de operação dos reatores, neste trabalho a diminuição da concentração ocorreu na primeira hora, e após sessenta minutos ocorreram pequenas variações durante o experimento.

A Figura 7 ilustra a capacidade de bioadsorção do Níquel (II) em função do tempo. Observou-se que o metal estabelece uma tendência no processo de bioadsorção, este processo pode estar ocorrendo devido à existência de sítios ligantes desocupados nas superfícies dos bioadsorventes. Com o pH inicial foram variados, com o mesmo bioadsorvente, ocorrendo variações em seus valores como, para o pH inicial de 4,0 na concentração de 0,05 obteve valores de  $0,35 \text{ mg Ni}^{2+} \text{ g}^{-1}$  onde para o pH 5,0 e 6,0 a mesma concentração foram próximo de  $0,20 \text{ mg Ni}^{2+} \text{ g}^{-1}$ . As amostras pH inicial de 4,0 nos bioadsorventes RSO e CA obtiveram valores semelhantes nas três concentrações. Segundo BARROS (2006) ao estudar a capacidade de bioadsorção utilizando LES e RSO como material bioadsorvente obteve valores semelhantes.

O processo de bioadsorção é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvedor e a espécie química a ser adsorvida não apresente variação na concentração das espécies em solução (BREY, 1978). A bioadsorção é um processo realizado tanto por biomassa viva quanto por biomassa morta, no qual atuam forças físico-químicas que promovem a atração e a ligação do íon metálico, molécula ou material particulado à biomassa (GADD 1993; GOMES et al. 1998).

Figura 7- Capacidade de bioadsorção ( $q$ ) em relação ao tempo dos bioadsorventes RSO, CA e LES.

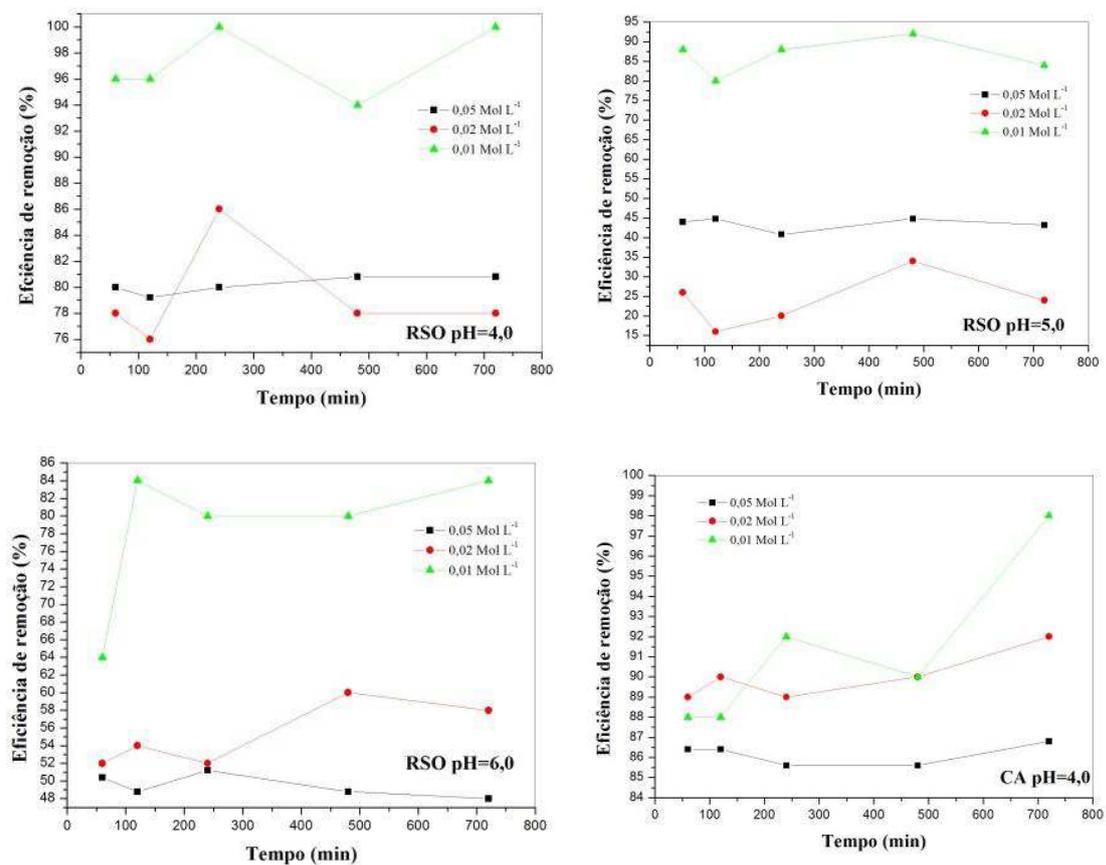


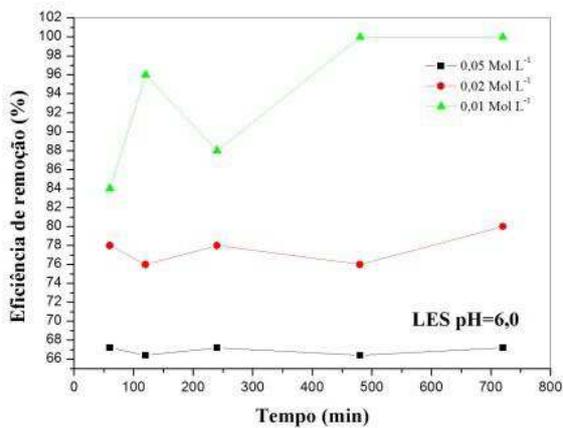
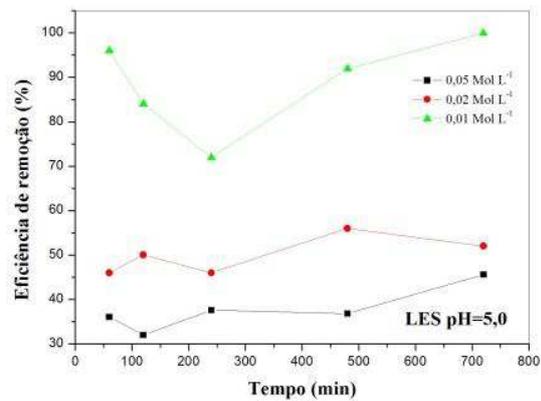
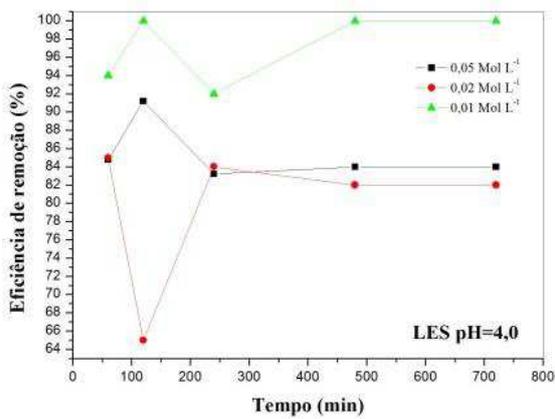
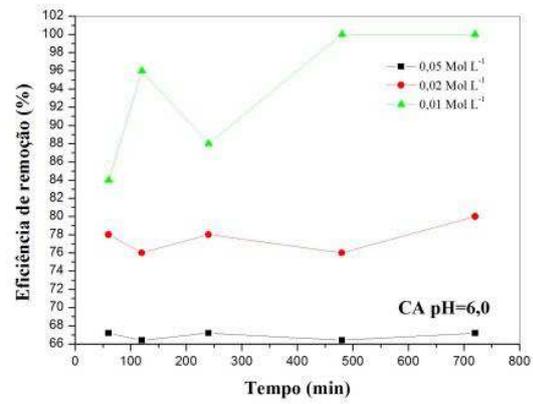
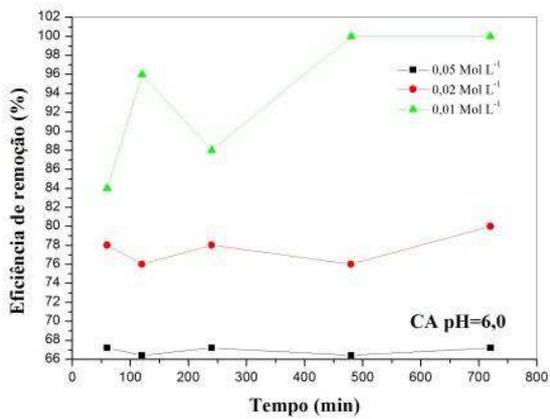


A eficiência do metal absorvido em função do tempo dos bio sorventes estudados estão representadas na Figura 8, ilustra que em menores concentrações no Níque (II), tem uma melhor eficiência de absorção chegando, em alguns casos a 100 %, mostrado no Lodo de Esgoto Sanitário, na concentração de  $0,01 \text{ Mol L}^{-1}$  do metal, em 720 minutos, para todos os pHs inicial, apresentarão absorção máxima. Nas concentrações de  $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$  onde ocorrendo em todas as análise o menor valor de metal absorvido, isso ocorre pela quantidade de metal que contém na solução dificultando o bio sorvente absorver todos os metais.

Como observado na Figura 6 que com 60 minutos os valores de pH ficaram próximo do 7,0. E para uma boa eficiência de absorção do metal, tem que esta próximo do pH neutro, observamos na Figura 8 que para todas as concentrações, obtivemos resultados favoráveis. Exceto para o pH inicial 5,0, pois nas concentrações de 0,02 e  $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$  para os bio sorvente RSO e LES a eficiência de absorção foram a baixo de 50%.

Figura 8- Eficiência absorção do metal com relação ao tempo dos bio sorventes RSO, CA e LES.



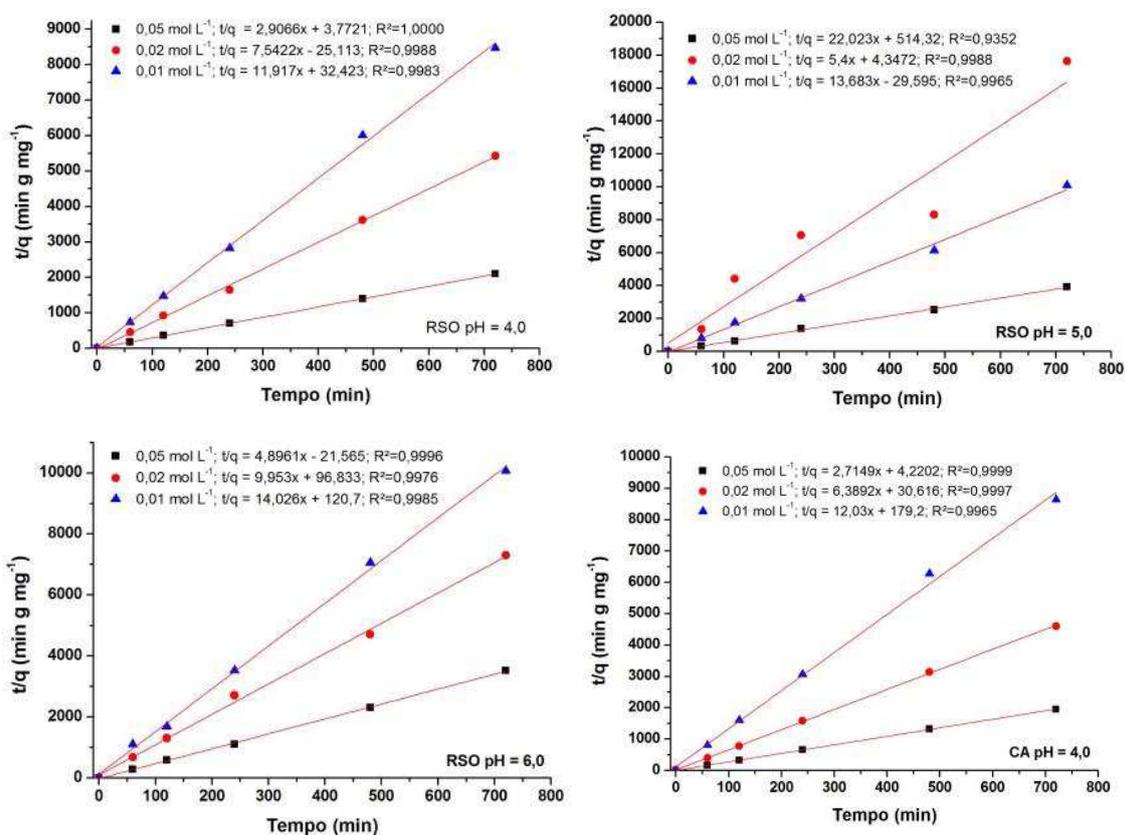


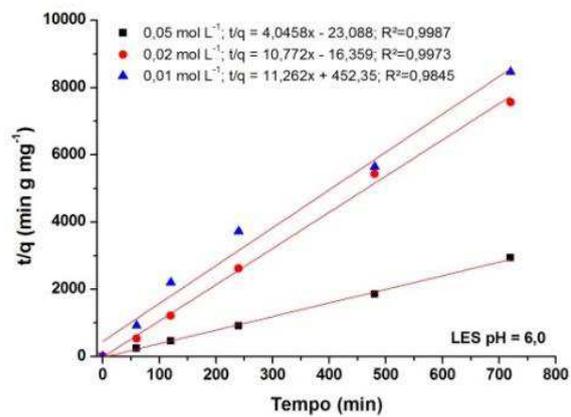
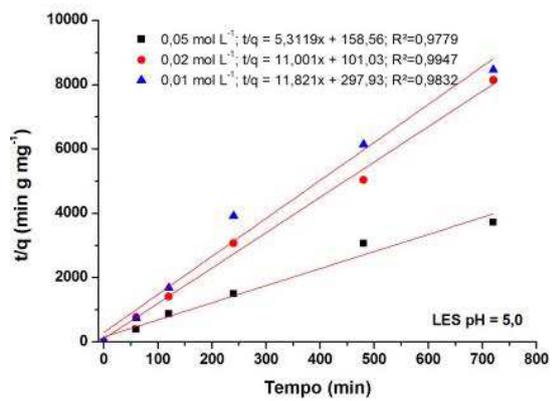
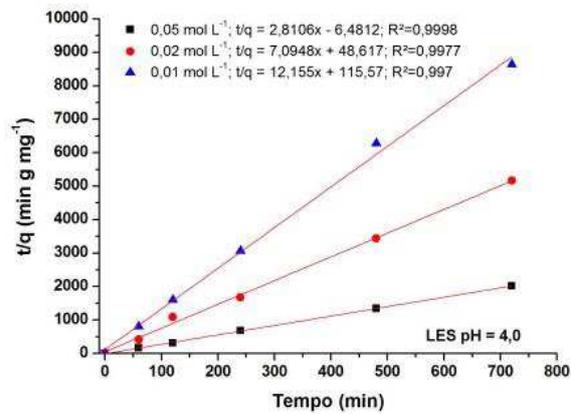
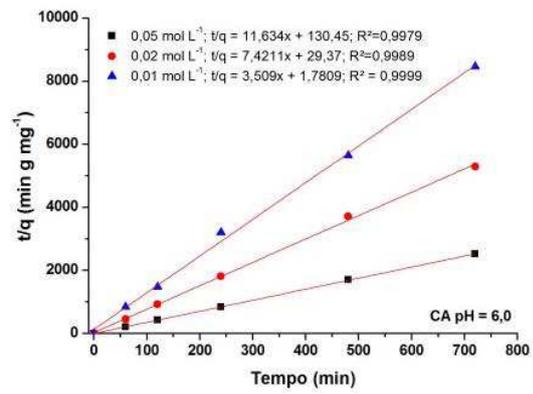
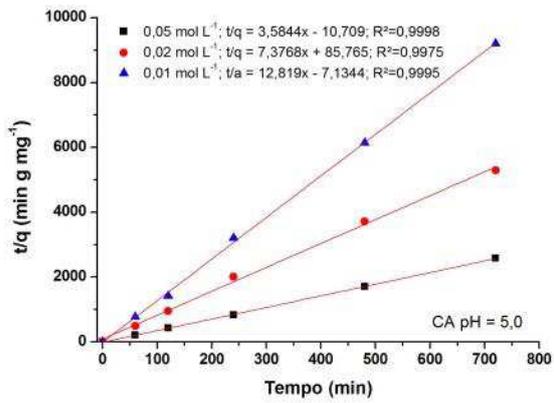
BARROS (2006), obtiveram valores em sistemas carregados com material inerte apresentaram remoções menores que em sistemas carregados com biossorbente, apresentando uma linearidade do processo quanto à remoção metálica ao longo do tempo, como neste tipo de reator não existe a presença da atividade biológica devido à ausência de material orgânico, existe a ação apenas do processo de adsorção, com a tendência de redução da eficiência devido à formação de uma monocamada de metal em

torno do sólido inerte usado na adsorção dos metais, e pela ausência de sítios vacantes que se formam na superfície do adsorvente para remoção de metais.

Na Figura 9 está sendo apresentados os resultados de regressão linear no tempo pela capacidade de biossorção em função do tempo de contato. Analisando a Figura 9, no processo de biossorção do Níquel (II), observa-se que os resultados foram favoráveis, em todos os biossorbentes, nos pHs inicial tivemos um  $R^2$  próximo do máximo, com exceção no LES de pH 6,0 na concentração de 0,05 que obteve um valor de 0,9779, não sendo um resultado desfavorável mais ocorreu no valor do  $R^2$  uma queda de 0,02 comparando com os demais. Muitos autores citam o modelo de pseudo-segunda ordem como mais adequado à sorção de espécies metálicas bivalentes em solventes heterogêneos (REDDAD et al., 2002; HO E MCKAY, 2000).

Figura 9 - Dados cinéticos e modelo de pseudo-segunda ordem do processo de biossorção do níquel pelos três biossorbentes.





## 5 – CONCLUSÃO

Conclui-se que os resultados obtidos no experimento obteve resultados favoráveis, por apresentar boas absorvidade do metal Níquel (II).

- A biossorção do metal tem influencia do pH inicial, mesmo que em um curto período de tempo o pH fique próximo do neutro, no experimento em 60 minutos a faixa de pH foi entre 6,6 à 8,4.
- Para a concentração ocorreu semelhanças em todos os experimentos uma diminuição na primeira hora e permanecendo com pequenas variações.
- A quantidade de biossorção ficou em equilíbrio, por não ocorre grande variações na concentração.
- Os biossorventes obteve boa eficiência de remoção do metal Níquel (II), podendo absorver em ate 100% na menor concentração do metal estudado que foi de 0,01 Mol L<sup>-1</sup>.
- Os três biossorventes estudado não ocorreram diferenças na eficiência de remoção, pois todos são aconselháveis para a remoção do metal pesado no meio ambiente.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU AL-RUB, F.A. Biosorption of zinc on palm tree leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Sep. Sci. Technol.*, v. 42: p. 3499-3515, 2006.

AHLUWALIA S. S., GOYAL D.; Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Technology*, v. 98: p. 2243-2257, 2007.

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*, 2007.

ANZECC; ARMCANZ - Australian Guidelines for Water Quality Monitoring and Reporting. October, 2000. In: <http://www.ea.gov.au/water/quality/nwqms/#monitor>. Acesso em 20/02/2005.

ATKINS, P. Físico-Química. 6ª ed., vol. 3, Rio de Janeiro: LTC, 1999.

BAIRD, C. Química ambiental. Trad. M.A.L. Recio e L.C.M. Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUSA, A. G. Avaliação do Processo de Biossorção de Níquel em Colunas Verticais Carregadas com Biossólidos, 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, p. 7, 2005.

BARROS, A. J. M. Estudo da Formação de Complexos Pelo Processo de Biossorção, Tese de Doutorado, UFPB, p. 153, 2006.

BECKETT, P. H. T. Critical tissue concentrations as indicators of toxicity. *Suelos Ecuatoriales*. Bogota. 1991.

BERTON, R S., “Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados”. In: BETTIOL, W.; CAMARGO O. A. (Ed.) *Impacto Ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto*. Embrapa Meio Ambiente. Jaguariúna, SP, cap. 16, 2000.

CALFA, B.A.; TOREM, M.L. Biorreagentes: aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação. *Rem: Rev. Esc. Minas*, Vol. 60, nº 3, p. 537- 542, 2007.

CASTRO, S. V., Efeitos de Metais Pesados Presentes na Água Sobre a Estrutura das Comunidades Bentônicas do Alto Rio das Velhas-MG; Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG; Belo Horizonte, p. 110, 2006.

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

DAHIYA, S., TRIPATHI, R. M., HEDGE, A. G., Biosorption of lead and copper from aqueous solutions by pre-treated crab and arca shell biomass, *Bioresource Technology*, v. 99: p. 179 – 187, 2008.

DUFFUS, J. H.; Heavy Metals – A meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*. V. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

DUNCAN J. R., BRADY D., STOLL A.; Biosorption of heavy metals cations by non-viable yeast biomass. *Environmental Technology* v. 15: p. 429-438, 1994.

ELDER, J.F.. *Metal Biogeochemistry in Surface-Water Systems - A Review of Principles and Concepts*. U.S. Geological Survey Circular v. 1013,1988.

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

GADD, G. M.; *New Phytologist*, v. 124, p. 25, 1993.

GOMES, N. C. M.; MENDONÇA-HAGLER, L. C. S.; SAVVAIDIS, I. Metal bioremediation by microorganisms. *Revista Microbiology*, v. 29 (2), p. 85-92, 1998.

GOMIDE, R. *Operações unitárias: operações de transferência de massa*. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., v. 4, p. 311 – 315, 1988.

GUELFY, L. R; SCHEER, A. P. Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera; Universidade Federal do Paraná, Engenharia Química, PRH-24, Curitiba – PR, 2007.

HO, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. v. 34, n. 5, p. 451-465., 1998.

HO, Y.S., MCKAY, G. Correlative biosorption equilibrium model for a binary batch system. *Chem. Eng. Sci.*, v. 55, p. 817-825, 2000.

KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R., Kinetic and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated rubber wood sawdust, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005

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

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B.; LUCHESE, E. B. *Introdução a Química da Água*, 1ª Ed. LTC, 2009.

LEVENSPIEL, O.; *Engenharia das Reações Químicas*, Tradução Sérgio Funchs Calil e Pedro Mauricio Büchler, São Paulo, Editora Edgard Blücher, caps. 1-3, 1974.

LIMA, V. F. e MERÇON, F., Metais Pesados no Ensino de Química; Conceitos científicos em destaque; *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA*; Vol. 33, Nº 4, p. 199-205, Novembro 2011.

MARTINEZ, J. M. M.; Adsorción física de gases y vapores por carbones, Ed.: Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1990.

MARTINS, R.; Acumulação e libertação de metais pesados por Briófitas Aquáticas; Teses de doutoramento; Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, 2004.

MELVILLE, F.; BURCHETT, M. Genetic variation in *Avicennia marina* in three estuaries of Sydney (Australia) and implications for rehabilitation and management. *Marine Pollution Bulletin*, v. 44, p. 469-479, 2002.

MEZZARI, I. A., Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. Florianópolis, Curso Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC. Dissertação de Mestrado, p. 117, 2002.

MOHANTY K., JHA M., MEIKAP B. C., BISWAS M. N.; Biosorption of Cr (VI) from aqueous solutions by *Eichhornia crassipes*. *Chemical Engineering Journal* v. 117, p. 71-77, 2006.

MOREIRA, A. S.; Biossorção Utilizando Alga Marinha (*Sargassum SP.*) Aplicada em Meio Orgânico; Tese de Doutorado, UFRN, Natal [RN], 103 f., 2007.

MURALEEDHARAN, T. R.; IYENGAR, L.; VENKOBACHAR, C., Biosorption: an attractive alternative for metal removal and recovery, *Current Science*, v. 61, n. 6, p. 379 - 385, 1991.

OFTER, R.; YERACHMIEL, A.; SHMUEL, Y.; Marine macroalgae as biosorbents for cadmium and nickel in water. *Water Environment Research*, Vol. 75, p. 246-253, 2003.

OLIVEIRA, S. A.; Estudo de Adsorção de Metais Pesados em Zeólitas Para Fins de Uso em Barreira Reativa; Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil; Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE; p. 220.; Rio de Janeiro, 2011.

PALLU, A. P. S. Biossorção de Cádmiu por linhagens de *Aspergillus sp.*; Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Dissertação de Mestrado, Piracicaba, p. 69, 2006.

PAMUKOGLU, Y.; KARGI, F. “Biosorption of Copper (II) Ions onto Powdered Waste Sludge in a Completely Mixed Fed-Batch Reactor: Estimation of Design Parameters”. *Bioresour. Technol*, v. 98: p. 1155-1162, 2007.

PINO, G. A. H., Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (cocos nucifera); Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Certificação Digital N° 0312453/CB; 2005.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis, *Journal of Hazardous Materials*, B138, p. 116 - 124, 2006.

REDDAD, Z., GERENTE, C., ANDRES, Y., LECLOIREC, P. Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent. Kinetic and equilibrium studies. *Environ. Sci. Technol.*, v.36, p. 2067-2073, 2002.

RUCHOFT, C. C. The possibilities of disposal of radio active wastes by biological treatment methods. *Sewage Works J.*, v. 21: p. 877-883, 1949.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption process. United States of America: Wiley – Interscience Publication, p. 1 – 13, 221 – 270, 1984.

SARALEGUI, A.; CIRELLI, A. F.; MIRETZKY, P. Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. *Chemosphere*. v. 62, p. 247-254, 2004.

SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. Chemistry for environmental engineering. Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1994.

SCHNEIDER, I. A. H. Biossorção de metais pesados com biomassa de macrófitos aquáticos. Porto Alegre, RS. Escola de Engenharia. Tese (Doutorado) UFRGS, p. 141, 1995.

SEOLATTO, A. A., TAVARES, C. R., COSSICH, E. S. SILVA, E. A. E GUEDES, T. A.; Planejamento Experimental Estatístico para a Otimização das Condições em Batelada de Dessorção de Níquel da Alga Marinha *Sargassum Filipendula*; *Acta Scientiarum Technology*; DOI: 10.4025/actascitechnol.v31i2.989; Maringá, v. 31, n. 2, p. 207-214, 2009.

SHENG, P.X., et al.; Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms, *Journal of Colloid and Interface Science* , v, 275, p. 131 -141, 2004.

SOARES, R.A.R.; Adsorção em carbono ativado do ouro contido em lixívias de tiocianato, dissertação de mestrado, DCMM, PUC-Rio 1996.

TAVARES, T. M. & CARVALHO, F. M. Avaliação de Exposição de populações Humanas a Metais Pesados nos Ambientes: Exemplos do Recôncavo Baiano, *Química Nova*, v.15, n.2, p. 147-155, 1992.

TSUTIYA, M. T.; METAIS PESADOS: O PRINCIPAL FATOR LIMITANTE PARA O USO AGRÍCOLA DE BÍOSSÓLIDOS DAS ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTOS; 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES-RIO, I – 140, 1999.

VALDMAN, E.; LEITE, S. G. F. Biosorption de Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass. *Bioprocess Engineering*, v. 22, p. 171-173, 2000.

VEGA, M.; PARDO, R.; BARRADO, E.; DEBÁN, L. Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. *Water Res.*, v. 32, p. 3581, 1998.

VELASQUEZ, I. B.; JACINTO, G. S.; VALERA, F. S. The speciation of dissolved copper, cadmium and zinc in Manila bay, Philippines. *Marine pollution Bulletin.*, v. 45, p. 210, 2002.

VIEIRA, P. M. C.; Utilização de materiais de baixo custo (cascas de camarão) para a remoção de cromo; Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química; Instituto Politécnico de Bragança, p. 92; Bragança, 2009.

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

VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals. CRC press. Montreal, 1989.

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

VOLESKY, B.; Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203 -216, 2001.

VULLO, D.L.; Microorganismos y metales pesados: una interacción em beneficio del medio ambiente, *Química Viva*, v. 2, numero 3, 2003.

WITTERS, H. E. Chemical speciation dynamics and toxicity assessment in aquatic systems. *Ecotoxicol. Environ. Safety.*, v. 41, p. 90, 1998.