

Vódice Amoroz Feisther

**AVALIAÇÃO DO USO DE FOLHAS BRUTAS E RESÍ-
DUOS DE FOLHAS DA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS
COMO BISSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE ME-
TAIS VISANDO A APLICAÇÃO EM EFLUENTES PETROQUÍ-
MICOS**

Tese submetida ao Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catari-
na para a obtenção do Grau de Doutor
em Engenharia Química.

Orientador: Prof.^a. Dr.^a. Selene Maria de
Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Au-
gusto Ulson de Souza.

Coorientadora: Dr.^a. Fabíola Vignola
Hackbarth.

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Feisther, Védice Amoroz
AVALIAÇÃO DO USO DE FOLHAS BRUTAS E RESÍDUOS DE
FOLHAS DA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS COMO
BIOSSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE METAIS VISANDO A
APLICAÇÃO EM EFLUENTES PETROQUÍMICOS / Védice
Amoroz Feisther ; orientador, Selene Maria de
Augusto Guelli Ulson de Souza, coorientador,
Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientador,
Fabiola Vignola Hackbarth, 2018.
230 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Bioissorção . 3. Resíduo
Folha de Eucalipto . 4. Chumbo, Cádmio e Níquel . I.
Guelli Ulson de Souza, Selene Maria de Augusto .
II. Ulson de Souza, Antônio Augusto . III. Vignola
Hackbarth, Fabiola IV. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química. V. Título.

Avaliação do uso de folhas brutas e resíduos de folhas da extração de óleos essenciais como biossorventes para a remoção de metais visando a aplicação em efluentes petroquímicos

por

Vódice Amoroz Feisther

Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, na área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof.^a Dr.^a Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Orientador

Dr.^a Fabíola Vígnoła Hackbarth
Coorientadora

Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Antônio Ribeiro de Souza

Prof.^o Dr.^o Bruno Szpoganicz

Prof.^a Dr.^a Josiane Maria de Muneron de Mello
(videoconferência)

Florianópolis, 11 de maio de 2018.

Este trabalho é dedicado à minha família, em especial a meus pais Clóvis Feisther e Valise Feisther, exemplos a serem seguidos e aos meus irmãos Janquiel Alexandre Feisther e Lyandra Caroline Feisther.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente e acima de tudo a Deus, por ter me dado vida, saúde e estas oportunidades, por ininterruptamente me oferecer força, coragem e esperança para seguir adiante em busca de superação e conquistas.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, POSENQ, da UFSC.

À Agência Nacional do Petróleo – ANP, pelo apoio financeiro e pelo incentivo durante esses quatro anos.

Ao LABSIN-LABMASSA – Laboratórios de Simulação Numérica de Sistemas Químicos e de Transferência de Massa, pela infraestrutura disponibilizada.

Aos professores, em especial à orientadora, Professora Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza e ao coorientador Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, pelos conhecimentos transmitidos, pela orientação, confiança e credibilidade empregada e principalmente pelas oportunidades fornecidas e pelo carinho com o qual fui sempre tratado.

A minha coorientadora Fabíola Vignola Hackbarth, pela atenção e profissionalismo.

À mestranda Thuany Mayara Ferreira e ao Professor Bruno Szpoganicz, pelo apoio, incentivo, paciência e também pela ajuda nas análises de titulação potenciométrica.

Aos meus pais, Clóvis e Valise, meu irmão Janquiel, minha irmã Lyandra, pelo amor, ajuda, apoio nos momentos difíceis, incentivo, atenção, carinho, paciência, preocupação, compreensão, confiança e entusiasmo que me proporcionaram alento para a realização e conclusão deste trabalho, sem eles esse trabalho não seria possível.

À professora Josiane Maria Muneron de Mello, pela sua atenção constante, sua grande disponibilidade e pelos excelentes conselhos oferecidos no exame de qualificação, sempre disposta a propor soluções, comentando e criticando nos momentos necessários, um exemplo de profissionalismo e uma pessoa maravilhosa.

A minha amiga Márcia Michele Fialho Farias Salim, pelo apoio pessoal, companheirismo, risadas e momentos de alegria, por sempre estar ao meu lado e pelo simples fato de saber que temos uma pessoa em quem confiar.

A minha amiga Michaela Coradi, pelos momentos de alegria e felicidade proporcionados durante o desenvolvimento desta tese e pelas conversas diárias de apoio, conselhos que proporcionaram incentivo para conclusão desta tese.

Aos meus amigos Aldo Pedro Ferrari e Anapaula, pelo companheirismo e convívio diário, sempre me apoiando com boas conversas e risadas.

Ao meu amigo Eduardo Lenz pela parceria, amizade, apoio, conselhos durante esses 4 anos de trabalho e por me apoiar todas as vezes que precisei.

Ao meu amigo Geraldo Jorge Mayer Martins, pelos conselhos, conversas e pela sabedoria transmitida, sem dúvida uma pessoa de caráter e um exemplo a ser seguido.

Ao meu amigo Lusitano Pierre Macuvele pela parceria, amizade, companheirismo e conselhos e risadas que trocamos durante todo esse período, uma pessoa fantástica.

A minha amiga Michelle Azevedo, pelo tempo compartilhado e aprendizado proporcionado durante essa fase.

Ao meu amigo Gino Dornelles, pelas conversas diárias, conselhos, companheirismo e apoio oferecido durante essa jornada.

Aos meus amigos Rodrigo Reitz e Walter Vieira Neto, pela amizade, conversas, parceria e palavras de apoio durante esses 4 anos de trabalho.

À dona Claudete, pela sua amizade, atenção, por sempre estar me apoiando, pelas risadas diárias e pela pessoa querida e especial que representa para mim.

E finalmente agradeço a todos que se envolveram e me ajudaram para que este trabalho fosse realizado.

Sobre ideias e pães

Há um ditado chinês que diz que, se dois homens vêm andando por uma estrada, cada um carregando um pão, e, ao se encontrarem, eles trocam os pães, cada homem vai embora com um; porém, se dois homens vêm andando por uma estrada, cada um carregando uma ideia, e, ao se encontrarem, eles trocam as ideias, cada homem vai embora com duas. Quem sabe é esse mesmo o sentido do nosso fazer: repartir ideias, para todos terem pão...

(Autor Desconhecido)

RESUMO

A indústria petroquímica exerce um papel fundamental na economia brasileira; no entanto, gera efluentes com presença de metais. O método de adsorção oferece um meio eficaz de purificar o efluente, permitindo obter concentrações residuais de metais de acordo com os limites estabelecidos pela legislação. O principal objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de remoção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} presentes em efluentes líquidos visando a aplicação em efluentes aquosos da indústria petroquímica, por biossorção, utilizando folhas brutas e resíduos de folhas do processo de extração de óleos essenciais como biossorvente. Através das análises de FTIR, foi possível identificar uma grande quantidade de grupos funcionais presentes na superfície das biomassas estudadas (folhas brutas e resíduos de citronela, cidreira, palmarosa e eucalipto), que podem ser responsáveis pela ligação dos íons metálicos. Com relação à matéria orgânica liberada, constatou-se que o aumento da concentração de biomassa de 1 para 4 g/L ocasiona aumento de carbono total na solução líquida residual. O resíduo da folha de eucalipto foi selecionado como o melhor biossorvente para remoção dos metais. O modelo de Langmuir se ajustou muito bem aos dados experimentais. A capacidade máxima de biossorção do resíduo da folha de eucalipto, dada pelo ajuste dos parâmetros de Langmuir, para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} em sistema monocomponente foi $0,135 \pm 0,005$ (≈ 15 mg/g), $0,216 \pm 0,007$ (≈ 45 mg/g) e $0,0910 \pm 0,0002$ (≈ 5 mg/g) mmol/g em pH 3,8, respectivamente, e em sistema multicomponente, uma capacidade total de $0,22 \pm 0,01$ mmol/g. No entanto, o equilíbrio de biossorção usando a mistura $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ revelou que existe competitividade entre os íons metálicos para os sítios ativos presentes na superfície da biomassa, diminuindo a capacidade de biossorção de cada íon metálico, comparativamente ao sistema monocomponente. Verificou-se que o aumento da concentração de metais, a diminuição do pH, o tratamento da biomassa com solução ácida (0,4 mol/L de HNO_3) e o uso de carvão ativado em substituição ao resíduo da folha de eucalipto diminuíram a eficiência de biossorção. O tratamento básico (0,4 mol/L de NaOH) na biomassa melhorou a capacidade de remoção dos metais. O comportamento biossortivo no sistema em batelada foi modelado usando um modelo cinético de transferência de massa, considerando que a taxa de biossorção é controlada por uma

força motriz linear, que prevê com sucesso os perfis de concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} , com coeficientes de difusividade homogênea, D_h , menores que a difusividade molecular em água, sugerindo que existe uma resistência ao processo de difusão. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem também foram aplicados aos resultados experimentais, apresentando bons ajustes. O processo de dessorção em sistema fechado foi eficiente e rápido utilizando uma solução 0,1 mol/L HNO_3 como eluente, o que indica a possível regeneração da biomassa e a recuperação dos metais. O resíduo da folha de eucalipto mostrou ser um excelente bioissorvente para sistemas simples e multi-metal em sistema batelada, sendo possível operar o processo em modo contínuo. As capacidades de bioissorção obtidas nos experimentos em coluna de leito fixo foram inferiores as obtidas em sistema fechado simples. Os íons Cd^{2+} e Ni^{2+} atravessam a coluna mais rapidamente do que o Pb^{2+} , devido à menor afinidade pelos sítios. Um modelo de transferência de massa, LDF, foi capaz de prever com sucesso a bioissorção pelo resíduo da folha de eucalipto em leito fixo. A dessorção dos íons metálicos foi estudada no sistema contínuo usando como eluente uma solução de HNO_3 (0,1 mol/L).

Palavras-chave: Eucalipto. Metais. Bioissorção. Modelo de transferência de massa. Coluna de bioissorção.

ABSTRACT

The petrochemical industry plays a fundamental role in the Brazilian economy; however, it generates effluents with the presence of metals. The adsorption method provides an efficient means of purifying the effluent, allowing residual concentrations of metals to be obtained according to the limits established by the legislation. The main objective of this work is to evaluate the removal capacity of the Cd^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+} metals present in liquid effluents for the application in aqueous effluents of the petrochemical industry by biosorption using raw leaves and leaf residues from the extraction process of essential oils as adsorbents. Through the analysis of FTIR, it was possible to identify a large number of functional groups present on the surface of the studied biomass (raw leaves and citronella, lemongrass, palmarosa and eucalyptus), which may be responsible for the connection of metallic ions. Regarding the released organic matter, the increase in the biomass concentration from 1 to 4 g/L caused an increase of total carbon in the residual liquid solution. The bagasse of the eucalyptus leaf residue was selected as the best biosorbent for the removal of metals. The Langmuir model fitted the experimental data very well. The maximum biosorption capacity of the eucalyptus leaf bagasse, determined by the adjustment of the Langmuir parameters for Cd^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+} in a single-component system, was 0.135 ± 0.005 (≈ 15 mg/g), 0.216 ± 0.007 (≈ 45 mg/g) and 0.0910 ± 0.0002 (≈ 5 mg/g) mmol/g at pH 3.8, respectively, and in a multicomponent system, a total capacity was 0.22 ± 0.01 mmol/g. However, the biosorption equilibrium using the $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ mixture revealed that there is competitiveness between the metal ions to the active sites present on the surface of the biomass, reducing the biosorption capacity of each metal ion, compared to the monocomponent system. It was verified that the increase of the concentration of metals, the decrease of the pH, the treatment of the biomass with acidic solution (0.4 mol/L of HNO_3) and the use of activated carbon in substitution to the bagasse of the eucalyptus leaf diminished the efficiency of biosorption. The basic treatment (0.4 mol / L NaOH) in the biomass improved the metal removal capacity. The biosorptive behavior in the batch system was modeled using a kinetic mass transfer model, considering that the biosorption rate is controlled by a linear driving force, which successfully predicts the

concentration profiles of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Ni^{2+} , with homogeneous diffusivity coefficients, D_h , lower than the molecular diffusivity in water, suggesting that there is a resistance to the diffusion process. The kinetic models of pseudo-first and pseudo-second order were also applied to the experimental results, presenting good adjustments. The closed-loop desorption process was efficient and rapid using a 0.1 mol/L HNO_3 solution as the eluent, indicating the possible regeneration of biomass and recovery of the metals. The bagasse of the eucalyptus leaf showed to be an excellent biosorbent for simple and multi-metal systems in batch system, being possible to operate the process in continuous mode. The biosorption capacities obtained in the fixed bed column experiments were lower than those obtained in a single closed system. The Cd^{2+} and Ni^{2+} ions cross the column faster than Pb^{2+} , due to the lower affinity for the sites. A mass transfer model, LDF, was able to successfully predict biosorption by bagasse from the fixed bed eucalyptus leaf. The desorption of the metal ions was studied in the continuous system using a solution of HNO_3 (0.1 mol/L) as the eluent.

Keywords: Eucalyptus. Metals. Biosorption. Mass transfer model. Biosorption column.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de isotermas de adsorção.	50
Figura 2 - Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção.	55
Figura 3– Perfil da concentração da espécie química i dentro do biossorvente.....	62
Figura 4 – Reator de leito fixo em fluxo ascendente	64
Figura 5 – Representação da curva de ruptura de uma coluna de leito fixo em condições ideais.	66
Figura 6 – Representação da curva de ruptura de uma coluna de leito fixo em condições de não idealidade.....	67
Figura 7 - Etapas da preparação dos biossorbentes do tipo resíduo: (a) Reator para extração de óleos essenciais das plantas; (b) Secagem das plantas e dos resíduos após extração dos óleos essenciais; (c) Óleo extraído da planta; (d) Resíduos resultantes do processo de extração de óleos essenciais.	88
Figura 8- Espectro de FTIR para as matérias primas. (a) folha e resíduo de citronela; (b) folha e resíduo de cidreira; (c) folha e resíduo de palmarosa; (d) folha e resíduo de eucalipto.....	102
Figura 9 – Espectro de FTIR para as diferentes formas dos resíduos: (a) cidreira; (b) citronela; (c) palmarosa; (d) eucalipto. (1) resíduo bruto; Res (2) resíduo após biossorção de Pb^{2+} ; (3) resíduo após biossorção de Cd^{2+} ; (4) resíduo após biossorção de Ni^{2+}	106

Figura 10 - Perfil de curva de titulação para do resíduo da folha de eucalipto.....	113
Figura 11 - Perfil de titulação para o resíduo da folha de eucalipto na ausência e na presença dos íons metálicos bivalentes (Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}).	115
Figura 12 - Curva de distribuição das espécies em função da quantidade de Ni^{2+} total.....	116
Figura 13- Curva de distribuição das espécies em função da quantidade de Cd^{2+} total.....	117
Figura 14 - Curva de distribuição das espécies em função da quantidade de Pb^{2+} total.....	119
Figura 15 – Efeito da concentração do resíduo da folha de eucalipto na biossorção do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} . Condições experimentais: $[Pb^{2+}]$, $[Cd^{2+}]$ e $[Ni^{2+}] = 50$ mg/L; pH = 3,8; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm.	121
Figura 16 – Efeito do pH na biossorção do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} utilizando como biossorvente o resíduo da folha de eucalipto. Condições experimentais: $[B] = 1$ g/L; $[Pb^{2+}]$, $[Cd^{2+}]$ e $[Ni^{2+}] = 50$ mg/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm.	123
Figura 17 – Variação da concentração (mg/L) (símbolos abertos) e capacidade de biossorção (mg/g) (símbolos fechados) do chumbo em função do tempo em diferentes pH. Condições experimentais: $[B] = 1$ g/L; T = 25 °C; Agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm.....	124
Figura 18 – Variação da concentração (mg/L) (símbolos abertos) e capacidade de biossorção (mg/g) (símbolos fechados) do cádmio em função do tempo em diferentes pH. Condições experimentais: $[B] = 1$	

g/L; T = 25 °C; Agitação = 100 rpm; Diâmetro de partícula = 2,58 mm.	125
Figura 19 – Variação da concentração (mg/L) (símbolos abertos) e capacidade de biossorção (mg/g) (símbolos fechados) do níquel em função do tempo em diferentes pH. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; T = 25 °C; Agitação = 100 rpm; Diâmetro de partícula = 2,58 mm.	126
Figura 20 – Efeito do diâmetro de partícula na biossorção do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} utilizando como biossorvente o resíduo da folha de eucalipto. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; $[Pb^{2+}]$, $[Cd^{2+}]$ e $[Ni^{2+}]$ = 50 mg/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; pH = 3,8.	130
Figura 21 – Isotermas de biossorção para o chumbo, usando resíduo da folha de eucalipto após a extração de óleo como biossorvente em diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; pH = 3,8; Agitação = 100 rpm; $[Pb^{2+}]$ = 10 – 100 mg/L.	131
Figura 22 – Isotermas de biossorção para o cádmio, usando resíduo da folha de eucalipto após a extração de óleo como biossorvente em diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais: [B] = 1g/L; pH = 3,8; Agitação = 100 rpm; $[Cd^{2+}]$ = 10 – 100 mg/L.....	131
Figura 23 –Isotermas de biossorção para o níquel, usando resíduo da folha de eucalipto após a extração de óleo como biossorvente em diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais: [B] = 1g/L; pH = 3,8; Agitação = 100 rpm; $[Ni^{2+}]$ = 10 – 100 mg/L.	132
Figura 24 – Isotermas de biossorção monocomponente para (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} e (c) Ni^{2+} pelo resíduo da folha de eucalipto sem tratamento.	

Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Pb²⁺] = 0 – 0,48 mmol/L; [Cd²⁺] = 0 – 0,88 mmol/L e [Ni²⁺] = 0 – 1,70 mmol/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; pH = 3,8; DP = 2,58 mm. 135

Figura 25 – Isotermas de biossorção multicomponente para os metais Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺ pelo resíduo da folha de eucalipto sem tratamento.

Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺] = 0 – 0,48 mmol/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; pH = 3,8..... 136

Figura 26 – Isotermas de biossorção monocomponente para (a) Pb²⁺, (b) Cd²⁺ e (c) Ni²⁺ pelo resíduo da folha de eucalipto tratado com 0,4 mol/L NaOH.

Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Pb²⁺], [Cd²⁺] e [Ni²⁺] = 0 - 100 mg/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm; pH = 3,8. 140

Figura 27 – Isotermas de biossorção multicomponente para os metais Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺ pelo resíduo da folha de eucalipto tratado com 0,4 mol/L NaOH.

Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺] = 0,048 – 0,48 mmol/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm; pH = 3,8. 141

Figura 28 – Cinéticas de biossorção em diferentes concentrações iniciais de chumbo utilizando o resíduo da folha de eucalipto bruto como biossorvente.

Condições experimentais: [B] = 1 g/L; pH ≈ 3,8; DP = 2,58 mm; T = 25 °C; agitação = 100 rpm..... 149

Figura 29 – Cinéticas de biossorção em diferentes concentrações iniciais de cádmio utilizando o resíduo da folha de eucalipto bruto como biossorvente.

Condições experimentais: [B] = 1 g/L; pH ≈ 3,8; DP = 2,58 mm; T = 25 °C; agitação = 100 rpm..... 150

Figura 30 – Cinéticas de biossorção em diferentes concentrações iniciais de níquel utilizando o resíduo da folha de eucalipto bruto como

biossorvente. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; pH ≈ 3,8; DP = 2,58 mm; T = 25 °C; agitação = 100 rpm.	151
Figura 31 – Cinéticas de bioissorção para Pb, Cd e Ni em sistema multicomponente utilizando o resíduo da folha de eucalipto bruto como bioissorvente. Condições experimentais: [Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Ni ²⁺] = 0,2413 mmol/L de cada metal; [B] = 1 g/L; pH ≈ 3,8; DP = 2,58 mm; T = 25 °C; agitação = 100 rpm.	155
Figura 32 – Perfil cinético da concentração de chumbo na fase líquida (símbolos abertos) e sólida (símbolos cheios) usando as três formas do resíduo da folha de eucalipto como bioissorvente. Condições experimentais: [Pb ²⁺] = 50 mg/L; [B] = 1 g/L; pH = 3,8; T = 25 °C; Agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm.	158
Figura 33 – Perfil cinético da concentração de cádmio na fase líquida (símbolos abertos) e sólida (símbolos cheios) usando as três formas do resíduo da folha de eucalipto como bioissorvente. Condições experimentais: [Cd ²⁺] = 50 mg/L; [B] = 1 g/L; pH = 3,8; T = 25 °C; Agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm.	159
Figura 34 – Perfil cinético da concentração de níquel na fase líquida (símbolos abertos) e sólida (símbolos cheios) usando as três formas do resíduo da folha de eucalipto como bioissorvente. Condições experimentais: [Ni ²⁺] = 50 mg/L; [B] = 1 g/L; pH = 3,8; T = 25 °C; Agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm.	159
Figura 35 – Cinéticas de bioissorção para Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Ni ²⁺ em sistema monocomponente utilizando o resíduo da folha de eucalipto tratado com NaOH como bioissorvente. Condições experimentais: [Pb ²⁺] = [Cd ²⁺]	

= $[\text{Ni}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} \approx 3,8$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$; $\text{T} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm.....	166
Figura 36 – Cinéticas de biossorção para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em sistema multicomponente utilizando o resíduo da folha de eucalipto tratado com NaOH como biossorvente. Condições experimentais: $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 0,2413 \text{ mmol/g}$; $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} \approx 3,8$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$; $\text{T} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm.....	166
Figura 37 – Avaliação da remoção dos metais (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} e (c) Ni^{2+} utilizando o resíduo da folha de eucalipto (RFE) e carvão ativado de casca de coco (CA) como adsorventes. Concentração na fase líquida (símbolos abertos) e sólida (símbolos cheios). Condições experimentais: $[\text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3,8$; $\text{T} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$	169
Figura 38 – Curvas de ruptura para a biossorção de Pb^{2+} (a), Cd^{2+} (b) e Ni^{2+} (c) em solução monocomponente pelo resíduo da folha de eucalipto, com as linhas previstas pelo modelo de transferência de massa (—).....	180
Figura 39 – Curvas de ruptura para a biossorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , e Ni^{2+} em sistema multicomponente pelo resíduo da folha de eucalipto bruto, com as linhas previstas pelo modelo de transferência de massa (—). 186	
Figura 40 – Eluição de (a) chumbo, (b) cádmio e (c) níquel em sistema monocomponente por uma solução de $0,1 \text{ mol/L HNO}_3$. Condições operacionais: $\text{Q} = 10 \text{ mL/min}$; pH da solução de entrada = 1,10.....	188
Figura 41 – Eluição dos íons de chumbo, cádmio e níquel em um sistema multicomponente por uma solução de $0,1 \text{ mol/L HNO}_3$. Condições operacionais: $\text{Q} = 10 \text{ mL/min}$; pH da solução de entrada = 1,10.	189

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compostos tóxicos encontrados nos efluentes das refinarias de petróleo.....	39
Tabela 2 – Concentração dos metais pesados, selecionados para estudo neste trabalho, encontrados em efluentes derivados da indústria petroquímica.	40
Tabela 3 – Principais setores industriais com problemas de contaminação por metais.....	41
Tabela 4 – Propriedades físicas e químicas dos íons metálicos estudados neste trabalho.	42
Tabela 5 – Nível máximo de contaminante e efeitos de toxicidade.....	43
Tabela 6 – Características dos tipos de isotermas de adsorção.	51
Tabela 7 - Resumo das isotermas amplamente utilizadas em sistemas de adsorção.	54
Tabela 8 – Estudos envolvendo carvões ativados para adsorção de metais pesados.	68
Tabela 9 – Adsorção de metais por materiais naturais e modificados segundo alguns autores.	69
Tabela 10 - Capacidades de adsorção de biopolímeros modificados para alguns metais.....	70
Tabela 11 - Capacidades de biossorção de alguns resíduos agrícolas..	73
Tabela 12 – Exemplos de algas utilizadas como biossorbentes na remoção de metais pesados.....	75
Tabela 13 – Exemplos do uso de biomassas de bactérias e fungos utilizados na remoção de metais pesados de efluentes aquosos.....	76
Tabela 14 – Vantagem e desvantagens das técnicas de modificação de superfícies.	84
Tabela 15 – Classificação dos métodos de pré-tratamentos para a produção de biossorbentes ativados.	86
Tabela 16 – Condições operacionais empregadas nos ensaios de espectrofotometria de absorção atômica.	91
Tabela 17 - Frequências de estiramento comumente observadas em espectros de FTIR.	100
Tabela 18 – Resumo dos principais ligantes de metais pesados encontrados em biossorbentes naturais.	101
Tabela 19 –Valores de carbono total , capacidades de biossorção e pH final, obtidos para amostras líquidas após 24 h de contato das biomassas com uma solução de chumbo.	108

Tabela 20 – Valores de carbono total , capacidades de biossorção e pH final, obtidos para amostras líquidas após 24 h de contato das biomassas com uma solução de cádmio.	109
Tabela 21 – Valores de carbono total , capacidades de biossorção e pH final, obtidos para amostras líquidas após 24 h de contato das biomassas com uma solução de níquel.	110
Tabela 22 - Valores médios das constantes de equilíbrio ácido base dos grupos funcionais presentes no extrato da biomassa (resíduo da folha de eucalipto). Dados obtidos através da titulação potenciométrica a 25° C e força iônica 0,1 M (KCl).	114
Tabela 23 - Análise elementar do resíduo da folha de eucalipto.	114
Tabela 24 - Quocientes e seus logaritmos para as interações entre o extrato do resíduo da folha de eucalipto e o íon metálico níquel.	116
Tabela 25 - Quocientes e seus logaritmos para as interações entre o extrato do resíduo da folha de eucalipto e o íon metálico cádmio.	117
Tabela 26 - Quocientes e seus logaritmos para as interações entre o extrato do resíduo da folha de eucalipto e o íon metálico chumbo.	119
Tabela 27 – Parâmetros cinéticos obtidos para as cinéticas de chumbo. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; [Pb ²⁺] _i = 50 mg/L.	127
Tabela 28 – Parâmetros cinéticos obtidos para as cinéticas de cádmio. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; [Cd ²⁺] _i = 50 mg/L.	127
Tabela 29 – Parâmetros cinéticos obtidos para as cinéticas de níquel. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; [Ni ²⁺] _i = 50 mg/L.	128
Tabela 31 – Parâmetros obtidos para a isoterma de Langmuir, para os metais Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Ni ²⁺ , em diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Pb ²⁺], [Cd ²⁺] e [Ni ²⁺] = 10 - 100 mg/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; pH = 3,8.	133
Tabela 32 – Parâmetros de equilíbrio das isotermas de biossorção obtidos com o modelo de Langmuir, para os metais Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Ni ²⁺ , em sistema monocomponente e multicomponente, utilizando o resíduo da folha de eucalipto sem tratamento como biossorvente.	137
Tabela 33 – Parâmetros de equilíbrio das isotermas de biossorção obtidos com o modelo de Langmuir, para os metais Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Ni ²⁺ , em	

sistema monocomponente e multicomponente, utilizando resíduo da folha de eucalipto tratado com 0,4 mol/L NaOH.	141
Tabela 34 – Comparação da capacidade de bioissorção para remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de solução aquosa utilizando diferentes resíduos agrícolas relatados na literatura..	142
Tabela 35 – Valores de carbono total , carbono inorgânico , carbono orgânico e pH final da solução nas cinéticas de bioissorção de chumbo, cádmio e níquel utilizando o resíduo da folha de eucalipto como bioissorvente.	145
Tabela 36 – Parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF nas cinéticas monocomponentes para os metais chumbo, cádmio e níquel em diferentes concentrações iniciais.	153
Tabela 37 – Parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF na cinética multicomponente para os metais chumbo, cádmio e níquel em concentração molar de 0,2413 mmol/L de cada metal.	157
Tabela 38 – Parâmetros cinéticos obtidos para remoção de Pb^{2+} utilizando o resíduo da folha de eucalipto em diferentes formas. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; [Pb^{2+}] = 50 mg/L; pH = 3,8; Agitação = 100 rpm; T = 25 °C.	161
Tabela 39 - Parâmetros cinéticos obtidos para remoção de Cd^{2+} utilizando o resíduo da folha de eucalipto em diferentes formas. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; [Cd^{2+}] = 50 mg/L; pH = 3,8; Agitação = 100 rpm; T = 25 °C.	161
Tabela 40 - Parâmetros cinéticos obtidos para remoção de Ni^{2+} utilizando o resíduo da folha de eucalipto em diferentes formas. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; [Ni^{2+}] = 50 mg/L; pH = 3,8; Agitação = 100 rpm; T = 25 °C.	162
Tabela 41 – Parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF nas cinéticas monocomponentes, para os metais chumbo, cádmio e níquel, utilizando a biomassa tratada com 0,4 mol/L NaOH como bioissorvente.	167
Tabela 42 – Parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF na cinética multicomponente para os metais chumbo, cádmio e níquel em concentração molar de 0,2413 mmol/L, utilizando a biomassa tratada com 0,4 mol/L NaOH como bioissorvente.	167
Tabela 43 – Parâmetros cinéticos obtidos para o chumbo, utilizando resíduo da folha de eucalipto e carvão ativado como adsorventes.	

Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Pb ²⁺] = 50 mg/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm; pH = 3,8.....	171
Tabela 44 – Parâmetros cinéticos obtidos para o cádmio, utilizando resíduo da folha de eucalipto e carvão ativado como adsorventes. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Cd ²⁺] = 50 mg/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm; pH = 3,8.....	171
Tabela 45 – Parâmetros cinéticos obtidos para o níquel, utilizando resíduo da folha de eucalipto e carvão ativado como adsorventes. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Ni ²⁺] = 50 mg/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm; pH = 3,8.....	172
Tabela 46 – Capacidades de adsorção obtidas para os metais chumbo, cádmio e níquel, em solução multicomponente no primeiro, segundo e terceiro ciclo de reuso do resíduo da folha de eucalipto . Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Pb ²⁺] = [Cd ²⁺] = [Ni ²⁺] = 0,2413 mmol/ g; pH = 3,8; agitação = 100 rpm; T = 25 °C.....	174
Tabela 47 – Porcentagens de dessorção obtidas para os metais chumbo, cádmio e níquel, em solução multicomponente no primeiro, segundo e terceiro ciclo. Condições experimentais: Concentração das soluções dessorventes ácidas = 0,1 mol/L; [Pb ²⁺] = [Cd ²⁺] = [Ni ²⁺] = 0,2413 mmol/g; [B] = 1 g/L; pH = 3,8; agitação = 100 rpm; T = 25 °C.....	175
Tabela 48 – Condições operacionais utilizadas para os experimentos e modelagem matemática da biossorção do chumbo, cádmio e níquel em solução monocomponente, pelo resíduo da folha de eucalipto em fluxo contínuo.....	178
Tabela 49 – Condições operacionais usadas para os experimentos e para a modelagem matemática da biossorção do chumbo, cádmio e níquel em solução multicomponente pelo resíduo da folha de eucalipto em fluxo contínuo.....	179
Tabela 50 – Parâmetros obtidos nos experimentos de coluna de leito fixo para a biossorção dos metais Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Ni ²⁺ monocomponentes pelo resíduo da folha de eucalipto.....	181
Tabela 51 – Parâmetros obtidos nos experimentos de coluna de leito fixo para a biossorção dos metais Pb ²⁺ , Cd ²⁺ e Ni ²⁺ em solução multicomponente pelo resíduo da folha de eucalipto.....	186

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al – Alumínio
As – Arsênio
CA – Carvão Ativado
Cd - Cádmio
Cr – Cromo
Cu – Cobre
Hg – Mercúrio
Mn – Manganês
Ni – Níquel
Pb – Chumbo
Se – Selênio
Sn – Estanho
U – Urânio
Zn – Zinco
Fe – Ferro
Na – Sódio
K – Potássio
Ca – Cálcio
Mg – Magnésio
FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier;
NMC – Nível Máximo de Contaminação;
min – minutos;
s – segundos;
CI - Carbono Inorgânico (mg/L);
CO - Carbono Orgânico (mg/L);
CT - Carbono Total (mg/L);
RFE - Resíduo da Folha de Eucalipto;
[B] - Concentração de biomassa;
DP - Diâmetro de partícula;
LUB – Fração do leite não utilizado (%);
MTZ – Zona de Transferência de Massa (cm);
 V_c = Volume da coluna;
AAS – Espectrometria de Absorção Atômica

LISTA DE SÍMBOLOS

- C_e = Concentração do adsorbato na solução no equilíbrio (mg/L) ou (mmol/L);
- b = Constante de Langmuir para o equilíbrio de adsorção (L/mg);
- k_1 = Constante do modelo cinético de pseudo-primeira ordem (min^{-1});
- k_2 = Constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (g/mg.min).
- n = Constante de Freundlich para a intensidade da adsorção (adimensional);
- $q_{\text{máx}}$ = Capacidade efetiva de adsorção (mg/g) ou (mmol/g);
- q_{exp} = Quantidade de íons metálicos bioadsorvidos em equilíbrio (mg/g) ou (mmol/g);
- q_t = Quantidade de íons metálicos bioadsorvidos em tempos diferentes (mg/g);
- q_1 = Quantidade de íons metálicos bioadsorvidos no equilíbrio cinético de pseudo-primeira ordem (mg/g);
- q_2 = Quantidade de íons metálicos bioadsorvidos no equilíbrio cinético de pseudo-segunda ordem (mg/g);
- q = Capacidade de bioadsorção (mg/g), (mmol/g);
- C_0 = Concentração inicial (mg/L); (mmol/L);
- t_{bp} = Tempo de ruptura (h);
- t_{st} = Tempo estequiométrico (h);
- V = Volume do bioadsorvente (cm^3);
- W = Massa de bioadsorvente (g);
- t = Tempo do experimento (h);
- $\langle q_i \rangle$ = Concentração média da espécie química i dentro da partícula;
- l = Comprimento da partícula (mm);
- c_{bi} = Concentração da espécie química i (mmol/L);
- q_i^* = Capacidade de bioadsorção da espécie química i (mmol/g);
- α = Fração do raio (contado a partir da superfície), para o qual $q = \langle q \rangle$,

para placa plana o valor de α é 1/3.

k_{pi} = Coeficiente de transferência de massa na partícula (m/s);

a_p = Área específica da partícula de bio sorvente (cm²);

D_{hi} = Difusividade homogênea da espécie química i (cm²/s);

$k_{pi}a_p$ = Parâmetro relacionado à resistência a transferência de massa na partícula (min⁻¹).

$r_{ads}(i)$ = Taxa inicial de bio sorção (mg/g/min);

F_{obj} = Função objetivo;

C_i^{exp} = Dado experimental no ponto i (mg/L); (mmol/L);

C_i^{pred} = Dado predito no ponto i (mg/L); (mmol/L);

D_{az} = Coeficiente de Difusão (cm²/s);

ρa = Massa específica aparente da partícula (g/cm³);

ϵ = Porosidade do leito;

Pe = Número de Peclet;

L = Comprimento da coluna (cm);

Φ = Vazão de alimentação da coluna de leito fixo (mL/min);

R_L = Parâmetro de equilíbrio;

q_T^* = Capacidade de bio sorção total (mg/g); (mmol/g);

C_{b0} = Concentração inicial da coluna (mg/L); (mmol/g);

τ = Tempo de residência de saturação (h);

τ_d = Constantes de tempo de difusão;

D_h = Coeficientes de difusividade homogênea do íon na partícula (cm²/s);

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	31
2. OBJETIVO GERAL.....	33
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3. IMPORTÂNCIA DO TRABALHO.....	35
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
4.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO NO BRASIL.....	37
4.2 EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA.....	38
4.3 METAIS.....	40
4.3.1 Níquel.....	43
4.3.2 Cádmio.....	44
4.3.3 Chumbo.....	45
4.4 PRINCIPAIS TÉCNICAS PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS.....	46
4.5 ADSORÇÃO.....	48
4.5.1 Isotermas de adsorção.....	49
4.5.2 Modelos de Isotermas de Adsorção.....	51
4.5.3 Cinéticas de Adsorção.....	54
4.5.3.1 Modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.....	56
4.6 APLICAÇÃO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO.....	58
4.6.1 Aplicação das Isotermas monocomponente.....	58
4.6.2 Aplicação das Isotermas Multicomponente.....	58
4.7 APLICAÇÃO DO MODELO LDF AOS DADOS CINÉTICOS.....	60
4.7.1 Aplicação do modelo Langmuir Driving Force (LDF) para as cinéticas em sistema batelada.....	60
4.8 MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR EM LEITO FIXO.....	63
4.9 SISTEMA EM CONTÍNUO-COLUNA DE LEITO FIXO....	65
4.10 ADSORVENTES.....	67
4.11 BIOSORÇÃO E BIOSORVENTES.....	70
4.12 PLANTAS PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS	76
4.12.1 Citronela.....	78
4.12.2 Cidreira ou capim limão.....	78

4.12.3	Palmarosa.....	79
4.12.4	Eucalipto.....	80
4.13	PRINCIPAIS MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE DOS ADSORVENTES	82
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	87
5.1	PREPARAÇÃO DOS BIORSORVENTES	87
5.2	PREPARO DAS SOLUÇÕES E DO MATERIAL UTILIZADO.	90
5.3	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DOS METAIS	91
5.4	ESPECTROSCOPIAS FTIR	91
5.5.	DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DA PARTÍCULA..	92
5.6.	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA	92
5.7.	ANÁLISE ELEMENTAR.....	93
5.8.	SELEÇÃO DA BIOMASSA EFICIENTE PARA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS.....	93
5.9	CINÉTICAS MONOCOMPONENTE EM BATELADA	94
5.10	CINÉTICA MULTICOMPONENTE EM BATELADA	95
5.11	ISOTERMAS DE BIORSORÇÃO MONOCOMPONENTE EM BATELADA	95
5.12	ISOTERMAS DE BIORSORÇÃO MULTICOMPONENTE EM BATELADA	95
5.13	AVALIAÇÃO DE DIFERENTES SOLVENTES PARA DESSORÇÃO E REÚSO DOS ÍONS METÁLICOS	96
5.13.1	Dessorção dos íons metálicos.....	96
5.13.2	Ensaio de reuso do adsorvente.....	97
5.14	ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO	97
5.14.1	Saturação.....	98
5.14.2	Eluição.....	98
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99

6.1	ESPECTROSCOPIAS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR.....	99
6.2	SELEÇÃO DA BIOMASSA EFICIENTE PARA REMOÇÃO DE Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}	107
6.3	TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS E DISSOCIAÇÕES DAS ESPÉCIES QUÍMICAS EM SOLUÇÃO	112
6.4	AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO	120
6.4.1	Influência da concentração de biomassa.....	120
6.4.2	Influência da variação do pH.....	122
6.4.3	Influência do diâmetro de partícula.....	129
6.5	ISOTERMAS DE BIORSORÇÃO	134
6.5.1	Isotermas de biossorção para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em solução monocomponente e multicomponente utilizando como biossorvente o resíduo da folha de eucalipto sem tratamento.....	134
6.5.2	Isotermas de biossorção para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em solução monocomponente e multicomponente utilizando como biossorvente o resíduo da folha de eucalipto tratado com NaOH 0,4 mol/L.....	139
6.6	CINÉTICAS DE BIORSORÇÃO	144
6.6.1	Avaliação da liberação de matéria orgânica para a solução.....	144
6.6.2	Avaliação da concentração inicial de metal no perfil cinético, utilizando resíduo da folha de eucalipto sem tratamento como biossorvente.....	148
6.6.3	Avaliação da influência de uma solução de metal multicomponente no perfil cinético, utilizando resíduo da folha de eucalipto sem tratamento.....	154
6.6.4	Influência do tratamento da biomassa resíduo da folha de eucalipto na remoção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}	157
6.6.4.1	Aplicação do modelo LDF aos dados cinéticos obtidos com a biomassa tratada com NaOH.....	165
6.7	COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE BIORSORÇÃO DO RESÍDUO DA FOLHA DE EUCALIPTO COM UM ADSORVENTE COMERCIAL	168
6.9	ESTUDO DA BIORSORÇÃO DOS METAIS EM FLUXO CONTÍNUO	177
6.9.1	Ensaio de biossorção em fluxo contínuo.....	177
6.9.2	Ensaio de dessorção em fluxo contínuo.....	187

7. CONCLUSÕES.....	191
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	194
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	195
APÊNDICE A - DISSOCIAÇÕES DAS ESPÉCIES CHUMBO, CÁDMIO E NÍQUEL EM SOLUÇÃO AQUOSA.....	219
APÊNDICE B - AJUSTE DOS MODELOS DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA AS CINÉTICAS EM BATELADA.....	222
APÊNDICE C - DIGESTÃO DA BIOMASSA DO RESÍDUO DA FOLHA DE EUCALIPTO.....	226
ANEXO A – CROMATOGRAFIA GASOSA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DAS FOLHAS DE CITRONELA, CIDREIRA E EUCALIPTO.....	228

1. INTRODUÇÃO

A presença de metais pesados nos ecossistemas consiste em uma grande ameaça aos seres humanos e todas as formas de vida, principalmente devido à sua tendência bioacumulativa e elevada toxicidade. Nesse sentido, é necessário remover estes metais dos efluentes industriais antes de serem descartados no meio ambiente. Entre as principais indústrias poluidoras podem-se destacar: indústrias de mineração, incineração, processamento de materiais radioativos, fabricação de equipamentos elétricos, tintas, ligas, baterias, pesticidas, petroquímicas, entre outros. (JOHNSON et al., 2008).

Atualmente, devido à descarga de grandes quantidades de águas residuárias contaminadas no meio ambiente, as indústrias que trabalham com os metais Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, As e Zn, são consideradas altamente perigosas (BARAKAT, 2011). Diferente dos poluentes orgânicos, os metais pesados não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos (FU; WANG, 2011). Devido à sua alta solubilidade nos ambientes aquáticos, e uma vez que entram na cadeia alimentar, se os metais pesados forem ingeridos, em concentrações maiores do que a concentração permitida, podem causar graves transtornos à saúde (BABEL; KURNIAWAN, 2004).

Muitos são os processos de tratamento para remoção de metais pesados presentes em águas residuárias industriais. Entre os principais podem-se citar: precipitação, filtração de membranas, troca de íons e adsorção (HEGAZI, 2013). A técnica de adsorção se mostra interessante e preferida entre as demais, pois consegue associar eficiência adequada e custo baixo (LI et al., 2008).

O termo 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). A grande vantagem da biossorção é a utilização de resíduos de matérias abundantes na natureza (algas marinhas, resíduos industriais e agrícolas).

A utilização de resíduos agrícolas tem chamado a atenção de pesquisadores pelo seu alto potencial para remoção de íons metálicos de sistemas aquáticos. Muitos desses resíduos apresentam baixo custo, possibilidade de regeneração do biossorbente e reutilização, além de

elevadas capacidades de biossorção. Neste sentido, diversos materiais podem vir a ser estudados, como é o caso dos resíduos do processo de extração de óleos essenciais.

A citronela (*Cymbopogon nardus*) é uma planta aromática, que cresce de forma natural em várias regiões do mundo, sendo conhecida por ser extraído de suas folhas um óleo com propriedades repelentes (JANTAN et al., 1999).

Cymbopogon flexuosos, uma planta tropical perene nativa da Índia, é popularmente conhecida como capim cidreira, cultivada em diversos lugares do mundo com o propósito de se obter óleo essencial (Husain et al 1988 (DESAI; PARIKH; DE, 2014)). Esse óleo extraído das folhas da planta é utilizado na indústria de perfumaria, cosméticos, artigos de higiene, indústria farmacêutica e de terapia (LALKO; API, 2008)

Cymbopogon martinii, conhecida popularmente como palmarosa, é uma planta medicinal conhecida no mundo inteiro, apresenta um óleo essencial que possui atividade diurética, termogênica e inseticida (KUMAR; SRIVASTAVA; DUBEY, 2007).

O eucalipto é uma das plantas mais importantes do mundo (AKIN; AKTUMSEK; NOSTRO, 2010). Foi introduzido na Argélia em 1854 por Ramel (BOULEKBACHE-MAKHLOUF et al., 2010). As plantas de eucalipto são bem conhecidas por suas propriedades biológicas e farmacológicas, sendo o *Eucalyptus globulus* o maior fornecedor de óleos essenciais. Este tem sido usado em todo o mundo como um antisséptico e para aliviar os sintomas de tosse, dor de garganta e outras infecções (KUMAR; SRIVASTAVA; DUBEY, 2007).

Dessa forma, o estudo das matérias-primas geradoras de óleos essenciais (citronela, cidreira, palmarosa e eucalipto) como biossorventes para remoção de metais pesados é muito interessante, tanto do ponto de vista científico, pois existem poucos trabalhos na literatura utilizando essas matérias, quanto do ponto de vista industrial, pois os resíduos dessas plantas podem ser reutilizados.

2. OBJETIVO GERAL

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a capacidade de remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa, por biossorção, utilizando folhas brutas e resíduos de folhas do processo de extração de óleos essenciais como biossorbentes, visando à aplicação do processo no tratamento de efluentes petroquímicos industriais.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar os biossorbentes (coleta, lavagem, extração dos óleos essenciais, secagem, moagem, peneiramento e acondicionamento);
- Realizar testes de biossorção para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , utilizando como biossorvente as folhas brutas de: citronela (*Cymbopogon nardus*), cidreira (*Cymbopogon citratus*), palmarosa (*Cymbopogon martinii*) e eucalipto (*Eucalyptus globulus*) e seus respectivos resíduos (obtidos após extração dos óleos essenciais);
- Caracterizar a solução líquida residual após o processo de biossorção, utilizando os biossorbentes na forma de material foliar e resíduos, através de análises de carbono total, carbono inorgânico e carbono orgânico;
- Realizar análises qualitativas de FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier das biomassas antes e depois da extração dos óleos essenciais, e antes e depois da biossorção de metais contaminantes para todos os resíduos estudados;
- Realizar um pré-tratamento do biossorvente resíduo da folha de eucalipto, utilizando tratamento ácido (0,4 M de HNO_3) e tratamento básico (0,4 M de NaOH);
- Realizar a titulação potenciométrica do resíduo da folha de eucalipto em solução, com e sem os metais e identificar os principais grupos funcionais presentes, responsáveis pela adsorção química, utilizando a simulação no software Best 7;

- Verificar a influência da concentração de biomassa no processo de biossorção;
- Verificar a influência do diâmetro de partícula no processo de biossorção;
- Obter as cinéticas de biossorção monocomponentes em batelada, avaliando as concentrações de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} (10, 25 e 50 mg/L), a influência dos tratamentos prévios da biomassa do resíduo da folha de eucalipto (0,4 M HNO_3 e 0,4 M NaOH), a variação do pH (3,8 e 2,0) e o uso de adsorvente comercial (carvão ativado de casca de coco) para efeitos comparativos;
- Verificar o ajuste dos dados cinéticos, obtidos experimentalmente, aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem;
- Obter as isotermas de biossorção para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , utilizando como biossorvente o resíduo da folha de eucalipto, para diferentes diâmetros de partícula (0,93 mm, 1,20 mm e 2,58 mm), usando as amostras sem tratamento prévio. Realizar os ensaios nas mesmas condições anteriores para as amostras tratadas previamente com 0,4 M NaOH , para o diâmetro de 2,58 mm;
- Aplicar o modelo de Langmuir aos dados de equilíbrio;
- Verificar a efetividade da dessorção dos metais multicomponentes biossorvidos na superfície do resíduo da folha de eucalipto, utilizando diferentes dessorventes 0,1 M de HCl , HNO_3 , H_3PO_4 e água;
- Realizar o reúso do biossorvente resíduo da folha de eucalipto em ciclos de biossorção e dessorção;
- Avaliar a cinética de biossorção multicomponente para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em batelada, utilizando o resíduo da folha de eucalipto sem tratamento e com tratamento básico (0,4 M NaOH);
- Obter as isotermas multicomponentes para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em batelada, sem tratamento e com tratamento básico (0,4 M NaOH);
- Avaliar a eficiência de biossorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em ensaios em fluxo contínuo, mono e multicomponentes;

- Verificar a eficiência da dessorção dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em ensaios em fluxo contínuo, mono e multicomponentes;
- Estabelecer um modelo adequado que descreva o processo global de transferência de massa em soluções com um ou mais adsorbatos, em batelada e em fluxo contínuo.

3. IMPORTÂNCIA DO TRABALHO

O objetivo principal do trabalho é a remoção de íons metálicos de soluções aquosas a partir da utilização de processos adsorptivos, visando à descontaminação de efluentes aquosos petroquímicos. Para isso foram realizados testes utilizando biossorventes de baixo valor comercial, resultantes do processo de extração de óleos essenciais, sendo eles: resíduo de citronela, cidreira, palmarosa e eucalipto. Também foram realizados testes com as folhas antes da extração dos óleos essenciais para as mesmas plantas.

As plantas citronela, cidreira e palmarosa são ricas em óleos essenciais e os resíduos resultantes podem ser utilizados como adsorventes para a remoção de metais pesados, sendo biomassas de baixo custo. Além disso, esses resíduos não apresentam outro tipo de aplicação, pois não podem ser reaproveitados para alimentação animal (bovinos, aves e suínos), servindo apenas para adubo, já que mesmo após a extração ainda permanecem resquícios de óleos essenciais, afastando os animais. Segundo Gupta et al. (2013) e Archana e Jaitly (2014), os animais selvagens não se alimentam dessas culturas aromáticas devido à sua essência.

Com relação ao eucalipto, a árvore é utilizada para madeira e para fabricação de papel, a sua folha já é considerada um resíduo. O resíduo da folha, que foi utilizado nos processos adsorptivos deste trabalho, é considerado como sendo um segundo resíduo do processo, também não apresentando outro tipo de utilização. O *Eucalyptus globulus* é uma planta amplamente difundida no mundo, de fácil crescimento e

desenvolvimento, sendo largamente encontrada em todo o território brasileiro.

Ainda pode-se enfatizar que a extração de óleos essenciais é uma técnica simples, geralmente é utilizado o “arraste a vapor”, sendo os óleos obtidos utilizados em diversos tipos de indústrias como: medicinais, de alimentação, cosmética, entre outras. Essa extração gera uma grande quantidade de resíduos/resíduo, pois o rendimento do processo é muito pequeno, variando entre 0,5% a 0,6% somente (AGNOLIN, 2009).

Os metais selecionados neste estudo, chumbo, cádmio e níquel, são extremamente tóxicos, e causam uma série de problemas de saúde como: problemas renais, neurológicos, câncer, entre outros, sendo encontrados em efluentes aquosos de diferentes indústrias, incluindo a indústria petroquímica.

Dessa maneira o trabalho possui importância ambiental na questão da descontaminação de efluentes petroquímicos e pela busca da utilização de resíduos de biomassa que até então não apresentavam perspectiva de um reaproveitamento econômico, podendo ser utilizado para a remoção de íons metálicos como Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} presentes em efluentes aquosos da indústria petroquímica.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO NO BRASIL

A descoberta do petróleo no Brasil remonta aos anos 30, onde historicamente coincide com a mudança do panorama econômico brasileiro, que deixou de ser baseado no modelo agroexportador e inicia-se um processo de substituição de importações pautado no desenvolvimento interno. Durante esse período turbulento da história brasileira, nasce a Petrobrás, uma instituição que representa o crescimento econômico e progresso do Brasil (MEYER; BERNI; MANDUCA, 2012).

A indústria do petróleo no Brasil sofreu muitas transformações, sendo uma das mais significativas a flexibilização do monopólio estatal sobre as jazidas de petróleo e seus derivados, fato que ocorreu a partir da Constituição de 1988, que constitui o estado democrático de direito (FONTES; FONTES, 2013).

Os EUA sempre estiveram à frente das inovações tecnológicas da indústria petroquímica mundial, mas mesmo com estes avanços tecnológicos disponíveis não foi possível alavancar a produção de petróleo no Brasil. Isso ocorreu, pois, o Brasil no final da década de 1960, descobriu que a maior parte das reservas petrolíferas do país estaria localizada no mar, e não em terra como nos EUA. Em função desta realidade, os EUA desenvolveram sua tecnologia quase totalmente para bacias territoriais, a chamada tecnologia *onshore* ou *in land*. Dessa forma, a exploração do petróleo no Brasil se viu prejudicada, agravada pelo motivo de a profundidade dos poços brasileiros serem superiores a dos norte-americanos (ORTIZ NETO; COSTA, 2007).

O refino pode ser considerado o coração da indústria do petróleo, pois realiza a separação do mesmo em diversos componentes (MARIANO, 2001). As refinarias são grandes consumidoras de água e de energia, sendo as maiores responsáveis por gerar poluição, onde os impactos causados atingem o ambiente de diversas formas, afetando principalmente os ecossistemas aquáticos, poluindo a atmosfera e gerando resíduos sólidos. (MARIANO, 2001).

A operação de grandes instalações industriais, como as refinarias de petróleo em geral, está associada à emissão de várias substâncias na atmosfera, principalmente provenientes dos processos de produção,

dos tanques de armazenamento, das tubulações de transporte e dos resíduos a serem descartados (LIN et al. 2004; KALABOKAS et al. 2001).

Em particular, os lodos gerados durante o processo de refino de petróleo receberam atenção crescente nos últimos anos. Estes lodos contém uma alta concentração de hidrocarbonetos de petróleo e outros componentes recalcitrantes aos tratamentos convencionais, sendo reconhecidos como um resíduo perigoso em muitos países. A eliminação inadequada ou o tratamento insuficiente dessas lamas oleosas pode representar uma séria ameaça ao meio ambiente e à saúde humana (HU; LI; ZENG, 2013). A quantidade de lodo gerada a partir de processos de refino de petróleo depende de vários fatores, dentre eles as propriedades do petróleo bruto, como a massa específica e viscosidade.

4.2 EFLUENTES LÍQUIDOS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Os efluentes líquidos gerados nas refinarias de petróleo são formados principalmente por águas de refrigeração, águas de processo, águas contaminadas coletadas a céu aberto e efluentes sanitários, que sem tratamento causam graves impactos ao meio ambiente (MARIANO, 2001). Além disso, os resíduos petroquímicos (efluentes líquidos) contêm contaminantes inorgânicos que podem poluir os solos e representam riscos ecológicos e humanos. Portanto, a eliminação de resíduos petroquímicos pode resultar na contaminação do ecossistema com Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn, entre outros elementos potencialmente tóxicos (SCHRODER et al. 2000; VOLESKY, 2007).

Os metais pesados em efluentes de refinaria originam-se principalmente da matéria-prima e produtos da corrosão dos equipamentos e tubulações, de aditivos químicos do processo e de materiais usados como catalisadores, assim como de outros produtos químicos utilizados em processos a jusante da destilação primária. Entre estes, destacam-se o níquel, o vanádio, o cobre, o cádmio, o chumbo, o cromo, o zinco e o selênio (ISMAIL; BEDDRI, 2009).

Na Tabela 1 são apresentados os metais e compostos tóxicos normalmente encontrados nos efluentes das refinarias de petróleo.

Tabela 1 - Compostos tóxicos encontrados nos efluentes das refinarias de petróleo.

Compostos tóxicos	Concentração (mg/L)
Cádmio	0,04
Cromo	0,28
Cobre	0,07
Chumbo	0,23
Níquel	0,11
Fenol	1,54
Sulfetos (como H ₂ S)	24
Zinco	0,17

Águas residuais da refinaria de petróleo são compostos por muitos produtos químicos diferentes que incluem óleo e graxa, fenóis (creosóis e xilenóis), sulfetos, amônia, sólidos em suspensão, cianetos, compostos de nitrogênio e metais pesados (WAKE, 2005; DIYA'UDDEEN; DAUD; ABDUL AZIZ, 2011).

A qualidade e a quantidade de águas residuais, geradas pelas refinarias, são afetadas diretamente por sua configuração. Geralmente, a quantidade de efluentes produzidos pelas refinarias é de quase 0,4-1,6 vezes o volume de óleo refinado (MIZZOURI; SHAABAN, 2013).

As operações de refino requerem grandes volumes de água de processo e resfriamento. Apesar de muitos compostos tóxicos dos despejos industriais estarem presentes em concentrações menores que as consideradas letais, estes ainda podem causar danos ao ecossistema. Na Tabela 2 são apresentados os valores encontrados na literatura para a concentração de metais pesados, estudados neste trabalho, em efluentes derivados da indústria do petróleo.

Tabela 2 – Concentração dos metais pesados, selecionados para estudo neste trabalho, encontrados em efluentes derivados da indústria petroquímica.

Autor	Concentração (mg/L)		
	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺
BRAILE e CAVALCANTI (1979)	0,04	0,023	0,11
(OSSAI et al., 2009)	Nd	0,02	0,011
(PETTERS; THEODOULOU, 2005)	0,0104	0,0043	0,05
(RAMALHO, 2008)	0,6	0,4	1,4
(RODRIGUES, 2008)	0,005	0,263	0,221
(SANTANA, 2008)	0,019	0,046	0,020
(UZOEKWE; OGHOSANINE, 2011)	0,005	0,01	
(ISRAEL et al., 2008)	0,01	0,032	0,01

4.3 METAIS

Muitos metais se caracterizam por serem compostos extremamente tóxicos, não sendo possível sua remoção por processos biológicos. Dessa maneira, efluentes contaminados por estes metais não podem ser descartados juntamente com o efluente doméstico na rede pública, é necessário um tratamento mais adequado ao mesmo (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

Ao longo dos últimos anos, várias técnicas de tratamento de água que podem ser empregadas para remoção de íons metálicos foram desenvolvidas, entre as principais pode-se citar: biodegradação, adsorção, troca iônica, separação eletroquímica, flotação e oxidação (EL-NAAS; SURKATTI; AL-ZUHAIR, 2016). Contudo, a maioria dessas técnicas é dispendiosa e os resultados obtidos não são totalmente satisfatórios (TANGAHU et al., 2011).

Os metais pesados penetram no solo a partir de várias fontes, incluindo resíduos de minas e fundições, deposição atmosférica (liberação de metais para a atmosfera a partir da fundição de metais ou outras indústrias), adubos de animais e lamas de esgoto e, em algumas circunstâncias, fertilizantes inorgânicos (BROOKES, 1995). Estes metais são tóxicos para todos os organismos, inclusive os microrganismos, se estiverem presentes em altas concentrações. (BAATH, 1989). Esta conta-

minação da cadeia alimentar é um dos caminhos potenciais para a entrada desses poluentes tóxicos no corpo humano (RATTAN et al., 2005).

Muitos compostos de metais de importância industrial, como ferro e alumínio, arsênio, cádmio, cobre, zinco, chumbo, níquel, cromo, manganês, cobalto, vanádio, selênio e estanho, bem como mercúrio - são bastante tóxico para animais e plantas (AYRES, 1997). Na Tabela 3, são apresentados os principais setores industriais que têm problemas de descarga de efluentes contendo metais pesados.

Tabela 3 – Principais setores industriais com problemas de contaminação por metais.

Indústria	Metais	Referência
Mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se	(VOLESKY, 2001)
Processos Metálicos	Cu, Zn, Mn	(VOLESKY, 2001)
Processamento ou produção de petróleo	Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Sn, Zn	(BRANDWEIN; BROOKMAN, 1982 apud (SANTANA, 2008))
Petroquímica e produtos orgânicos	Cd, Cr, Hg, Pb, Sn, Zn, Ni	(BRANDWEIN; BROOKMAN, 1982 apud (SANTANA, 2008))
Fábrica de baterias	Pb, Cd, Ni, Mn, Fe, Cr, Al, Zn	(SANTOS YABE; DE OLIVEIRA, 2003)
Indústria farmacêutica	Cr, Cu, Fe	(SANKPAL; NAIKWADE, 2012)

O conhecimento das propriedades físico-químicas de uma solução e dos elementos dissolvidos permite que se especifique qualquer metal em solução. Dos muitos compostos tóxicos dos despejos das refinarias de petróleo, alguns metais estão presentes em concentrações que podem causar danos ao ser humano, ao meio ambiente, à flora e à fauna. Desses metais, Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} são encontrados com frequência nos efluentes derivados da indústria do petróleo (BRAILE; CAVALCANTI, 1979; PEETERS; THEODOULOU, 2005; RAMALJO, 2008; OSSAI; DURU; ARUBI, 2009 apud (HACKBARTH, 2014a)).

Na Tabela 4 são apresentadas algumas propriedades físicas e químicas dos íons metálicos Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} .

Tabela 4 – Propriedades físicas e químicas dos íons metálicos estudados neste trabalho.

Propriedade	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}
Raio covalente (A)	1,41	1,46	1,24
Estado de oxidação	+2	+2, +4	+1, +2,+3
Eletronegatividade X_m	1,69	1,8	1,9
Massa volumétrica (g/cm^3)	8,65	11,34	8,9
1º Energia de ionização (KJ/mol)	876	745	73,1
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	321	1083	1525
Ponto de ebulição ($^{\circ}\text{C}$)	765	2570	2913

Fonte: (CLARISSE; AMORIM; LUCAS,1999; LEE, 2000; GREENWOOD; EARNSHAW, 2012)

A acumulação de metais pesados no meio ambiente tornou-se cada vez mais preocupante devido a problemas de segurança alimentar e riscos à saúde (MCLAUGHLIN; PARKER; CLARKE, 1999; OLIVER, 1997).

Estes metais são considerados agentes cancerígenos potenciais e estão associados à etiologia de várias doenças (JÄRUP, 2003). Em um estudo de caso, o solo e vegetais poluídos com Pb^{2+} e Cd^{2+} em Copsa Mica e Baia Mare, na Romênia, contribuíram significativamente para a diminuição da expectativa de vida humana (LĂCĂTUȘU et al., 1996). Segundo Türkdoğan et al. (2003) a alta prevalência de taxas de câncer gastrointestinal na região de Van, na Turquia estava relacionada à elevada concentração de metais pesados no solo, frutas e vegetais.

Na Tabela 5 são apresentados os níveis máximos de contaminação estabelecidos e os principais efeitos à saúde humana provocados.

Tabela 5 – Nível máximo de contaminante e efeitos de toxicidade.

Metais pesados	Efeitos à saúde humana	NMC (mg/L)
Arsênio	Manifestações cutâneas, cânceres viscerais, doença vascular.	0,050
Cádmio	Doença renal, carcinógeno humano.	0,01
Cromo	Dor de cabeça, diarreia, náuseas, vômitos, cancerígeno.	0,05
Cobre	Danos no fígado, doença de Wilson, insônia.	0,25
Níquel	Dermatite, náusea, asma crônica, tosse, carcinogenico.	0,20
Zinco	Depressão, sinais neurológicos e aumento da sede.	0,80
Chumbo	Danificação do cérebro fetal, doenças dos rins, sistema circulatório e sistema nervoso.	0,006
Mercúrio	Artrite reumatóide, e doenças dos rins, sistema circulatório e sistema nervoso.	0,00003

Fonte: (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

4.3.1 Níquel

O níquel encontra-se geralmente associado aos sulfetos de ferro e cobre e depósitos aluviais de silicatos e óxidos/hidróxidos. O mineral de maior importância é a pentlandita, sendo também encontrada em minérios como a millerita, nicolita, pirita arsenical de níquel, entre outros (LEE, 1996).

As principais fontes antrópicas de níquel são a queima de combustíveis fósseis, processos de mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas e indústrias de eletrodeposição (CETESB, 2001 apud CRUZ, 2012).

Quantidades de níquel superiores a seu nível crítico podem trazer sérios problemas pulmonares e renais, além de problemas gastrointestinais, fibrose pulmonar e dermatite, além disso, sabe-se que o níquel é um carcinógeno humano (BORBA et al., 2006).

O níquel é um metal frequentemente responsável por reações alérgicas da pele e foi relatado como sendo uma das causas mais comuns de dermatite de contato alérgica (CEMPEL; NIKEL, 2006).

Observa-se que compostos de níquel mostram efeitos tóxicos para os organismos. Os efeitos tóxicos dependem das espécies químicas, a sua forma física, bem como sobre a sua concentração e via de exposição. Rotas de entrada de níquel para os seres humanos são a ingestão dietética, inalação e contato dérmico. A população em geral é exposta a baixos níveis de níquel (0,1-0,3 mg de Ni^{2+} dia⁻¹) onde o alimento é a principal fonte e, em muito menor grau água potável (inferior a 0,02 mg de Ni^{2+} dia⁻¹) e o ar ambiente (0,0001 a 0,0007 mg de Ni^{2+} dia⁻¹) (SCHAUMLÖFFEL, 2012).

4.3.2 Cádmi

O cádmio foi classificado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como um provável carcinógeno humano e expõe a saúde humana a riscos graves. A exposição crônica ao cádmio resulta em disfunção renal e altos níveis de exposição podem resultar em morte (NAMASIVAYAM; KADIRVELU, 1999).

Com respeito a entrada do cádmio no organismo, pode-se destacar sua absorção pela via inalatória, que ocorre essencialmente em ambiente industrial. A quantidade de cádmio absorvido por essa via depende de alguns fatores: (I) do tamanho, da forma química e da solubilidade das partículas retidas; (II) da quantidade do metal depositada e (III) do mecanismo de depuração. Também associado à via respiratória existe o cádmio que é proveniente dos cigarros. Alguns estudos indicam que um indivíduo que fume 20 cigarros por dia faz uma inalação diária de 4 µg de cádmio. Cada cigarro contém 0,8 a 2 µg de cádmio sendo aproximadamente 25% a 45% absorvido por inalação aquando do seu consumo (KLAASEN, *et al.*, 2001; KLAASEN, *et al.*, 1996)

Uma vez absorvido, o cádmio é transportado pelos eritrócitos até ao fígado onde é depositado. Uma vez no fígado, o cádmio liga-se a uma proteína de baixo peso molecular formando o complexo cádmio-metalotionina, sendo transportado do fígado para os rins onde é reabsorvido nos túbulos proximais e depositado nos lisossomos das células. Este complexo presente nos lisossomos é lentamente catabolizado. No entanto, enquanto tal processo decorre, provoca toxicidade renal. O mecanismo exato como o cádmio provoca toxicidade é desconhecido (KLAASEN, *et al.*, 2001).

O cádmio é tóxico em níveis extremamente baixos. Alta exposição pode levar à doença pulmonar obstrutiva, e pneumonia. É caracteri-

zada por dor torácica, tosse com escarro espumoso e sangrento e morte do revestimento dos tecidos pulmonares por causa do acúmulo excessivo de fluidos aquosos (DURUIBE; OGWUEGBU, 2007).

A absorção de cádmio nos pulmões é de 10 a 50%. Os fumantes têm cerca de 4 a 5 vezes mais concentrações de cádmio no sangue (cerca de 1,5 µg/L). O metal está localizado principalmente nas células vermelhas do sangue. A concentração no plasma ou soro é baixa e difícil para determinar.

A excreção urinária de cádmio é um bom indicador de exposição, pois o rim é considerado o órgão-alvo mais crítico. Em humanos, o contato em longo prazo, resulta em disfunção renal, caracterizada por proteinúria tubular, geralmente demonstrado pelo aumento da excreção urinária de proteínas de baixo peso molecular, tais como β₂-microglobulina e enzimas, tais como N-acetil-β-D-glucosaminidase. (ATSDR, 2008; BERNARD, 2008; IPCS, 1992; JARUP; AKESSON, 2009, PATRICK, 2003; SATARUG *et al.*, 2010 apud (SWADDIWUDHIPONG *et al.*, 2012)).

4.3.3 Chumbo

O chumbo pode causar danos ao sistema nervoso central. Este composto também pode danificar o rim, fígado e sistema reprodutivo, processos celulares básicos e funções cerebrais. Os sintomas de intoxicação são anemia, insônia, dor de cabeça, tontura, irritabilidade, fraqueza dos músculos e alucinações (NASEEM; TAHIR, 2001).

O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são sítios críticos na exposição ao chumbo (ELINDER *et al.*, 1994). Os efeitos sobre o sistema nervoso ocorrem sempre que os níveis de chumbo no sangue (Pb-S) forem da mesma ordem de grandeza daqueles que alteram a síntese da heme. Por isso, os distúrbios na biossíntese da heme, servem como “indicador metabólico” para a detecção precoce de exposição perigosa ao chumbo antes do aparecimento de sintomas clínicos (ELINDER *et al.*, 1994).

Em comparação com os adultos, as crianças expostas ao chumbo, são mais vulneráveis a apresentar riscos e efeitos na saúde, devido às suas características físicas e comportamentais (ATSDR, 1999 apud WANG *et al.*, 2009)). Além dos sintomas de convulsões, coma e morte

causadas por níveis de chumbo no sangue superiores a 800 mg/L, e envenenamento por chumbo em crianças em níveis maiores de 100 mg/L (CDC, 1991 apud (WANG et al., 2009)), foi relatado que pode resultar em crescimento e desenvolvimento cognitivo retardado, períodos de atenção encurtado e problemas de comportamento entre as crianças (Miller et al., 1997; Liu, 2001 apud WANG et al., 2009).

Os efeitos neurotóxicos do chumbo no trajeto de absorção por via oral, particularmente em crianças, estão bem documentados (AESA, 2010; ATSDR, 2007; Ryan *et al.*, 2004; CCME, 1999; ROSEN, 1995 apud PALMER et al., 2015).

4.4 PRINCIPAIS TÉCNICAS PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Várias técnicas foram desenvolvidas e são empregadas atualmente para remoção de metais pesados de efluentes aquosos das indústrias, entre as principais pode-se destacar: precipitação química, processos de troca iônica, tecnologia de filtração por membranas, coagulação, filtração e adsorção.

A precipitação química é muito eficiente e, de longe, o processo mais utilizado na indústria para remoção de íons metálicos de efluentes, porque é uma técnica relativamente simples e barata (KU; JUNG, 2001). Nos processos de precipitação, os produtos químicos reagem com íons de metais pesados para formar precipitados insolúveis. Os precipitados formados podem ser separados da água por sedimentação ou filtração. A precipitação química demonstra ser bem-sucedida em combinação com outros métodos.

Os processos de troca iônica são amplamente utilizados para remover metais pesados de águas residuais devido às suas inúmeras vantagens, como alta capacidade de tratamento, eficiência de remoção e cinéticas rápidas (KANG et al., 2004). As resinas de troca iônica, resina sólida sintética ou natural, apresentam a capacidade específica de trocar os seus cátions pelos metais tóxicos nas águas residuárias. Entre os materiais utilizados, as resinas sintéticas são comumente preferidas, uma vez que são eficazes para remover os metais pesados da solução (ALYÛZ; VELI, 2009).

As tecnologias de filtração por membranas, se apresentam como uma grande promessa para a remoção de metais pesados de efluentes aquosos, pois apresentam: alta eficiência, fácil operação e ocupam espa-

ção pequeno. Os principais processos de membrana utilizados para remover metais das águas residuais são ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração e eletrodialise (FU; WANG, 2011)

A coagulação e a floculação seguidas de sedimentação e filtração também são empregadas para remover metais pesados das águas residuais. A coagulação é a desestabilização dos colóides, neutralizando as forças que os separam. Muitos coagulantes são amplamente utilizados nos processos convencionais de tratamento de águas residuais, como alumínio, sulfato ferroso e cloreto férrico, resultando na remoção efetiva de partículas de águas residuais e impurezas por neutralização de carga e por aprisionamento das impurezas sobre os precipitados de hidróxido de metal amorfo formados (FU; WANG, 2011).

O termo adsorção refere-se ao acúmulo de uma substância na interface entre duas fases (interface líquido-sólido ou interface gás-sólido). A substância que se acumula na interface é chamada adsorbato e o sólido em que a adsorção ocorre é o adsorvente (DĄBROWSKI, 2001). A adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção química e adsorção física.

O custo da descontaminação de metais tóxicos de efluentes industriais e águas residuais usando resinas de troca iônica é extremamente alto. Por isso, o uso de recursos biodegradáveis para o tratamento de resíduos é menos caro e relevante para a biotecnologia ambiental. Atualmente, para remover metais em águas residuárias, uma grande variedade de biomassas, incluindo bactérias, fungos (livres e imobilizados), algas e plantas superiores (resíduos agrícolas e silvícolas), estão sendo testadas como bioadsorventes (PRASAD; FREITAS, 2000).

A adsorção pode ser considerada superior a outras técnicas em termos de flexibilidade de operação, custo de projeto e insensibilidade a poluentes tóxicos. Além disso, não produz substâncias nocivas, sendo uma tecnologia limpa (CRINI, 2006). Este processo fornece uma alternativa atraente para o tratamento de águas poluídas, especialmente se o adsorvente é barato e não requer um passo adicional de pré-tratamento antes da sua aplicação (DĄBROWSKI, 2001).

4.5 ADSORÇÃO

Basicamente, a adsorção é um processo de transferência de massa pelo qual uma ou mais substâncias (adsorbatos) são transferidas de uma fase fluida para a superfície uma fase sólida (adsorvente), e se liga por meios físicos e/ou interações químicas (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

A adsorção é hoje reconhecida como um método eficaz e econômico para o tratamento de águas residuais contendo metais pesados. O processo de adsorção oferece flexibilidade no design, funcionamento e, em muitos casos, é capaz de produzir efluentes tratados de alta qualidade. Além disso, por vezes, a adsorção é reversível, os adsorventes podem ser regenerados por dessorção adequadamente, aumentando a utilidade do processo. Em geral, existem três fases principais envolvidas na adsorção de um poluente para o adsorvente sólido: (I) o transporte do poluente a partir da solução em massa para a superfície do adsorvente; (II) a adsorção sobre a superfície da partícula; e (III) o transporte dentro da partícula do adsorvente. A aplicabilidade técnica e a relação custo-eficiência são os principais fatores que desempenham um papel importante na seleção do adsorvente mais adequado para o tratamento de efluentes inorgânicos (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

A adsorção em fase líquida é um dos métodos mais empregados para a remoção de poluentes das águas residuais, uma vez que o design adequado do processo de adsorção produzirá um efluente tratado de alta qualidade. Este procedimento fornece uma alternativa atraente para o tratamento de águas contaminadas, (CRINI, 2006).

Além de uma alta capacidade de remoção, é indispensável ter um material de baixo custo como adsorvente. Estes materiais são aqueles que exigem pouco ou nenhum processamento e são encontrados em abundância no ambiente, sendo subprodutos ou resíduos de processos industriais (CRINI, 2006). Diferentes adsorventes de custo comercial baixo, oriundos de produtos e subprodutos agrícolas, industriais, biopolímeros modificados, foram elaborados e usados para a remoção de metais pesados de águas residuais (BARAKAT, 2011).

O processo de adsorção é consolidado como uma das tecnologias mais eficientes aplicadas na remoção de contaminantes para tratar níveis traço, fornecendo um efluente de alta qualidade (FAROOQ et al., 2010).

4.5.1 Isotermas de adsorção

A aplicação de isotermas são requisitos fundamentais para o projeto dos sistemas de adsorção. As isotermas de Langmuir, Freundlich e Redlich-Peterson são as mais frequentes na literatura descrevendo os equilíbrios não lineares (ZAWANI; LUQMAN; THOMAS, 2009).

A modelagem isotérmica de adsorção é indispensável para delinear a relação de equilíbrio entre o soluto na solução e sobre a superfície adsorvente. Os parâmetros da isoterma correlacionam à cinética e a termodinâmica do processo de adsorção. A estimativa quantitativa e qualitativa da eficiência do adsorvente e a natureza da reação na interface também são enumeradas a partir do modelo isotérmico (GHOSAL; GUPTA, 2017).

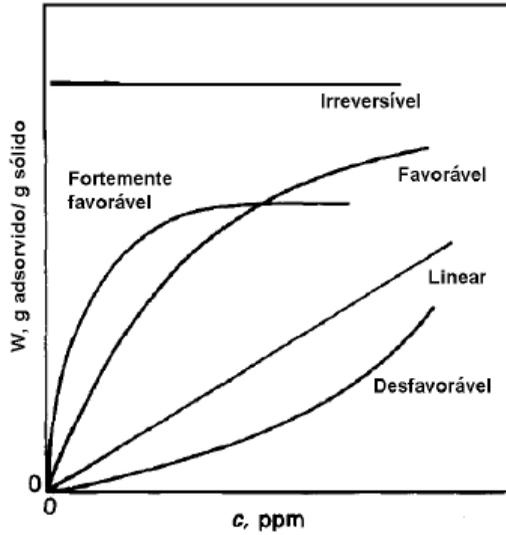
As aplicações do modelo de Langmuir e Freundlich são amplas, independentemente das hipóteses adotadas para o desenvolvimento do modelo. O modelo de melhor ajuste é selecionado através do coeficiente de regressão linear, que muitas vezes carece de sentido científico. Alguns outros modelos de isotermas foram desenvolvidos a partir do princípio básico do modelo de Langmuir e Freundlich ou de alguma outra base teórica (ASGARI et al., 2014).

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam, de forma quantitativa, como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto. Através delas é perfeitamente possível se obter uma estimativa da quantidade máxima de soluto que será adsorvido e, além disso, fornecer informações quanto à viabilidade da aplicação do adsorvente estudado em determinado processo (PORPINO, 2009).

O processo de adsorção/dessorção transitória é conduzido pelo grau de não equilíbrio do sistema, que determina os fluxos de massa e calor através da interface do adsorbato e a camada adsorvente (CHENG; PETERS; KUIPERS, 2017). Portanto, existem fortes interações não lineares entre transferência de massa e calor e adsorção/dessorção dentro desses fenômenos (FEDOROV; VISKANTA, 1999).

As isotermas podem ser apresentadas de diversos formatos e os mais comuns são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1998).

Na Tabela 6 é possível observar algumas das principais características dos tipos de isoterma apresentados na Figura 1.

Tabela 6 – Características dos tipos de isotermas de adsorção.

Tipo de Isoterma	Característica
Irreversível	Elevadíssima afinidade do adsorbato pelo adsorvente. A quantidade adsorvida independe da concentração.
Linear	Adsorvente com superfície muito homogênea e, geralmente, ocorre em soluções com baixas concentrações de adsorbato. A isoterma linear que sai da origem indica quantidade adsorvida proporcional à concentração do fluido.
Favorável	Adsorvente com características adequadas para adsorção. As quantidades extraídas são relativamente altas mesmo em baixos níveis de concentração de adsorbato no fluido.
Desfavorável	A superfície do adsorvente é heterogênea, o que reduz a capacidade de remoção do adsorbato. Altas concentrações de fluido são necessárias para baixas concentrações adsorvidas.

Fonte: Adaptada de LAVARDA (2010).

4.5.2 Modelos de Isotermas de Adsorção

Vários modelos foram desenvolvidos para representar dados de equilíbrio de adsorção de fase líquida. A isoterma de adsorção de Langmuir considera a cobertura superficial da monocamada, com distribuição uniforme de calor, a adsorção é homogênea e acontece na superfície. Enquanto Freundlich é um modelo empírico, que evoluiu para sistemas heterogêneos, com distribuição não uniforme de calor de adsorção e não está restrita à cobertura da monocamada (GHOSAL; GUPTA, 2017).

Ambos os modelos foram amplamente utilizados para representar um grande número de dados experimentais de adsorção, uma vez que essas equações são simples e podem ajustar os dados em um intervalo de concentração específico (PUTRO et al., 2017).

O modelo de Langmuir é amplamente aplicado na descrição das isotermas de adsorção do tipo saturação. Neste modelo, a massa de soluto por unidade de massa de adsorvente aumenta linearmente ao aumentar a concentração de soluto, aproximando-se de um valor assintótico quando os locais de adsorção se aproximam da saturação (CAN; OMUR; ALTINDAL, 2016).

Isotermas de adsorção de Langmuir são utilizadas para descrever a relação entre a quantidade de soluto adsorvido no adsorvente e a determinação da concentração de equilíbrio em solução aquosa. As isotermas de Langmuir apresentam as seguintes características: (1) a superfície do adsorvente está em contato com uma solução que contém um adsorbato que é fortemente atraído para a superfície; (2) a superfície tem um determinado número de sítios, onde as moléculas de soluto podem ser adsorvidas; (3) a adsorção envolve a ligação de uma única camada de moléculas para a superfície, ou seja, a monocamada de adsorção (GAUTAM et al., 2014).

A isoterma de Langmuir é representada pela Equação (1):

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

onde C_e é a concentração do adsorbato na solução no equilíbrio (mg/L); b é a constante de Langmuir para o equilíbrio de adsorção (L/mg), e $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade efetiva de adsorção (mg/g).

Na isoterma de Langmuir as principais características podem ser explicadas em termos do parâmetro de equilíbrio (R_L), também conhecido como fator de separação adimensional, definido pela Equação 2 e que possibilita avaliar a forma da isoterma. Em síntese, para $R_L > 1$, a isoterma é do tipo desfavorável, $R_L = 1$ indica isoterma linear, com $0 < R_L > 1$ a isoterma é favorável e com $R_L = 0$ é irreversível.

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Este modelo baseia-se em poucos pressupostos; todos os sítios ativos são idênticos e energeticamente equivalentes, termodinamicamente, isso implica que cada sítio pode conter uma única molécula de adsorvente e a adsorção não pode continuar além da monocamada. A capaci-

dade de uma molécula ser adsorvida em um determinado local é independente da ocupação dos sítios ativos vizinhos, o que significa que não haverá interações entre moléculas adjacentes na superfície (ZAWANI; LUQMAN; THOMAS, 2009).

Graficamente, a isoterma de Langmuir é caracterizada por um platô, um ponto de saturação onde uma vez atingido o equilíbrio, ou seja, uma molécula ocupa o local, nenhuma outra adsorção pode ocorrer. Além disso, a teoria de Langmuir relacionou a diminuição rápida das forças atrativas intermoleculares ao aumento da distância (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004).

A isoterma de Freundlich, outro modelo muito aplicado nos estudos envolvendo adsorção, é usualmente utilizada para descrever as características de adsorção para superfícies heterogêneas (ZAWANI; LUQMAN; THOMAS, 2009). Derivada empiricamente, a isoterma de Freundlich é dada pela Equação 3:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Onde k_F é a constante de Freundlich para a capacidade de adsorção do adsorvente, e n é a constante de Freundlich para a intensidade da adsorção. O expoente $1/n$ indica se a isoterma é favorável ou não.

No caso de concentrações mais baixas, a isoterma de Freundlich frequentemente descreve melhor os dados. A isoterma de Freundlich é uma equação empírica, esta equação é uma das mais utilizadas para explicar equilíbrio de adsorção. A isoterma de Freundlich é capaz de descrever a adsorção dos metais pesados em uma ampla variedade de adsorventes.

Em média, uma adsorção favorável tende a ter um n constante entre 1 e 10. Um maior valor de n (menor valor de $1/n$) implica interações mais fortes entre adsorventes e metais pesados, enquanto $1/n$ igual a 1 indica adsorção linear, apresentando iguais energias de adsorção para todos os sítios (GAUTAM et al., 2014).

Os modelos simples de isotermas, não incorporam os efeitos de quaisquer fatores ambientais externos, embora que na maioria dos casos sejam capazes de descrever muitas isotermas de biossorção. As conclusões mecanicistas do bom ajuste dos modelos por si só deveriam ser

evitadas. Além disso, isotermas de adsorção podem apresentar um padrão irregular, devido à natureza complexa dos adsorventes e seus múltiplos sítios ativos, assim como a complexidade das espécies químicas de alguns compostos metálicos em solução (GAUTAM et al., 2014). A Tabela 7 apresenta um resumo das equações dos modelos isotérmicos mais comuns encontrados na literatura.

Tabela 7 - Resumo das isotermas amplamente utilizadas em sistemas de adsorção.

Isoterma	Forma funcional	Forma linear
Langmuir	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} C_e$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln k_T + \frac{RT}{b} \ln C_e$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta}$	$\ln \left[\frac{k_{RP} C_e}{q_e} - 1 \right] = \ln a_{RP} + \beta \ln C_e$

Fonte: (GAUTAM et al., 2014).

4.5.3 Cinéticas de Adsorção

As cinéticas de adsorção apresentam como objetivo avaliar a velocidade com que os íons metálicos se transferem da fase aquosa para a fase sólida, bem como o tempo necessário para alcançar o equilíbrio entre as fases (BOZIC et al., 2013).

A predição da cinética é necessária para o projeto dos sistemas de adsorção. Para selecionar as condições operacionais ótimas, as cinéticas de adsorção de íons metálicos são realizadas com a ajuda de modelos cinéticos (incluindo modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) para investigar os mecanismos e controle de taxa (MATOUQ et al., 2015).

Na prática, os estudos cinéticos são realizados utilizando diferentes concentrações iniciais de metais pesados, massa de adsorvente, tamanhos de partículas, velocidades de agitação, valores de pH e temperaturas, juntamente com diferentes tipos de adsorvente e adsorbato (HO, 2006).

As cinéticas de adsorção para sistemas sólido-líquidos é que determinam a viabilidade da utilização do material como adsorvente. Segundo Zawani, Luqman e Thomas (2009), o processo de adsorção é

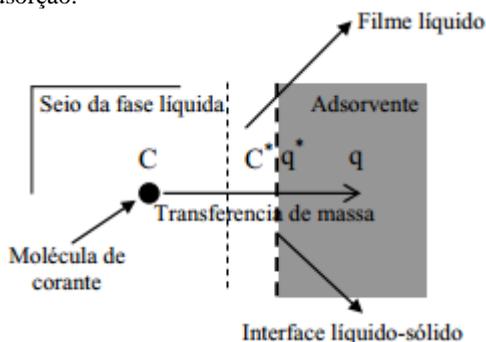
dependente do tempo e o conhecimento da taxa de adsorção, ou velocidade de reação, é importante para a concepção e avaliação do adsorvente na remoção do contaminante.

Como apresentado por Borba et al. (2012), os mecanismos de transferência de massa presentes no processo de adsorção são divididos nas seguintes etapas:

- 1) Difusão do soluto do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente (difusão no filme líquido estagnado);
- 2) Adsorção do soluto na superfície do adsorvente;
- 3) Difusão do soluto nos poros do adsorvente;
- 4) Adsorção das moléculas do adsorbato nos sítios disponíveis na superfície interna.

Os seguintes processos estão ilustrados na Figura 2.

Figura 2 - Representação dos mecanismos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção.



Fonte: (BORBA et al., 2012).

Vários modelos cinéticos de adsorção foram estabelecidos para entender os fenômenos cinéticos. Estes incluem os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem, modelo cinético de adsorção Weber e Morris, relação Adam-Bohart-Thomas, modelo de reação reversível de primeira ordem, modelo de transferência de massa externa, equação de primeira ordem de Bhattacharya e Venkobachar, modelo de Elovich e a equação de Ritchie. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem são os modelos mais utilizados para estudar a cinética de adsorção de metais pesados (GAUTAM et al., 2014).

Uma das principais preocupações decorrentes da adsorção em águas residuais é a presença simultânea de diferentes metais e outros compostos. A interferência e a concorrência entre diferentes metais, metais e solventes, bem como metais e sítios de adsorção são muito importantes, induzindo formulações matemáticas mais complexas (FEBRIANTO et al., 2009).

4.5.3.1 Modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem

Os estudos cinéticos de adsorção, além de importantes para elucidação da interação adsorvente/adsorbato, através da determinação de parâmetros como ordem de reação, constante de velocidade, energia de ativação, também estabelecem os tempos de equilíbrio reacional. Este tempo é necessário para os estudos de adsorção em equilíbrio e perfeito planejamento do emprego do material como adsorvente, para que o processo ocorra no tempo mais rápido e eficiente, com economia de tempo e de custos (FEBRIANTO et al., 2009).

Em muitos casos, a cinética de adsorção pode ser descrita pelos modelos de pseudo-primeira ordem de Lagergren ou de pseudo-segunda ordem que são estudados nesse trabalho. Dessa forma, a equação de velocidade de pseudo-primeira ordem de Lagergren é dada pela Equação (4) (Lagergren, 1898 *apud* (ZAWANI; LUQMAN; THOMAS, 2009)):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Onde q_t é a quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg/g) em tempos diferentes; q_e a quantidade de íons metálicos adsorvidos em equilíbrio (mg/g) e k_1 constante do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Para obter a equação na forma linearizada, integra-se a Equação (4) de $t = 0$ até $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$. Reorganizando a equação obtida, tem-se a Equação (5):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_1) - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (5)$$

Onde q_1 é a quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg/g) no equilíbrio cinético de pseudo-primeira ordem e t é o tempo (min).

Um dos problemas encontrados na equação de pseudo-primeira ordem de Lagergren é que o modelo não se ajusta a toda à faixa de tempo do processo de adsorção, sendo aplicado, geralmente, apenas para os primeiros 30 min (ZAWANI; LUQMAN; THOMAS, 2009).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem, ao contrário, é ajustável para toda a faixa de tempo e pode ser expresso pela Equação (6):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (6)$$

Onde k_2 é a constante do modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($\text{g}(\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$). Integrando a Equação (6) de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, é possível obter a forma linearizada, dada pela Equação (7):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_2)^2} + \frac{t}{q_2} \quad (7)$$

Onde q_2 é a quantidade de íons metálicos adsorvidos (mg/g) no equilíbrio cinético de pseudo-segunda ordem. O gráfico de t/q_t em função do tempo t possibilita determinar o valor de q_2 e k_2 pelo coeficiente linear da curva, respectivamente.

A taxa inicial de biossorção ($r_{ads}(i)$) pode ser calculada a partir de:

$$\left. \frac{dq}{dt} \right|_{t=0} = r_{ads}(i) \quad (8)$$

Portanto,

$$r_{ads}(i) = k_{1,ads} q_1 \quad (9)$$

$$r_{ads}(i) = k_{2,ads} q_2^2 \quad (10)$$

para o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação (9)) e pseudo-segunda ordem (Equação (10)), respectivamente.

A tendência mostra que os valores de q_e previstos na cinética de pseudo-primeira ordem, parecem ser inferiores aos valores experimen-

tais. Um atraso no tempo, provavelmente causado pela presença de camada-limite ou controle de resistência externa no início do processo de adsorção, é colocado como o fator responsável por esta discrepância (VIJAYARAGHAVAN; PALANIVELU; VELAN, 2006).

Em comparação com a cinética de pseudo-primeira ordem, o modelo de pseudo-segunda ordem é considerado mais apropriado para representar os dados cinéticos em sistemas de bioadsorção (FEBRIANTO et al., 2009).

4.6 APLICAÇÃO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO

4.6.1 Aplicação das Isotermas monocomponente

Foram realizados os ajustes dos modelos isotérmicos a partir da equação de Langmuir. Para o sistema monocomponente (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , individualmente) foram aplicadas as seguintes equações para cada íon metálico estudado:

$$q_{Pb^{2+}}^* = \frac{q_{máx} b_i c_{bi}}{1 + b_i c_{bi}} \quad (11)$$

$$q_{Cd^{2+}}^* = \frac{q_{máx} b_i c_{bi}}{1 + b_i c_{bi}} \quad (12)$$

$$q_{Ni^{2+}}^* = \frac{q_{máx} b_i c_{bi}}{1 + b_i c_{bi}} \quad (13)$$

A fórmula geral da equação de Langmuir monocomponente, que representa todos os íons metálicos, pode ser representada pela equação 14.

$$q_i^* = \frac{q_{máx} b_i c_{bi}}{1 + b_i c_{bi}}, \quad i = Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} \quad (14)$$

4.6.2 Aplicação das Isotermas Multicomponente

Foi realizado o ajuste do modelo isotérmico a partir da equação de Langmuir multicomponente. Para o sistema multicomponente (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) foram aplicadas as seguintes equações para cada íon metálico estudado:

$$q_{Pb^{2+}}^* = \frac{q_{m\acute{a}x} b_{Pb^{2+}} c_{Pb^{2+}}}{1 + b_{Pb^{2+}} c_{Pb^{2+}} + b_{Cd^{2+}} c_{Cd^{2+}} + b_{Ni^{2+}} c_{Ni^{2+}}} \quad (15)$$

$$q_{Cd^{2+}}^* = \frac{q_{m\acute{a}x} b_{Cd^{2+}} c_{Cd^{2+}}}{1 + b_{Pb^{2+}} c_{Pb^{2+}} + b_{Cd^{2+}} c_{Cd^{2+}} + b_{Ni^{2+}} c_{Ni^{2+}}} \quad (16)$$

$$q_{Ni^{2+}}^* = \frac{q_{m\acute{a}x} b_{Ni^{2+}} c_{Ni^{2+}}}{1 + b_{Pb^{2+}} c_{Pb^{2+}} + b_{Cd^{2+}} c_{Cd^{2+}} + b_{Ni^{2+}} c_{Ni^{2+}}} \quad (17)$$

Sabendo-se que a capacidade de bioissorção total (q_T^*) é a soma das capacidades de bioissorção de cada íon metálico

$$q_T^* = q_{Pb^{2+}}^* + q_{Cd^{2+}}^* + q_{Ni^{2+}}^* \quad (18)$$

A fórmula geral da equação de Langmuir multicomponente pode ser dada por:

$$q_T^* = \frac{q_{m\acute{a}x} b_i c_{bi}}{1 + \sum_1^n b_i c_{bi}}, i = Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} \quad (19)$$

$$q_T^* = \frac{q_{m\acute{a}x}(b_{Pb^{2+}} c_{Pb^{2+}} + b_{Cd^{2+}} c_{Cd^{2+}} + b_{Ni^{2+}} c_{Ni^{2+}})}{1 + b_{Pb^{2+}} c_{Pb^{2+}} + b_{Cd^{2+}} c_{Cd^{2+}} + b_{Ni^{2+}} c_{Ni^{2+}}} \quad (20)$$

Os parâmetros de equilíbrio foram obtidos por ajuste do modelo aos dados experimentais por uma rotina de otimização desenvolvida em MATLAB 2013a. Essa rotina e otimização utiliza a sub-rotina interna “*fmincon*” do próprio MATLAB para minimizar uma função objetivo (F_{obj}), equação (21), e encontrar os parâmetros de equilíbrio dos modelos testados. Essa F_{obj} faz o somatório ao quadrado do desvio de todos os dados experimentais com todos os dados preditos.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^n (C_i^{exp} - C_i^{pred})^2 \quad (21)$$

onde i , C_i^{exp} e C_i^{pred} são respectivamente o ponto experimental i , número total de pontos experimentais, dado experimental no ponto i e dado predito no ponto i .

4.7 APLICAÇÃO DO MODELO LDF AOS DADOS CINÉTICOS

4.7.1 Aplicação do modelo Langmuir Driving Force (LDF) para as cinéticas em sistema batelada

Os métodos para otimização dos parâmetros das cinéticas de bioadsorção em batelada, são frequentemente empíricos ou semi-empíricos, utilizando o conceito de zona de transferência de massa (VILAR; BOTELHO; BOAVENTURA, 2006).

Geralmente, não existe muita informação específica disponível relacionada aos mecanismos envolvidos no fenômeno de bioadsorção. A consideração habitual de um sorvente em fase sólida que apresenta poros físicos e “área superficial” pode estar distante da estrutura real dos materiais bioadsorventes (VOLESKY, 2001).

Para difusão em fase sólida (superfície) o modelo LDF é o mais utilizado. Em comparação com outros modelos, este modelo pode reduzir significativamente o tempo computacional e sua precisão é geralmente aceitável (XU; CAI; PAN, 2013). Além disso, o modelo LDF é frequentemente utilizado com sucesso para análise de dados dinâmicos de coluna de adsorção e para projetos de processos adsorptivos, porque é simples, analítico e fisicamente consistente (SICAR et al., 2000).

É sabido que a taxa de adsorção de um metal sofre influência da transferência de massa da solução para os sítios de ligação. Na literatura são relatados diversos passos da transferência do metal da solução para os sítios de ligação. O primeiro passo se caracteriza pela transferência de massa dos íons metálicos na fase da solução, que geralmente é rápida por causa da mistura e do fluxo advectivo. O segundo passo é o transporte no filme, que envolve a difusão dos íons metálicos através de uma camada limite hidrodinâmica em torno da superfície bioadsorvente. O terceiro passo é a adsorção dos sítios ativos na superfície da biomassa (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003; VOLESKY, 2007).

A modelagem matemática para o sistema batelada foi desenvolvida neste trabalho baseada nos seguintes pressupostos:

- A biomassa é colocada em reatores batelada como uma suspensão celular livre, perfeitamente agitada, todos os sítios de ligação estão disponíveis para a adsorção do metal, de modo que o efeito da difusão no filme externo na taxa de bioadsorção é assumido como insignificante;

- A taxa de sorção é controlada por difusão homogênea dentro da partícula;
- O processo de biossorção é isotérmico e a quantidade de metal ligado está em equilíbrio com a concentração de metal na fase aquosa;
- O resíduo da folha de eucalipto é considerado uma placa plana fina unidimensional. Portanto, a taxa de adsorção geral é controlada pela difusão intrapartícula na direção normal a superfície de partículas.

O balanço de matéria no biossorvente em sistema fechado é descrito pela equação 22, ela representa a relação entre a fase líquida e a fase sólida.

Durante o fenômeno de biossorção a espécie química se transfere da fase líquida para a fase sólida.

$$-V \frac{dC_{bi}}{dt} = W \frac{d\langle q_i \rangle}{dt} \quad (22)$$

V = volume do reator, cm³;

C_{bi} = massa de adsorbato por volume de solução, g/cm³ ;

W = massa de biossorvente, g;

t = tempo do experimento, s;

Onde são utilizadas as seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned} t = 0, & \quad c_{bi} = c_{bio} \\ t = 0, & \quad \langle q_i \rangle = 0 \end{aligned}$$

A Figura 3 considera as características do modelo e apresenta a variação da concentração média do íon metálico dentro da partícula de acordo com o modelo LDF.

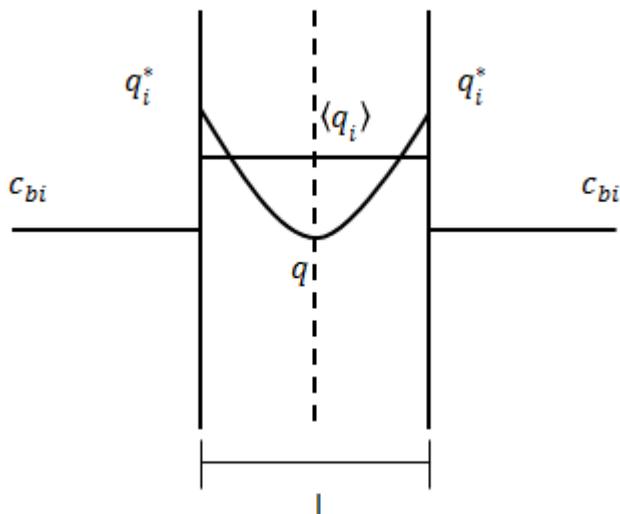
$\langle q_i \rangle$ = Concentração média da espécie química i dentro da partícula, mmol/g;

l = Comprimento da partícula, mm;

c_{bi} = Concentração da espécie química i em mmol/L

q_i^{*} = Capacidade de biossorção da espécie química i em mmol/g

Figura 3– Perfil da concentração da espécie química i dentro do biossorvente.



Assim, a equação que representa a variação da concentração média da espécie química i, dentro da partícula, segundo modelo LDF é dada por:

$$\frac{d\langle q \rangle}{dt} = \frac{D_h}{l} \left(\frac{dq}{dz} \right)_{z=l} \quad (23)$$

A derivada da concentração do íon metálico na fase sólida, na superfície da partícula esférica, pode ser obtida através do declive da reta tangente ao perfil de concentrações na fase sólida na superfície da partícula.

$$\left(\frac{dq}{dr} \right)_{r=l} = \frac{q^* - \langle q \rangle}{\alpha l} \quad (\text{Placa Plana}) \quad (24)$$

Onde:

α = Fração do raio (contado a partir da superfície), para o qual $q = \langle q \rangle$, para placa plana o valor de α é 1/3.

Substituindo a equação 24 na equação 23 e baseado na Figura 3 obtém-se uma forma geral representada pela equação 25:

$$\frac{d\langle q_i \rangle}{dt} = k_{pi} a_p (q_i^* - \langle q_i \rangle) \quad (25)$$

Onde:

k_{pi} = Coeficiente de transferência de massa na partícula, m/s;

a_p = Área específica da partícula de biossorvente, $\frac{A_{par}}{V_{par}}$, para Placa Plana

($a_p = \frac{1}{l}$), cm^{-1}

Sabendo que o resíduo da folha de eucalipto depois de moído se apresenta na forma de pequenas partículas de diâmetro variável, com o comprimento muito superior à sua espessura, pode-se considerá-lo uma placa plana. Assim, o processo de biossorção é controlado pela difusão dos íons metálicos na direção perpendicular às paredes laterais das partículas.

Assim:

$$k_{pi} a_p = \frac{3D_{hi}}{l^2} = \frac{3}{\tau_d} \quad (\text{para placa plana}) \quad (26)$$

Onde:

D_{hi} = Difusividade homogênea da espécie química i

$k_{pi} a_p$ = Parâmetro relacionado à resistência a transferência de massa na partícula em min^{-1} .

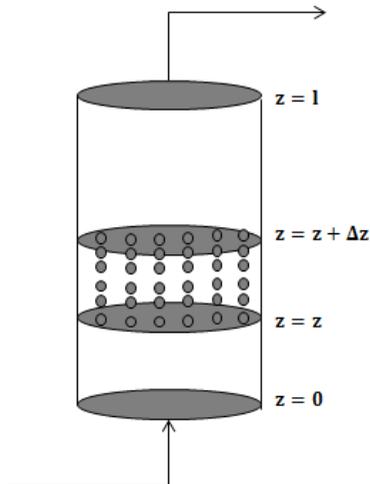
τ_d = Tempo de difusão das espécies iônicas na partícula (min)

As equações (26) e (22), juntamente com as condições iniciais, foram resolvidas no MATLAB 2013^a usando a sub-rotina interna “ode45”. O parâmetro $k_{pi} a_p$ foi estimado pela sub-rotina interna “fmincon” minimizando a F_{obj} , Equação (21).

4.8 MODELAGEM MATEMÁTICA DO REATOR EM LEITO FIXO

A Figura 4 representa o reator de leito fixo em fluxo ascendente, onde a solução entra pela parte inferior e sai pela extremidade superior do leito.

Figura 4 – Reator de leito fixo em fluxo ascendente.



O modelo de transferência de massa para o sistema em fluxo contínuo foi desenvolvido considerando as seguintes hipóteses:

- O processo ocorre em condições isotérmicas;
- As variações de pressão são insignificantes ao longo da coluna;
- Ocorre dispersão axial de fluxo da fase fluída;
- O equilíbrio no sólido e na interface líquida é descrito pela lei de ação de massas;
- Resistência à transferência de massa insignificante no filme hidrodinâmico;
- Transferência de massa interna descrita pelo modelo Linear Driving Force (LDF);
- Biomassa considerada uma partícula plana unidimensional.

A partir do balanço de massa na fase líquida do reator de leito fixo é possível chegar à seguinte Equação (27) abaixo:

$$\frac{\partial c_{bi}}{\partial t} + v_i \frac{\partial c_{bi}}{\partial z} = D_{az} \frac{\partial^2 c_{bi}}{\partial z^2} - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_{ap} \frac{d(q_i)}{dt} \quad (27)$$

D_{az} = Coeficiente de difusão (cm^2/s)

ε = porosidade do leito;

ρ_{ap} = massa específica aparente da partícula em g/cm^3 ;

Onde são utilizadas as seguintes condições iniciais e condições de contorno:

$$\begin{aligned} t = 0, c_{bi} &= 0 \\ z = 0, \forall t, c_{bi} &= c_{b0i} \\ z = L, \forall t, \frac{\partial c_{bi}}{\partial z} &= 0 \end{aligned}$$

A Equação (27), juntamente com as condições de contorno, foi discretizada pelo método dos volumes finitos utilizando a função de interpolação UDS (*Upwind*). Uma malha computacional unidimensional estruturada e uma formulação totalmente implícita foram desenvolvidas. Para resolução dos sistemas lineares foi utilizada o TDMA (*Tridiagonal Matrix Algorithm*) e o algoritmo computacional foi implementado em MATLAB 2013a.

Através das expressões apresentadas, é possível calcular outros parâmetros da coluna em leito fixo:

$$\text{Número de Peclet} \quad Pe = \frac{2 \cdot (10 \cdot L)}{DP} \quad (28)$$

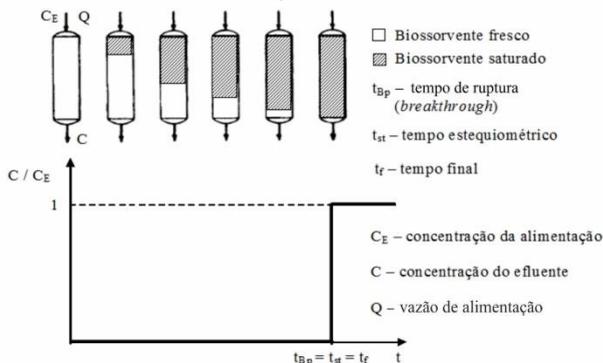
$$\text{Tempo de residência de saturação } (\tau) \quad \tau = \varepsilon \cdot \frac{V_C}{\phi} \quad (29)$$

Onde, L , DP , V_C , ε e ϕ são o comprimento da coluna, o diâmetro do resíduo da folha de eucalipto, o volume da coluna, a porosidade do leito e a vazão de alimentação, respectivamente.

4.9 SISTEMA EM CONTÍNUO-COLUNA DE LEITO FIXO

A Figura 5 apresenta o esquema do processo de adsorção envolvido na saturação de um leito fixo em condições consideradas ideais: equilíbrio favorável, escoamento pistão do fluido, sem efeitos dispersivos e temperatura constante (HACKBARTH, 2014).

Figura 5 – Representação da curva de ruptura de uma coluna de leito fixo em condições ideais.



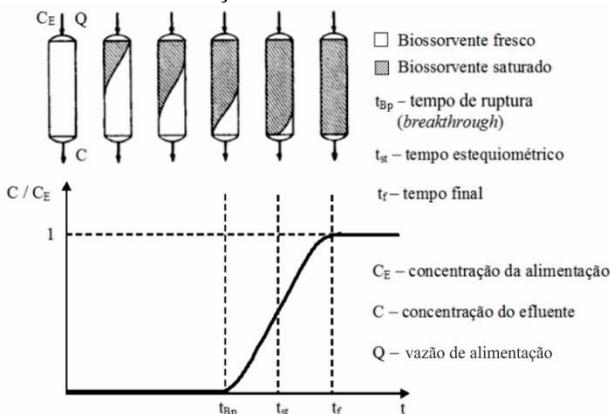
Fonte: RUTHVEN, (1984) adaptado por VILAR, (2006).

Em situações fora da idealidade, muitas interferências estão associadas ao fenômeno de biossorção em coluna de leito fixo, como os efeitos cinéticos dispersivos. Assim, a curva de ruptura não se desenvolve como uma linha contínua, mas sim apresentando característica de uma onda de concentração que apresenta uma frente dispersiva, definindo uma zona de transferência de massa em forma de S (VILAR, 2006).

Dessa maneira, em condições reais uma concentração inferior do poluente inicialmente deixa a coluna, posteriormente ocorre uma ruptura do leito e a concentração de saída aumenta abruptamente, atingindo a concentração final que deve ser igual a inicial no final do processo. No processo ideal, quando a primeira fração do poluente deixa a coluna a concentração deste já é igual a concentração inicial.

A Figura 6 apresenta uma curva de ruptura em condições de não idealidade. Em um dado momento t é possível observar na coluna de leito fixo três regiões distintas: 1) uma região com biossorbente saturado, na entrada do sistema; 2) na saída da coluna o biossorbente não entrou em contato com a solução de alimentação e 3) na região intermediária conhecida também como MTZ (Zona de Transferência de Massa) a concentração do poluente apresenta a característica curva de S que descreve a não idealidade do sistema (VILAR, 2006).

Figura 6 – Representação da curva de ruptura de uma coluna de leito fixo em condições de não idealidade.



Fonte: RUTHVEN, (1984) adaptado por VILAR, (2006).

O comprimento da MTZ é definido segundo a Equação (30):

$$MTZ = 2L \frac{t_{st} - t_{BP}}{t_{st}} \quad (30)$$

Onde, L é o comprimento da coluna, t_{st} e t_{BP} são os tempos estequiométrico e o tempo de ruptura obtidos no processo.

A fração de leito não utilizado (LUB – Length of Unused Bed) é determinada através da Equação (31):

$$LUB = 1 - \frac{t_{BP}}{t_{st}} \quad (31)$$

4.10 ADSORVENTES

A afinidade, que induz a adsorção de um soluto em uma superfície adsorvente, é o foco chave nos estudos de adsorção. Os principais mecanismos de adsorção são: troca iônica, adsorção superficial, quimisorção, complexação e adsorção mais complexação (LIU; LEE, 2014).

O carvão ativado (CA) tem sido o adsorvente mais utilizado no tratamento de águas residuais, no entanto, o carvão ativado comercialmente disponível é caro (HAMEED; DIN; AHMAD, 2007).

Adsorventes de carvões ativados são amplamente utilizados na remoção de íons metálicos. Sua utilidade decorre principalmente de seus grandes volumes de microporo e mesoporos e da grande área superficial. Muitos pesquisadores estudaram o uso de carvões ativados para a remoção de metais pesados, como pode se verificar na Tabela 8.

Tabela 8 – Estudos envolvendo carvões ativados para adsorção de metais pesados.

Íon Metálico	Precursor Carvão Ativado	Capacidade de adsorção (mg/g)	Referência
Cd ²⁺	Casca de coco	7,19	(VÁZQUEZ et al., 2009)
	Bambu	12,08	(WANG; WANG; MA, 2010)
	Resíduo	49,07	(MOHAN; SINGH, 2002)
Hg ²⁺	Bambu	2,71	(TAN et al., 2011)
	Casca de palmeira	83,33	(ISMAIEL; AROUA; YUSOFF, 2013)
Zn ²⁺	Farelo de trigo	16,40	(FAROOQ et al., 2010)
Pb ²⁺	Casca de coco	76,66	WANG <i>et al.</i> , (2010) apud (DELIYANNI et al., 2015)
	<i>Cladophora fascicularis</i>	198,5	DENG et al., (2007) apud (DELIYANNI et al., 2015)
	Casca de amêndoa	30,79	(HASAR, 2003)
Ni ²⁺	Casca de damasco	17,04	(ERDOĞAN et al., 2005)

Kongsuwan, Patnukao e Pavasant (2009) estudaram o uso de carvão ativado de casca de eucalipto para adsorção de componente binário Cu²⁺ e Pb²⁺. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 0,45 e 0,53 mmol/g, respectivamente.

Procurando matérias primas de baixo custo para remover íons metálicos, muitos estudos foram publicados, onde se avaliou principalmente a capacidade de biossorção de materiais como: resíduos agrícolas, zeólitas, biopolímeros modificados, subprodutos industriais, substâncias naturais e sintéticas de fácil obtenção, entre outros.

As zeólitas naturais ganharam um interesse significativo, principalmente devido às suas propriedades importantes de troca iônica. Entre as zeólitas naturais mais estudadas, foi demonstrado que a clinoptilolita apresentou uma elevada seletividade para determinados íons de metais pesados como o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} . Foi demonstrado que a capacidade de troca catiônica da clinoptilolita depende do método de pré-tratamento que pode melhorar muito a eficiência de remoção (BABEL; KURNIAWAN, 2003).

A capacidade adsorptiva de diferentes zeólitas sintéticas também foi muito investigada para remoção de metais pesados, alguns exemplos de materiais naturais e modificados podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 – Adsorção de metais por materiais naturais e modificados segundo alguns autores.

Adsorvente	Adsorção (mg/g)			Referências
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	
Zeólita, Clinoptilolita	1,6	2,4	0,4	(BABEL; KURNIAWAN, 2003)
Zeólita modificada HCl – argila	123		8	NAH et al., 2006) (VENGRIS; BINKIENE; SVEIKAUSKAITE, 2001)
Fosfato calcinado	155			(MOUFLIH; AKLIL; SEBTI, 2005)

Os biopolímeros também são industrialmente atrativos, pois eles são capazes de diminuir as concentrações dos íons de metais de transição para concentrações muito baixas, na ordem de partes por bilhão, sendo disponíveis e seguros. Outra característica atrativa dos biopolímeros é que eles possuem diferentes grupos funcionais, tais como grupos hidroxila e aminas, que aumentam a eficiência de adsorção de íons. (BARAKAT, 2011).

Existem duas principais maneiras para a preparação de adsorventes que contêm polissacarídeos: (a) reações de reticulação, uma reação entre os grupos hidroxila ou amina das cadeias com um agente de acoplamento para formar redes reticuladas insolúveis em água (géis); (b) imobilização de polissacarídeos em suportes insolúveis por acoplamento ou reações de enxerto, de modo a formar híbridos ou materiais compósitos (CRINI, 2005).

A Tabela 10 apresenta as capacidades de adsorção de alguns biopolímeros modificados para diferentes metais pesados.

Tabela 10 - Capacidades de adsorção de biopolímeros modificados para alguns metais.

Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg/g)			Referências
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	
Quitosana reticulada		150	-	(LEE et al., 2001)
Gel de amido reticulado	433	-	-	(ZHANG; CHEN, 2002)
Quitosana (pó)	-	-	16,6	(SOUZA, 2014)
Esferas de Quitosana	-	-	13,1	(SOUZA, 2014)
Quitosana	24,5	-	-	(SILVA et al., 2011)
Vermiculita revestida com quitosana	25,9	-	-	(SILVA et al., 2011)

4.11 BIOSSORÇÃO E BIOSSORVENTES

Biossorção é um termo que descreve a remoção de metais pesados pela ligação passiva à biomassa, a partir de uma solução aquosa. Isto implica que o mecanismo de remoção não é metabolicamente controlado. Nos últimos anos, pesquisas sobre os mecanismos de biossorção de metais pesados se intensificaram, desde que se percebeu que as biomassas podem ser empregadas para removê-los de efluentes industriais, ou para recuperar metais preciosos a partir de soluções de processamento (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

As tecnologias de biorremediação se apresentam como um potencial promissor que podem contribuir com o sistema ecológico. Entre as tecnologias de remediação biológica, se destaca a biossorção. Neste fenômeno, a quantidade de contaminantes que um biossorvente pode remover depende do equilíbrio cinético e da sua composição; o poluente poderia ser adsorvido na estrutura celular (SURESH KUMAR et al., 2015).

Entre as principais vantagens da biossorção em relação aos métodos convencionais de tratamento podem ser citados: o baixo custo, alta eficiência, minimização da produção de lodo químico e biológico, rege-

neração do bioissorvente e possibilidade de recuperação dos metais (VOLESKY, 2001).

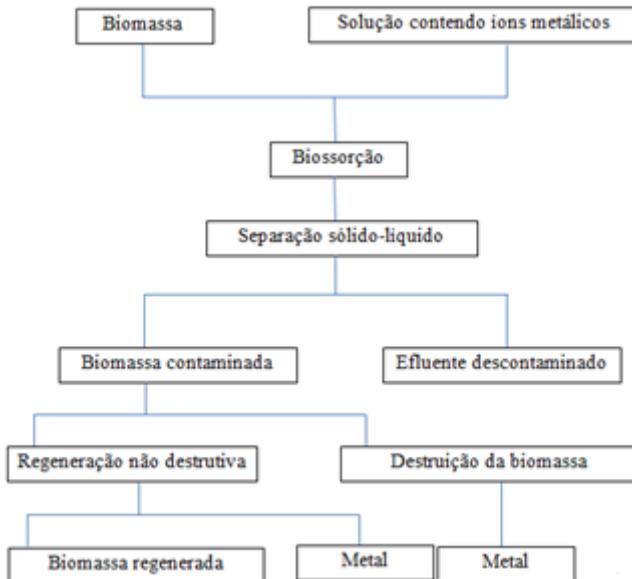
A bioissorção é, em alguns casos, seletiva. Este fenômeno é complexo e pode ser investigado em detalhes. A bioissorção é aplicada principalmente para tratar água residual contendo íons metálicos e a remoção de um metal pode ser influenciada pela presença de outros metais (VEGLIO; BEOLCHINI, 1997).

Atualmente a utilização de bioissorventes tem se mostrado como a grande promessa para remoção de compostos tóxicos, entre eles os metais pesados de efluentes líquidos. Os processos de bioissorção são particularmente adequados para o tratamento de efluentes diluídos de metais pesados (APIRATIKUL; PAVASANT, 2008).

Segundo Apiratikul e Pavasant (2008) bioissorventes típicos podem ser derivados a partir de três fontes: (1) biomassa quitinosa, como lignina, camarão, krill, lulas, casca de caranguejo, etc.; (2) biomassa de algas; (3) biomassa microbiana como bactérias, fungos, leveduras. Além desses bioissorventes, as ervas daninhas, cascas, resíduos industriais e resíduos agrícolas são investigados por sua capacidade de sequestrar íons de metais pesados; estas biomassas de baixo custo têm provado ser altamente eficazes.

A bioissorção dos íons metálicos pela biomassa é um processo que ocorre por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. Segundo Volesky (2007) é um processo relativamente rápido, que pode ser reversível, e por isso se mostra adequado para remoção de íons metálicos. Além disso, o processo de bioissorção ocorre em diferentes etapas, sendo elas: a adsorção, a separação sólido-líquido e a possível regeneração da biomassa contaminada com o metal. O Diagrama 1 resume o processo.

Diagrama 1 – Resumo do processo de bioissorção de íons metálicos.



Fonte: Adaptado de MOREIRA,(2010).

De acordo com Veglio e Beolchini (1997), os mecanismos de bioissorção são muito variados, e em alguns casos eles ainda não são muito bem compreendidos, podendo ser classificados seguindo diferentes critérios:

(a) De acordo com a dependência do metabolismo das células, os mecanismos de bioissorção podem ser divididos em:

1. Dependente do metabolismo;
2. Dependente do não-metabolismo.

(b) De acordo com o local onde o metal removido da solução é encontrado, a bioissorção pode ser classificada como:

1. Acumulação extracelular/precipitação;
2. Sorção/precipitação da superfície celular;
3. Acumulação intracelular

Entre os materiais biológicos, os agrícolas costumam apresentar um papel importante devido à sua ampla produção. As diversas culturas são cultivadas em todo o mundo (por exemplo, cana-de-açúcar, arroz, milho, trigo, etc.) e geralmente o que não é usado para alimentação hu-

mana e animal, está disponível para experimentação em processos de bio-sorção (FAROOQ et al., 2010).

A partir da Tabela 11 é possível verificar que a biomassa proveniente de resíduos agrícolas pode ser altamente eficaz, na remoção de metais pesados como, por exemplo, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , além de outros metais, a partir de soluções aquosas, apresentando capacidades de bio-sorção comparáveis a outros adsorventes encontrados na literatura.

Tabela 11 - Capacidades de bio-sorção de alguns resíduos agrícolas.

Biomassa	Bio-sorção (mg/g)			Referência
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	
Palha e casca de milho	456	494		(IGWE; OGUNWE; ABIA, 2005)
Casca de laranja			158	(AJMAL et al., 2000)
Casca de arroz	-	2,0		BISHNOI <i>et al.</i> (2003) apud BARAKAT, (2011)
Casca de laranja	400			(SCHIEWER; BALARIA, 2009)
Erva cidreira	-	39,53		(ZUO et al., 2012)
Casca de eucalipto	-	14,5		(GHODBANE et al., 2008)

Cascas de diversos tipos de matérias naturais são muito utilizadas como bio-sorventes, pois apresentam elevada capacidade de remoção de metais pesados e através de tratamentos químicos e físicos sua capacidade de remoção pode ser melhorada.

Mclaughlin, Parker e Clarke (1999) estudaram a remoção de íons metálicos utilizando cascas de ovos. A remoção completa de cádmio bem como a remoção de 99% de cromo foi observada depois de 10 min, utilizando casca de ovo calcinada no tratamento de águas residuais sintéticas. Embora a casca de ovo natural, tenha apresentado alguma capacidade de remoção de cádmio e cromo, uma remoção completa não foi realizada, mesmo após 60 min, devido à taxa de remoção ser muito mais lenta. No entanto, para a remoção de chumbo foi observado que a casca de ovo natural apresentou maior eficiência que a calcinada.

Bio-sorventes a base de materiais como cascas de frutas cítricas podem ser uma técnica de baixo custo para a remoção de metais pesados

de águas residuais. Cascas de laranja, cascas de limão e cascas de pectina protonadas à base de limão foram utilizadas para remoção de cádmio. O modelo de Langmuir foi aplicado aos dados de equilíbrio e as capacidades de bioadsorção obtidas para o cádmio com os diferentes bioadsorventes ficaram entre 0,7 – 1,2 meq/g (39 a 67 mg/g) (SCHIEWER; PATIL, 2008).

Com respeito a biomassa de algas, as principais vantagens da bioadsorção para o tratamento de águas residuais são: menores investimentos em termos de custo inicial e operacional, design simples, fácil operação e sem o uso de substâncias tóxicas (DENIZ; KARABULUT, 2017).

A biomassa proveniente de algas marinhas pode ser altamente eficaz, na remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas, podendo destacar, por exemplo, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} (DAVIS; VOLESKY; MUCCI, 2003).

A Tabela 12 apresenta as capacidades de bioadsorção para alguns metais usando diferentes tipos de algas marinhas.

Tabela 12 – Exemplos de algas utilizadas como biossorventes na remoção de metais pesados.

Adsorvente	Biossorção (mg/g)			Referência
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	
<i>Ecklonia maxima</i>	235			(FENG; ALDRICH, 2004)
<i>Oedogonium species</i>	145			(GUPTA; RASTOGI, 2008a)
<i>Nostoc species</i>	93,5			(GUPTA; RASTOGI, 2008a)
<i>Bacillus</i>	467	85,3		(AHLUWALIA; GOYAL, 2007)
<i>Ulva onoi</i>	-	61,9		(SUZUKI; KAMETANI; MARUYAMA, 2005)
<i>Ulva onoi</i>	-	90,7		(SUZUKI; KAMETANI; MARUYAMA, 2005)
<i>Sargassum sp.</i>			71,6	(CHEN; YANG, 2005)
<i>Spirodela polyrhiza (L.) Schleiden</i>	137			(MEITEI; PRASAD, 2013)
<i>Azolla filiculoides</i>	264-297			(RAKSHAE; KHOSRAVI; GANJI, 2006)
<i>Azolla filiculoides</i>		111-132		(RAKSHAE; KHOSRAVI; GANJI, 2006)
<i>Pelvetia canaliculata</i>	248,4	140		(HACKBARTH et al., 2015)

Bhainsa e D'souza (2008) investigaram a remoção de íons de cobre, usando biomassa *Rhizopus oryzae* bruta e tratada com NaOH em um reator descontínuo. As capacidades máximas de biossorção da biomassa bruta e tratada foram 19,4 e 43,7 mg/g, respectivamente.

Na Tabela 13 são apresentados alguns dados de remoção de alguns metais utilizando biomassas de fungos e bactérias.

Tabela 13 – Exemplos do uso de biomassas de bactérias e fungos utilizados na remoção de metais pesados de efluentes aquosos.

Adsorvente	Adsorção (mg/g)			Referências
	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺	
<i>Gloeocapsa gelatinosa</i>	256,4	-	-	(RAUNGSOMBOON et al., 2006)
<i>Spirulina sp.</i>	-	99,5	-	(CHOJNACKA; CHOJNACKI; GÓRECKA, 2005))
<i>Penicillium oxalicum</i> var. <i>Armeniaca</i>	47,4	-	-	(SVECOVA et al., 2006)
<i>Alternaria sp</i>	-	8,50	11,32	(COSTA; TAVARES, 2017)
<i>Penicillium sp.</i>	-	16,79	13,06	(COSTA; TAVARES, 2017)
<i>S. equisimilis</i>	-	20,37	55,65	(COSTA; TAVARES, 2017)
<i>Streptomyces rimosus</i>	135,0	-	-	(SELATNIA et al., 2004)
<i>Spirulina platensis</i>	-	73,6	69,0	(ÇELEKLI; BOZKURT, 2011)
<i>Chlorella minutissima</i>	9,7	11,1	-	(ROY; GREENLAW; SHANE, 1993)
<i>Penicillium chrysogenum</i>	116,0	-	-	(NIU et al., 1993)
Bactéria lodo ativado	-	-	37,0	(AKSU et al., 2008)

Como pode ser observado, em virtude da ampla variedade de biomassas existentes, com elevada afinidade para os íons metálicos, a bioadsorção constitui uma tecnologia viável para o controle da poluição aquática. Muitas dessas biomassas são resíduos de processos industriais e apresentam alta disponibilidade, como é o caso das plantas usadas para extração de óleos essenciais. Além disso, o uso dos resíduos dessas plantas proporciona um destino adequado a um rejeito que seria descartado sem tratamento no meio ambiente.

4.12 PLANTAS PARA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

Os óleos essenciais são comumente extraídos de culturas aromáticas através da destilação a vapor. Neste método, a biomassa é carregada em um tanque de destilação e o vapor gerado em uma caldeira ou no próprio tanque entra em contato com a planta (RAO et al., 2005).

Esse vapor se encontra em uma temperatura de aproximadamente 100 °C, que provoca o rompimento das células odoríferas da planta aromática, pelo aumento da pressão interna das células devido à vaporização parcial do óleo em seu interior. O óleo, em contato com o vapor, é arrastado para a parte superior do vaso extrator até o condensador. Do bocal de saída do condensador, água e óleo essencial são conduzidos por gravidade ao vaso de decantação/separação, onde ocorre a separação em duas fases líquidas (CASSEL; VARGAS, 2008; CASSEL *et al*, 2009 apud (OLIVEIRA, 2015)).

O grupo das plantas aromáticas que produzem óleos essenciais abrange uma longa lista de espécies distribuídas em inúmeras famílias botânicas. A família que apresenta o maior número de espécies aromáticas é a família *Lamiaceae*, seguindo-se de outras menos representativas como as famílias *Myrtaceae*, *Asteraceae*, *Verbenaceae* (CASTRO; RAMOS, 2003).

O gênero *Cymbopogon* (*Poaceae*) possui mais de 100 espécies nos países tropicais, inclusive no Brasil (LORENZI; MATOS, 2002 apud SEIXAS, 2012), dentre as quais, aproximadamente 56 são aromáticas. A algumas delas deve-se dar atenção especial pelo seu grande uso na medicina popular e pelo teor de óleo essencial com as mais diferentes finalidades como o uso terapêutico, cosmético e/ou perfumaria.

As espécies de *Cymbopogon* apresentam uma ampla variação nos atributos morfológicos e composições de óleo essencial. *Cymbopogon flexuosus*, *Cymbopogon nardus var. nardus*, *Cymbopogon citratus*, *Cymbopogon pendulus*, *Cymbopogon winterianus* e *Cymbopogon martinii* são as espécies economicamente importantes do gênero (KAKARAPARTHI *et al.*, 2015).

Todo processo produtivo gera produtos e resíduos. Para que estes resíduos não se tornem rejeitos, é necessário conhecimento sobre as variáveis ambientais envolvidas nas atividades industriais, para tanto é necessário estudar alternativas mais nobres para aplicação ou reúso destes resíduos, para que não impactem o meio ambiente (OLIVEIRA, 2015).

A seguir são descritas as principais características das plantas medicinais utilizadas neste trabalho.

4.12.1 Citronela

A citronela (*Cymbopogon nardus*) é originária da ilha de Java na Indonésia. Ainda é muito comum a confusão entre a citronela e o capim cidreira também conhecido por capim limão ou cidreira (*Cymbopogon citratus*), ambas pertencentes ao mesmo gênero. Embora a aparência seja realmente muito próxima, dá para diferenciá-las pelo aroma; o capim limão apresenta um cheiro que lembra o limão, enquanto o aroma da citronela é uma mistura mais suave que lembra limão e eucalipto (AGNOLIN, 2009).

O óleo do *Cymbopogon nardus* tem sido usado como repelente de insetos em animais há mais de 50 anos (KOUL; WALIA; DHALIWAL, 2008). Além disso, apresenta valores medicinais e pode ser utilizado para dar sabor em alimentos (KAMOGA; KIRABIRA; BYARUHANGA, 2015). Também é utilizado na fabricação de perfumes e cosméticos, e apresenta ação fungicida e bactericida (CASTRO; BARBOSA, 2007)

Para extração do óleo essencial de citronela são usadas técnicas convencionais utilizando-se a extração com solvente orgânico ou extração com água (destilação a vapor); este último é também conhecido como "arraste de vapor" (LUQUE DE CASTRO *et al.*, 1999 apud (AGNOLIN, 2009)). O rendimento de extração do óleo essencial, com base na matéria-prima natural varia de 0,5 a 0,6%.

Os óleos essenciais, geralmente apresentam uma constituição complexa. Em alguns casos, chegam a conter mais de uma centena de componentes (análise cromatográfica), distribuídos em quantidades variáveis.

4.12.2 Cidreira ou capim limão

Dentre as plantas aromáticas cultivadas no Brasil, destaca-se o capim-limão (BIZZO; HOVELL; REZENDE, 2009). Entre as espécies vegetais de capim limão, a mais difundida é a *Cymbopogon citratus*, enquanto a *Cymbopogon flexuosus*, apesar de ser menos cultivada, apresenta maior produção de biomassa e elevado teor de citral (CASTRO; RAMOS, 2003).

Cymbopogon flexuosus é uma importante erva aromática perene, nativa da Índia. É cultivada principalmente para produção de óleo

essencial rico em citrais, utilizados nas indústrias de perfumaria, cosmética e farmacêutica (PANDEY; RAI; ACHARYA, 2003).

Pertence à família *Gramineae*, que compreende aproximadamente 500 gêneros e 8 mil espécies de plantas. A grama de capim limão é perene e cresce a uma altura de 1 metro com numerosas hastes de folhas rígidas, apresenta uma vida útil de aproximadamente 5 anos (MANVITHA; BIDYA, 2014).

Além disso, entre outras qualidades, o óleo de capim limão, demonstrou sua eficácia para tratar uma grande variedade de condições de saúde, como acne, pé de atleta, transpiração excessiva, flatulência, dores musculares, pele oleosa e sarna (SCHANEBERG; KHAN, 2002). Utilizado como remédio popular para tosse, elefantíase, gripe, gengivite, dor de cabeça, lepra, malária, oftalmologia, pneumonia e distúrbios vasculares (MANVITHA; BIDYA, 2014).

Estudos de bioatividade mostraram que vários componentes no óleo essencial possuem atividade antimicrobiana, antifúngica, antibacteriana e repelente de mosquito (SCHANEBERG; KHAN, 2002; WANNISSORN; JARIKASEM, SOONTORNTANASART, 1996). Também apresenta ampla aplicação na indústria de alimentos (MANVITHA; BIDYA, 2014). O óleo de *C. flexuosus* também é eficaz para tratamento de distúrbios relacionados ao estresse (CHAO; YOUNG; OBERG, 2011).

Os vários constituintes presentes no óleo de variedades de gramináceas de *C. flexuosus* como geraniol (20,08%), acetato de geraniol (12,20%), α -bisabolol (8,42%) e isointermedeol (24,97%) apresentaram individualmente citotoxicidade contra células cancerígenas (SHARMA et al., 2009; CARNESECCHI et al., 2004).

O cultivo do capim limão é extensamente estudado ao nível mundial, em virtude do seu potencial industrial. No caso das espécies medicinais, a densidade de plantio pode favorecer ou não a produtividade em termos de biomassa e também de princípios ativos (ANDRADE; CASALI, 1999 apud BLANK et al., 2007).

4.12.3 Palmarosa

Cymbopogon martinii comumente conhecida como palmarosa é uma planta medicinal bem conhecida, cultivada na Índia, Brasil, Para-

guai, Madagascar, Guatemala e Indonésia (SINGH et al., 1998; SAHU et al., 2000; SINGH e KUMAR, 2000 apud VERMA et al., 2010). Seu óleo essencial é conhecido por possuir propriedades termogênicas, diuréticas e atividade inseticida (KUMAR; SRIVASTAVA; DUBEY, 2007). Além disso é um efetivo anti helmíntico (PANDEY et al., 2015).

O óleo essencial de palmarosa (*Cymbopogon martinii*) apresenta uma importância industrial (KAKARAPARTHI et al., 2015). A planta é muito importante para as indústrias de cosméticos e perfumaria (SMITHA; RANA, 2015).

A planta inteira da palmarosa contém óleo essencial, contudo a maior quantidade de óleo e geraniol são encontrados nas partes superiores da floração. Geraniol e acetato de geraniol são dois compostos considerados os principais no óleo de palmarosa (AGARWAL, 2008 apud SMITHA; RANA, 2015).

A acumulação de óleo essencial em plantas é regulada pelo desenvolvimento e depende tanto das espécies de plantas como do tecido e das células dos órgãos da planta. Em plantas como *Cymbopogon martinii*, as folhas são a principal fonte de óleo, tornando-se assim comercialmente valiosas. A acumulação está associada a estágios iniciais do desenvolvimento foliar (ANTHONY et al 2005 apud (SIMBUN, 2010))

O óleo essencial de *Cymbopogon martinii* tem propriedades antimicrobianas comprovadas contra células de *Saccharomyces cerevisiae*. Baixas concentrações de óleo (0,1%) inibiram completamente o crescimento de células de *S. cerevisiae* (PRASHARA et al., 2003). Além disso, é fungistático contra fungos filamentosos como: *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum* e *Penicillium funiculosum* (DELESPAUL; BILLERBECK; ROQUES, 2000).

4.12.4 Eucalipto

Eucalyptus spp. se originou na Austrália, no entanto, essa planta apresenta a capacidade de crescer em quase todas as áreas tropicais e subtropicais, sendo cultivada em muitos outros climas ao redor do mundo (SALARI et al., 2006).

As folhas de eucalipto contêm uma grande quantidade de óleos essenciais e eles são estáveis nos tecidos, por isso parece provável que as ceras foliares tenham alguns sistemas de proteção que impedem a degradação oxidativa de óleos não apenas por mecanismos físicos, mas também por fatores químicos. Os óleos essenciais em espécies de euca-

lipto são importantes para indústrias medicinais, e perfumarias (OSAWA; NAMIKI, 1981).

Os óleos essenciais extraídos das folhas de eucalipto contêm compostos com uma gama extremamente ampla de efeitos bioquímicos, bem como odor, sabor e propriedades funcionais. As propriedades antimicrobianas, analgésicas e anti-inflamatórias de *E. globulus* foram relatadas em diferentes partes do mundo (YIMER; MANOHARAN; SAHU, 2014).

As folhas de eucalipto desfrutam de um reconhecimento cada vez maior, não só pela comunidade científica, mas também, e mais notavelmente, pelo público em geral por causa de seus benefícios para a saúde. Suas folhas contêm vários compostos ativos farmacológicas tais como 1,8-cineol, ácido gálico, taninos hidrolisáveis, ácido cinâmico, glicosídeos flavonoides, monoterpênicos, polifenóis e isômeros de ácido maleico. (MAKHLOUF, *et al.*, 2010; REINOSO, *et al.*, 2006; DUH, *et al.*, 2012; PEREIRA, *et al.*, 2014; SADLON; LAMSON, 2010 apud CHINNARASU *et al.*, 2015).

O *Eucalyptus globulus* foi à primeira espécie de eucalipto que se espalhou pelo mundo devido ao seu rápido crescimento e fácil adaptação. Tem sido cultivado principalmente em Portugal, Espanha, Uruguai, Chile, Peru, Equador, Bolívia, Brasil (principalmente no Estado do Rio Grande do Sul), Argentina, Estados Unidos e Etiópia (GOES, 1991 apud CARDOSO, 2002).

Em 2001 a produção de eucalipto no mundo era de aproximadamente 13,3 milhões de hectares, sendo que o Brasil detinha 22,5% (3 milhões de hectares) (SCARPINELLA, 2002). As plantações de eucalipto estão estabelecidas em mais de 20 milhões de hectares a nível mundial (FAO, 2013 apud WHITE *et al.*, 2014). Essas plantações fornecem madeira e são fonte de energia renovável.

As espécies de eucalipto são a principal fonte de fibra para a produção de celulose e papel em vários países: Portugal, Espanha, África do Sul, Japão, Brasil e Chile (DOMINGUES *et al.*, 2011). A celulose de fibra longa é obtida a partir do pinus, sendo mais resistente e utilizada principalmente para embalagens. A celulose de fibra curta é obtida a partir do eucalipto, apresenta menor resistência, alta maciez e boa absorção, sendo utilizadas para fabricação de papéis de imprimir, fins sanitá-

rios e papéis especiais, entre outros itens (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA, 2012).

As áreas de floresta plantadas brasileiras em 2012 cobriam quase 6,7 milhões de hectares e são compostas por 77% de eucalipto e 23% de pinus. Essas plantações florestais aumentaram mais de 100% entre 2003 e 2012. A maior parte dessa expansão está relacionada ao eucalipto, com uma taxa de crescimento anual de cerca de 7% (ABRAF, 2012 apud BERNSTAD SARAIVA et al., 2017).

O setor que mais contribuiu para o aumento da plantação de eucalipto foi à indústria de celulose e papel, cerca de 90% dessa planta apresenta esse destino. Os outros 10% são utilizados principalmente para produção de madeira e energia (ABRAF, 2012 apud BERNSTAD SARAIVA et al., 2017).

Com base nessas informações se pode observar que a folha de eucalipto pode ser considerada um resíduo de alto valor agregado desta cadeia, pois é praticamente descartada e apresenta diversas propriedades no seu óleo essencial. Assim, o estudo da extração de óleos essenciais e reaproveitamento do resíduo da folha de eucalipto ganha uma importância considerável.

4.13 PRINCIPAIS MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE DOS ADSORVENTES

Para melhorar a eficiência dos adsorventes naturais e sintéticos alguns tratamentos podem ser desenvolvidos, e de acordo com o tratamento, vantagens e desvantagens podem ser destacadas. A escolha do tratamento vai depender da finalidade do processo. Um resumo dos principais processos de modificação das superfícies dos adsorventes, apresentando as vantagens e desvantagens, pode ser observado na Tabela 14.

As superfícies podem ser modificadas para desenvolver propriedades físico-químicas desejáveis pela escolha adequada dos procedimentos de ativação. É ainda possível preparar carvões com proporções designadas de micro, meso e macroporos. As técnicas de modificação de carvões ativados podem ser categorizadas em três grupos: modificação de características químicas, físicas e biológicas. Entre estes métodos a modificação pelo uso de compostos químicos tem sido mais frequentemente empregada para aumentar a capacidade de remoção de poluentes (GAUTAM et al., 2014).

O pré-tratamento de resíduos de plantas pode extrair compostos orgânicos e inorgânicos solúveis e aumentar a eficiência de quelação (GABALLAH et al., 1997).

Em biomassas, tratamentos alcalinos apresentam a capacidade de aumentar a adsorção de íons metálicos (ARGUN; DURSUN; KARATAS, 2009; GUPTA; RASTOGI, 2008a e AFKHAMI et al., 2007).

Caso o propósito do estudo seja a remoção de metais pesados, pode-se fazer um tratamento ácido no biossorvente (que aumenta o número de grupamentos ácidos na superfície e melhora a biossorção de metais). Para remoção de metais geralmente se associa um tratamento físico de aquecimento para ativação do adsorvente e ácido para melhorar a eficiência do processo, criando grupos de maior afinidade de ligação e troca iônica (GAUTAM et al., 2014).

Tabela 14 – Vantagem e desvantagens das técnicas de modificação de superfícies.

Modificação	Tratamento	Vantagem	Desvantagem
Características químicas	Ácido	Aumento dos grupos ácidos na superfície aumentando a habilidade de remoção de metais	Pode diminuir a área superficial BET e volume do poro
	Básico	Aumenta a remoção de compostos orgânicos	Pode, em alguns casos, diminuir a remoção de íons metálicos
	Impregnação com materiais	Melhora a capacidade de oxidação catalítica	Pode diminuir a área superficial BET e o volume do poro
Características físicas	Aquecimento	Aumento da área superficial BET e volume do poro	Diminui grupos funcionais de oxigênio superficial
Características biológicas	Bioadsorção	Prolonga a vida de adsorventes por oxidação de orgânicos antes que o material ocupe os sítios de adsorção.	O biofilme formado pode impedir a difusão de espécies de adsorbato

Fonte: (GAUTAM et al., 2014)

Os resíduos de plantas modificados quimicamente variam muito em sua capacidade de adsorver íons de metais pesados da solução. Embora os resíduos de plantas modificados quimicamente possam aumentar a adsorção de íons de metais pesados, o custo dos produtos químicos usados e os métodos de modificação também devem ser levados em consideração para produzir adsorventes "de baixo custo" (WAN NGAH; HANAFIAH, 2008).

Vários fatores, tais como a área de superfície específica dos poros, tamanho e distribuição, volume dos poros e a presença na superfície de grupos funcionais influenciam a capacidade de adsorção dos adsorventes, de modo que eles podem ser adaptados para ter as modificações

e ativação desejada. Normalmente, a capacidade de adsorção aumenta com o aumento da área de superfície específica, devido à disponibilidade de um número de sítios de adsorção, enquanto que o tamanho dos poros e distribuição dos microporos está intimamente relacionado com a composição do adsorvente e do tipo de matéria-prima de biomassa fornecida para sua síntese (GAUTAM et al., 2014).

Diferentes tipos de agentes modificadores podem ser aplicados nos adsorventes, como: soluções de base (hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio, carbonato de sódio) soluções de ácidos orgânicos e inorgânicos (ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido tioglicólico), compostos orgânicos (etilenodiamina, formaldeído, epicloridrina, metanol), agente oxidante (peróxido de hidrogênio), entre outros (WAN NGAH; HANAFIAH, 2008).

À medida que o processo de bioadsorção envolve o sequestro de íons de metais na superfície da célula, a modificação da parede celular pode alterar significativamente a ligação dos íons metálicos. Vários métodos têm sido empregados para a modificação da parede celular de células, a fim de melhorar a capacidade de ligação do metal e da biomassa. Os tratamentos físicos incluem: aquecimento/fervura, congelamento/descongelamento, secagem, liofilização. Os diversos tratamentos químicos utilizados para a modificação de biomateriais incluem lavagem do biomaterial com detergentes, ácidos ou bases. Os pré-tratamentos podem modificar as características/grupos superficiais removendo ou mascarando os grupos e expondo mais sítios de ligação para o metal (GAUTAM et al., 2014).

Uma melhor divisão dos métodos de pré-tratamentos para os adsorventes pode ser observado na Tabela 15. Separando em métodos físicos, químicos, físico-químicos e biológicos. Cada método consiste em proporcionar uma melhoria nas características do adsorvente com a finalidade de aumentar a remoção dos compostos em estudo.

Tabela 15 – Classificação dos métodos de pré-tratamentos para a produção de biossorventes ativados.

Métodos físicos	Métodos químico e físico – químico	Métodos biológicos
Moagem: -Moinho de bolas, moinho de martelo	Explosão: -Vapor, amônia, CO ₂ , SO ₂ , ácido,	Fungos e actinomicetos - peróxido de lignina, peróxido de manganês, lacase
Irradiação: -Ultrassom irradiação, raios gama, micro-ondas, feixe de elétrons	Base -CaO, ZnCl ₂ , NaOH, NH ₃ Ácido - H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ e H ₃ PO ₄ Gás: -ClO ₂ , NO ₂ , SO ₂	
Outros: -Extrusão -Pirólise -Vapor de alta pressão	Agente oxidante: -H ₂ O ₂ , O ₃ , oxidação úmida Solvente de extração de lignina: -Etanol-água, benzeno-água e butanol-água.	

Fonte:(NETHAJI et al., 2010).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 PREPARAÇÃO DOS BIOSORVENTES

As biomassas foram coletadas no interior do estado do Rio Grande do Sul, na cidade de Três Passos, no Polo de Óleos Químicos da UNIJUÍ (Universidade Regional do Noroeste do Rio Grande do Sul).

Selecionaram-se as plantas conhecidas popularmente por cidreira, citronela, palmarosa e folhas de eucalipto, sendo coletadas as folhas brutas e o resíduo obtido após a extração dos óleos essenciais.

As biomassas (resíduos e folhas brutas) foram lavadas com água para remover impurezas (que podem ser desde terra ou poeira que se depositam nas folhas). Posteriormente as biomassas foram secas ao sol durante 3 a 5 dias, ficando totalmente secas (Figura 7 (b)).

A Figura 7 mostra as etapas de preparação dos biossorventes do tipo resíduo no Polo de Óleos Químicos da UNIJUÍ. Na Figura 7 (a) tem-se o reator utilizado para remover os óleos essenciais. No reator é adicionada uma quantidade de água em seu interior, na parte inferior, sobre a água existe um suporte onde é adicionado à planta para extração do óleo. O reator é fechado e na parte de baixo é ligada uma chama que provoca o aquecimento e evaporação da água interna, o processo é mantido por 30 min a partir do momento que a água entra em ebulição. O óleo sai pela parte superior do reator, sendo extraído por “arraste a vapor”, como mostra a Figura 7 (c). Na parte interna do reator fica o resíduo como mostra a Figura 7 (d).

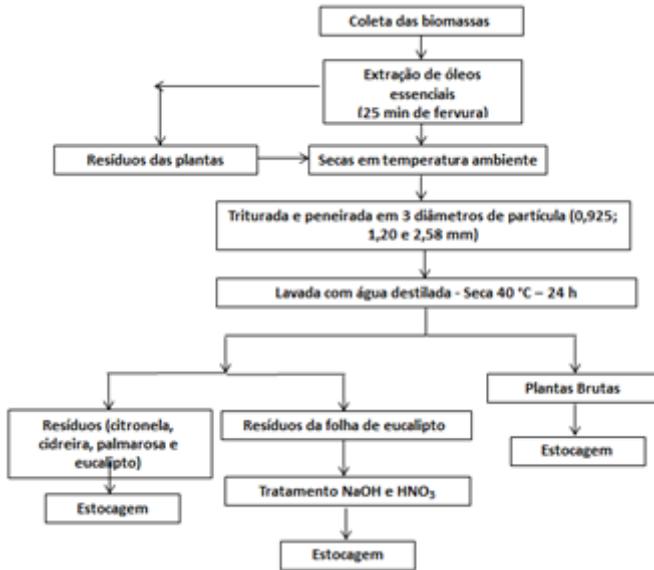
Figura 7 - Etapas da preparação dos biossorventes do tipo resíduo: (a) Reator para extração de óleos essenciais das plantas; (b) Secagem das plantas e dos resíduos após extração dos óleos essenciais; (c) Óleo extraído da planta; (d) Resíduos resultantes do processo de extração de óleos essenciais.



As biomassas foram trituradas em moinho (WILLYE – TE – 648 - TECNAL) e a determinação do tamanho da partícula foi feita pela análise granulométrica através de peneiramento em peneiras da marca BRONZINOX, as quais são mecanicamente agitadas por no mínimo 15 min. O agitador de peneiras utilizado é da marca MINOR ENDECOTTS. A granulometria utilizada foi de 20 – 30 mesh (0,93 mm), 14 - 20 mesh (1,20 m) e 7 - 10 mesh (2,58 mm).

Para o resíduo da folha de eucalipto foram realizados dois tratamentos. Para o tratamento ácido, o material na concentração 5 g/L, foi colocado em contato com solução 0,4 mol/L de HNO_3 por 8 h. No tratamento básico, o material na concentração de 5 g/L, foi colocado em contato com solução de 0,4 mol/L de NaOH por um período 8 h. O material tratado foi lavado com água destilada e seco em estufa a uma temperatura de 40 °C por 24 h. O fluxograma 1, que segue abaixo apresenta em detalhes todo o preparo das biomassas.

Fluxograma 1 – Preparo das biomassas.



5.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES E DO MATERIAL UTILIZADO

As soluções de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} foram preparadas a partir da dissolução dos seus respectivos sais $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de Cádmio Tetra hidratado, Vetec Química Fina), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Nitrato de Chumbo, Vetec Química Fina) e $\text{Ni}^{2+}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de Níquel Hexa hidratado, Vetec Química Fina) em água destilada. O pH de cada solução dos ensaios foi ajustado para o valor desejado, com soluções diluídas de 0,1 mol/L de HNO_3 e NaOH .

Todo o material de vidro e de polietileno usado nas experiências foi limpo de acordo com o seguinte procedimento: enxaguado com água da torneira, mergulhado em HNO_3 a 20% (durante 24 h), enxaguado com água deionizada e seco na estufa (MA – 035 MARCONI) a 40 °C durante 24 h, para evitar contaminações.

Para o preparo das soluções, os valores de pH foram obtidos utilizando um pHmetro (modelo AZ – pH/mv/cond/TDS/Temp.meter 86505). As amostras foram pesadas em balança analítica modelo SHI-

MADZU AW – 220. Foram utilizadas micropipetas volumétricas para o preparo das amostras (EPPENDORF RESEARCH PLUS 0,1, 1 e 5 mL), a calibração foi sempre verificada antes da utilização.

O carvão utilizado para testes de comparação, é de origem vegetal, produzido a partir de casca de coco. Esse carvão ativado é dotado de elevada dureza e densidade, facilitando os processos que necessitam de regenerações sucessivas. O carvão ativado foi desenvolvido para ser utilizado em leitos fixos e móveis, no tratamento e purificação de diversos fluidos.

5.3 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DOS METAIS

A concentração dos íons metálicos foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica (AAS), modelo AA-6300 da Shimadzu. As condições operacionais da AAS utilizadas nas determinações dos diferentes metais analisados estão apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Condições operacionais empregadas nos ensaios de espectrofotometria de absorção atômica.

Metais	Condições operacionais				
	Comprimento de onda	Abertura da fenda	Tipo de chama	Limite de detecção	Sensibilidade
Pb ²⁺	217,0	0,5	A-A	0,2	0,05
Cd ²⁺	228,8	0,5	A-A	0,04	0,04
Ni ²⁺	232,0	0,2	A-A	0,08	0,06

5.4 ESPECTROSCOPIAS FTIR

A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) permite fazer a análise qualitativa dos grupos funcionais presentes na molécula ou substância em análise. Baseia-se na medição da energia absorvida para a vibração de cada uma das ligações químicas presentes no material.

A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente, foi realizada por espectroscopia de infravermelho, utilizando um espectro AGILENT TECHNOLOGIES – Cary 600 Series FTIR Spectrometer. As biomassas foram moídas em moinho (WILLYE – TE – 648 - TECNAL) e secas a 40 °C em estufa (MA – 035 MAR-

CONI) durante 24 h e analisadas sob a forma sólida, utilizando um acessório de ATR (refletância total atenuada), equipado com uma janela de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros de infravermelhos (FTIR) foram obtidos para comprimentos de onda no intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

Foram analisadas todas as folhas brutas de citronela, cidreira, palmarosa e eucalipto e os resíduos das mesmas. Espectros de FTIR também foram obtidos para todos os resíduos saturados com chumbo, cádmio e níquel.

5.5. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DA PARTÍCULA

Através do ensaio de picnometria, foi possível determinar a densidade aparente do resíduo da folha de eucalipto (CÉSAR; PAOLI; ANDRADE, 2004).

A massa específica real e o volume real da biomassa foram determinados no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC) da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando a técnica de picnometria de hélio, onde se utilizou um picnômetro de hélio AccuPyc II 1340 da Micrometrics.

A porosidade foi calculada subtraindo de 1 a razão entre a densidade aparente e a densidade real da amostra.

5.6. TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

A titulação potenciométrica é um meio útil de caracterizar as propriedades ácido/base de um material. Este método sugere o uso de uma base forte como titulante, assim, todos os locais ácidos (incluindo aqueles dentro do adsorvente) podem ser determinados (SHCHERBAN et al., 2017).

Para a titulação potenciométrica do resíduo da folha de eucalipto foi utilizado um sistema de titulação automática (Metrohm, Titrimo 848). Este titulador está equipado com uma célula termostatizada, uma bureta e um módulo agitador magnético (Metrohm, Titrimo 848). A titulação e a aquisição de dados foram feitos pelo próprio titulador.

Para cada titulação, foram adicionadas 1,00 g de biomassa, 20 mL de HCl (0,008983 mol^{-1}), 20 mL de H₂O bidestilada e 0,2982 g de KCl (0,1 mol/L). A titulação foi realizada através da adição gradual de 0,05 mL de solução de KOH (0,1 mol/L) na célula, enquanto a suspen-

são foi agitada. As soluções de base são facilmente contaminadas com CO₂, para diminuir este problema, inicialmente a suspensão foi borbulhada com argônio durante 20 min.

Posteriormente realizaram-se titulações na presença de íons metálicos Ni²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺. Para as mesmas pesou-se uma massa de 0,100 g do resíduo da folha de eucalipto e sob as mesmas condições relatadas previamente o sistema foi titulado, porém com a adição de 3,00 mL da solução do metal em questão (10⁻² mol/L).

5.7. ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar foi realizada para obter a composição química elementar do resíduo da folha de eucalipto. Está foi realizada na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Foi utilizado um Analisador Elementar CE Instruments, modelo EA 1110 CHNS-O.

5.8. SELEÇÃO DA BIOMASSA EFICIENTE PARA REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Para determinar qual a melhor biomassa para remoção de íons metálicos Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, foram realizados testes em tubos do tipo Falcon de 50 mL, contendo 50 mL das soluções de Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, na concentração de 50 mg/L. Para todos os testes foram utilizadas as plantas em seu estado bruto: citronela, cidreira, palmarosa e folhas de eucalipto e os resíduos gerados após a extração dos óleos essenciais das plantas, sob agitação de 100 rpm e temperatura de 25 °C.

Os ensaios iniciais consistiram em avaliar todas as amostras (plantas brutas e resíduos) para biossorção dos metais (Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺) monocomponente. A segunda etapa de testes avaliou exclusivamente os resíduos, e foram avaliados diferentes parâmetros como concentrações de biomassa (1; 2; 4 e 6 g/L), diâmetro de partícula (0,93; 1,20 e 2,58 mm), e pH (2;2,5; 2,8; 3,0;3,5 e 3,8).

A coleta das amostras do meio líquido foi feita utilizando uma seringa, 24 h após o início dos ensaios (cada tubo Falcon corresponde a uma amostra). As amostras foram filtradas em filtros de membranas de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e a concentração de metal residual

no meio líquido (Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}) foi determinada por AAS. Sempre que necessário diluía-se a amostra de forma a obter concentrações na faixa da curva de calibração.

Os teores de carbono (carbono total (CT), carbono orgânico (CO) e carbono inorgânico (CI)) foram determinados usando um analisador de TOC-V_{CPH} SHIMADZU. As amostras foram filtradas em filtros de Nylon (tamanho de poro 0.45 μm). Sempre que necessário diluía-se a amostra, de forma a obter concentrações na faixa da curva de calibração.

A capacidade de biossorção da biomassa por grama de sólido, obtida para os metais chumbo, cádmio e níquel foi calculada usando o balanço de massa para o sistema fechado em batelada, descrito pela Equação 32.

$$q_i = \frac{V}{W} (C_{b0,i} - C_{b,i}) \quad (32)$$

Onde, q_i é a capacidade de biossorção para cada metal (mmol (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+})/g de biossorvente ou mg (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+})/g de biossorvente), $V(\text{L})$ é o volume de solução do reator batelada, $W(\text{g})$ é a massa de biomassa adicionada ao reator, $C_{b0,i}$ (mmol/L ou mg/L) e $C_{b,i}$ (mmol/L ou mg/L) são as concentrações inicial e final dos metais em solução, respectivamente.

5.9 CINÉTICAS MONOCOMPONENTE EM BATELADA

Os ensaios cinéticos monocomponente foram realizados em tubos do tipo Falcon de 50 mL, contendo 50 mL de solução de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , sob agitação de 100 rpm, concentração de 1 g/L do resíduo da folha de eucalipto, diâmetro de partícula de 2,58 mm e temperatura de 25 °C.

Nos experimentos cinéticos foram avaliados: concentração de cada metal (50; 25 e 10 mg/L), pH (2,0 e 3,8), tratamento da biomassa (0,4 mol/L HNO_3 e 0,4 mol/L NaOH) e cinéticas comparativas com carvão ativado de casca de coco.

No início dos experimentos, o pH foi ajustado para o valor desejado (2,0 e 3,8), e durante a experiência não foi realizado qualquer ajuste do pH. O pH final dos experimentos foi registrado. A coleta das amostras do meio líquido e a análise dos metais foram realizadas como

descrito no item 5.8, exceto quanto a coleta, que foi realizada em tempos pré-definidos.

5.10 CINÉTICA MULTICOMPONENTE EM BATELADA

Os ensaios cinéticos multicomponentes foram realizados em tubos do tipo Falcon de 50 mL, contendo 50 ml de solução de Cd^{2+} (0,24 mmol/L – 27,20 mg/L), Pb^{2+} (0,24 mmol/L – 50 mg/L) e Ni^{2+} (0,24 mmol/L – 14,11 mg/L). A concentração de biomassa (resíduo da folha de eucalipto) utilizada foi de 1 g/L, diâmetro de partícula de 2,58 mm, pH de 3,8, agitação de 100 rpm e temperatura de 25 °C. As cinéticas foram realizadas para o resíduo da folha de eucalipto, sem tratamento e com tratamento básico (0,4 mol/L NaOH). A coleta das amostras do meio líquido e a análise dos metais foram realizadas como descrito no item 5.8.

5.11 ISOTERMAS DE BIORSORÇÃO MONOCOMPONENTE EM BATELADA

As isotermas de bioSORÇÃO monocomponente utilizando o resíduo da folha de eucalipto foram realizadas em tubos do tipo Falcon de 50 mL, contendo 50 mL de solução de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} (nas concentrações de 10 mg/L – 100 mg/L). Avaliaram-se as seguintes condições: diferentes diâmetros de partículas (0,93; 1,20 e 2,58 mm) para as amostras sem tratamento e 2,58 mm para as amostras com tratamento básico (0,4 mol/L de NaOH) para todos os metais. A concentração de biomassa (resíduo da folha de eucalipto) foi de 1 g/L, agitação de 100 rpm e temperatura de 25 °C.

No início dos experimentos, o pH foi ajustado para o valor desejado (~ 3,8), e durante a experiência não foi realizado qualquer ajuste do pH. O pH final dos experimentos foi registrado após o sistema atingir o equilíbrio. A coleta das amostras do meio líquido e a análise dos metais foram realizadas como descrito no item 5.8.

5.12 ISOTERMAS DE BIORSORÇÃO MULTICOMPONENTE EM BATELADA

As isothermas de bioadsorção multicomponente de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} utilizando como bioadsorvente o resíduo da folha de eucalipto, foram estudadas em pH 3,8 sob constante agitação (100 rpm) e temperatura de 25 °C. Os experimentos foram realizados em duplicata com concentrações dos metais nos seguintes intervalos: Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} (0 – 0,48 mmol/L). 1 g/L de biomassa foram adicionadas a 50 mL de solução multicomponente. Foram realizadas isothermas com as amostras sem tratamento e com tratamento básico (0,4 mol/L NaOH). A coleta das amostras do meio líquido e a análise dos metais foram realizadas como descrito no item 5.8.

5.13 AVALIAÇÃO DE DIFERENTES SOLVENTES PARA DESSORÇÃO E REÚSO DOS ÍONS METÁLICOS

5.13.1 Dessorção dos íons metálicos

Os ensaios de saturação do bioadsorvente através de uma solução multicomponente dos íons metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} na concentração de 0,2413 mmol/L de cada metal, para posterior dessorção, foram realizados em tubos do tipo Falcon de 50 mL, utilizando 0,05 g de resíduo de folhas de eucalipto (diâmetro de partícula de 2,58 mm), sob temperatura de 25 °C e agitação constante de 100 rotações por minuto. O pH foi ajustado para 3,8 no início dos ensaios. Finalizado o experimento, a massa de bioadsorvente foi recolhida por filtração, lavada com água destilada para remoção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} residual presente na superfície do bioadsorvente e colocada por 24 h em estufa a 40 °C. A fase líquida foi analisada por AAS.

Após o tempo de secagem, a massa de adsorvente saturada foi colocada em contato com 50 mL das seguintes soluções dessorventes: HNO_3 , HCl , H_3PO_4 em concentração de 0,1 mol/L e água. Os ensaios foram realizados sob temperatura de 25 °C e agitação de 100 rpm. A coleta das amostras do meio líquido foi feita utilizando uma seringa (cada tubo Falcon correspondeu a uma amostra). As amostras foram filtradas em filtros de membranas de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e a concentração de metal residual no meio líquido foi determinada por AAS.

A porcentagem dessorvida calculada a partir da quantidade de íons metálicos sobre o adsorvente, e a concentração final de íons, após a dessorção, foi determinada conforme a Equação 33.

$$\% \text{ Dessorvida} = \frac{\text{Quantidade Dessorvida do íon}}{\text{Quantidade Adsorvida do íon}} \times 100 \quad (33)$$

5.13.2 Ensaio de reuso do adsorvente

Os ensaios de reuso foram realizados em duplicata, conforme metodologia de saturação e dessorção descritas nos itens (5.13.1). Após cada ensaio de saturação e dessorção, a massa de biossorvente foi lavada com água destilada e seca em estufa a 40 °C, finalizando um ciclo de uso. A massa de biossorvente foi submetida a três ciclos. Os testes de reuso foram realizados com o resíduo da folha de eucalipto na concentração de 1 g/L de biomassa (diâmetro de partícula de 2,58 mm), 100 rotações por minuto, pH 3,8, utilizando como eluente o HNO₃ 0,1 mol/L.

5.14 ENSAIOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

A biossorção dos íons metálicos Cd²⁺, Pb²⁺ e Ni²⁺ foi estudada em uma coluna de vidro, de 2,5 cm de diâmetro interno e 35 cm de altura em regime contínuo.

Na entrada e na saída da coluna existem filtros que impedem a saída do biossorvente pela parte inferior e superior da coluna. A solução de íon metálico foi alimentada à coluna com uma bomba peristáltica, passando por uma zona inferior da tubagem em forma de “U” invertido, onde está localizada uma válvula de três vias para permitir a saída de ar dos tubos antes do início da experiência, seguindo depois para a coluna que contém o biossorvente. À saída da coluna existe outra válvula de três vias que permite recolher o líquido para amostragem. O amostrador (Gilson FC 204 Fraction Collector) permite obter amostras em intervalos de tempo pré-definidos e possui uma válvula de duas vias que permite fazer a derivação da solução para um frasco de coleta de resíduos durante o tempo em que não é necessário retirar amostras.

Para os ensaios em leito fixo utilizou-se uma concentração dos metais monocomponente e multicomponente de 0,1 mmol/L para cada metal (\cong 21 mg/L Pb²⁺, \cong 11 mg/L Cd²⁺ e \cong 6 mg/L Ni²⁺). A biomassa

utilizada foi o resíduo da folha de eucalipto com diâmetro de partícula de 2,58 mm. O pH da solução de alimentação foi de 3,8 e a vazão aplicada foi de 10 mL/min.

5.14.1 Saturação

Encheu-se a coluna com água destilada e procedeu-se à cuidadosa introdução do biossorvente. Para remover os compostos lixiviáveis e estabilizar o pH, antes do início da experiência, foi bombeada água destilada durante 24 h a uma vazão de 10 mL/min. Após esta fase inicial, a água destilada no tubo de entrada da coluna era substituída pela solução de íon metálico e iniciava-se a experiência. Colheram-se amostras do efluente da coluna em intervalos de tempo pré-definidos e mediram-se as concentrações dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}) por AAS. O pH também foi registrado ao longo de todo o experimento.

5.14.2 Eluição

O biossorvente, depois de saturado foi regenerado por eluição com 0,1 mol/L de HNO_3 ($\text{pH} \cong 1$). Colheram-se amostras à saída da coluna em intervalos de tempo pré-definidos e mediu-se a concentração de íon metálico por AAS. Após a regeneração do biossorvente procedeu-se à passagem de água destilada de forma a estabilizar o pH no valor pretendido.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ESPECTROSCOPIAS DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR.

A análise por espectroscopia de infravermelho é útil no estudo do mecanismo de bioissorção porque permite identificar os diferentes grupos químicos presentes nos bioissorventes (VILAR, 2006).

Numerosos grupos químicos têm sido propostos por serem responsáveis pela bioissorção de metais, sua importância para o sequestro do metal depende de fatores como: quantidade de sítios no material bioissorvente, acessibilidade dos sítios, estado químico do sítio (disponibilidade) e afinidade entre o sítio e o metal (força de ligação) (WASE J., FORSTER, 2003). Entre esses grupos pode-se destacar: hidroxila (-OH), carbonila (-C=O), ácidos carboxílicos (-COOH), aminas (-NH₂), amidas (NH₂-C=O), iminas (-NH), sulfidrilas (-SH), sulfonatos (três ligações -S=O) e fosfonatos (OH-P=O, duas ligações P-OH e uma P=O) CRIST *et al.*, 1981 apud (HACKBARTH, 2014b).

A Tabela 17 mostra algumas frequências comumente observadas para bioissorventes por espectros FTIR e seus respectivos grupos reativos.

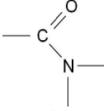
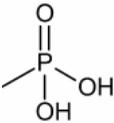
Tabela 17 - Frequências de estiramento comumente observadas em espectros de FTIR.

Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Banda	Grupo	Referência
3200 – 3500	O-H	Hidroxila	(HAN et al., 2008)
3000 – 2800	C-H	Metila	(HAN et al., 2008)
1740	C=O	Carboxila	(FIGUEIRA; VOLESKY; MATHIEU, 1999)
1650	C=O	Carboxila	(CHEN; YANG, 2005)
1420	C=O	Carboxila	(CHEN; YANG, 2005)
1240 – 1260	S=O	Éster Sulfato	(PEREIRA et al., 2009)
1160	-SO ₃	Sulfonato	(MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2007)
1125	C-O	Éter	(SHENG et al., 2004)
1033	C-O	Álcool	(MURPHY; HUGHES; MCLOUGHLIN, 2007)
3200-3500 (-NH); 1500 – 1650 (C-N e N-H)	- NH ₂ , - R ₂ NH	Amida	(HE; CHEN, 2014)
1400 – 1650	- CO-OM	Íons Carboxilatos	(HE; CHEN, 2014)
400-700	-NO-	Grupo Nitro	(HE; CHEN, 2014)
2800-3000	-CH ₃ , -CH ₂ -	Grupo Metil, Metileno	(HE; CHEN, 2014)
1000-1200 (C-O)	-R ₃ C-OH	Grupo Alcoólico	(HE; CHEN, 2014)
1000-1400; 1000-1300 (-SO ₃)	-SO-	Grupos Sulfúricos	(HE; CHEN, 2014)
1000-1400	-PO-	Grupos fosfóricos	(HE; CHEN, 2014)

Verificou-se que os biossorventes são ricos em ligantes orgânicos ou grupos funcionais, os quais desempenham um papel dominante na remoção de vários metais pesados (HE; CHEN, 2014).

A Tabela 18 apresenta os principais grupos que podem se ligar a metais pesados em biossorventes, destacando a fórmula estrutural dos grupos, o pKa, o átomo ligante e a fórmula de ocorrência desses grupos em biomoléculas na natureza.

Tabela 18 – Resumo dos principais ligantes de metais pesados encontrados em biossorventes naturais.

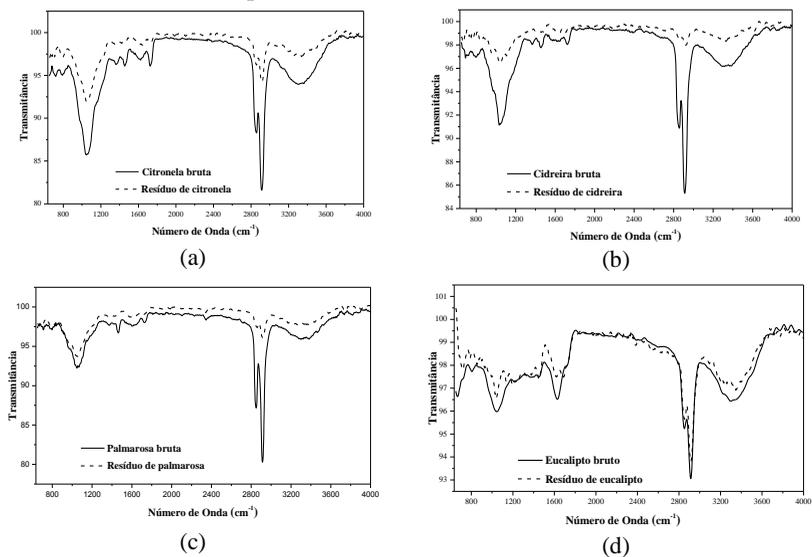
Grupo de ligação	Estrutura	pKa	Átomo ligante	Ocorrência em biomoléculas
Hidroxil	-OH	9,5 – 13,0	O	Polissacarídeos, ácido urônico, aminoácidos.
Carboxil (cetonas)	C=O	-	O	Ligações peptídicas
Carboxil	-COOH	1,7 – 4,7	O	Ácido urônico e aminoácidos
Tiol	-SH	8,3 – 10,8	S	Aminoácidos
Sulfonato	-SO ₃	1,3	O	Sulfatos
Tio éter	-S	-	S	Aminoácidos
Amina	-NH ₂	8,0 – 11,0	N	Aminoácidos, quitosana.
Amina secundária	-NH	13,0	N	Quitina, aminoácidos, peptidoglicano.
Amida		-	N	Aminoácidos
Imina	=N	11,6 – 2,6	N	Aminoácidos
Imidazol		6,0	N	Aminoácidos
Fosfonato		0,9 – 2,1 6,1 – 6,8	O	Fosfolipídios

Fonte: (VOLESKY, 2007)

A disponibilidade dos grupos responsáveis pela biossorção está intimamente ligado ao pH. Desta forma, o pH ótimo para a remoção de metais se relaciona diretamente com o pKa desses grupos funcionais (FREITAS, 2007).

Na Figura 8 são apresentados os espectros de FTIR para as amostras brutas e seus respectivos resíduos (obtidos após extração dos óleos essenciais). É possível observar a heterogeneidade dos materiais (folhas e resíduos), que é evidenciada pela presença de diferentes picos de transmitância, indicando uma natureza complexa das biomassas.

Figura 8- Espectro de FTIR para as matérias primas. (a) folha e resíduo de citronela; (b) folha e resíduo de cidreira; (c) folha e resíduo de palmarosa; (d) folha e resíduo de eucalipto.



Pela análise da Figura 8 (a) ocorreu uma diferença entre as transmitâncias comparando as duas matérias primas. Uma diminuição dos picos localizados na faixa de 3000 a 4000 cm^{-1} no espectro para o resíduo de citronela foi observada, podendo corresponder principalmente aos grupos hidroxila, metila e amidas. Já para os grupos na faixa de 1000 a 2000 cm^{-1} , provavelmente, correspondendo ao grupo carboxila, também se observou uma diminuição nos picos.

Os espectros de FTIR obtidos nas Figuras 8 (b) e (c) mostram que para as amostras de resíduos de cidreira e palmarosa, o mesmo fenômeno descrito para o resíduo de citronela foi observado; no entanto verificou-se com mais intensidade a diminuição dos picos nas faixas de 3000 a 4000 cm^{-1} e de 1000 a 2000 cm^{-1} . Estes resultados sugerem que o processo de extração de óleos realizado sobre essas plantas, levam a uma possível diminuição dos grupos funcionais presentes na superfície dos resíduos. Contudo, as análises de FTIR são qualitativas e tem como objetivo apenas a identificação de todos os possíveis grupos funcionais presentes, com atribuição de modos vibracionais para as posições das bandas, sendo estes grupos responsáveis pela bio sorção dos metais.

Mesmo após o tratamento térmico utilizado para remoção dos óleos essenciais, observaram-se os picos dos grupos funcionais presentes originalmente nas folhas, porém com menor intensidade; sendo que a capacidade de bio sorção desses materiais está diretamente relacionada com a presença destes grupos.

Para o eucalipto, Figura 8 (d), houve pouca diferença nos espectros observados entre a amostra bruta e o resíduo após extração do óleo. Os picos de transmitância foram muito semelhantes, indicando que houve pouca modificação dos grupos funcionais presentes na matéria prima antes e depois a extração dos óleos essenciais, apresentando praticamente o mesmo espectro. Nesse sentido, pode-se dizer que os principais grupos responsáveis pela bio sorção de metais permaneceram ativos no resíduo de eucalipto, indicando esse bio sorvente como potencial para estudos de bio sorção.

Percebe-se de forma geral, que tanto nas folhas das plantas brutas, quanto nos resíduos resultantes da extração de óleos essenciais, a presença de alguns grupos funcionais na região próxima de 1000 cm^{-1} , onde os principais grupos possíveis são: carboxilas, sulfúricos, alcoóli-

cos e fosfóricos. Na região próxima a 3000 cm^{-1} , os principais grupos funcionais podem ser: hidroxilas, aminas e metil.

Os espectros mostraram uma banda próximo a 1532 cm^{-1} que pode estar associada ao estiramento de grupos N-H presentes nas amidas (COSTA et al., 2010). Este comportamento foi observado principalmente no eucalipto, folha bruta e resíduo, e na citronela bruta.

Os picos em 1360 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} correspondem aos estiramentos do grupo $-\text{SO}_3$ assimétricos e simétricos, respectivamente (COSTA et al., 2010). De acordo com Yun et al. (2001), o grupo fosfato apresenta picos de absorção por volta de 1150 cm^{-1} , referente ao estiramento P=O. Picos nessa faixa foram observados em todas as amostras.

Mishra, Balomajumder e Agarwal (2010) analisando a folha de eucalipto, observaram os principais grupos funcionais presentes: $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (-O-H e -N-H), $2900\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-H simétrico ou assimétrico de ácidos alifáticos), $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (presença de -C-C anéis aromáticos), $1550\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ (alongamento C-H, banda -C - C), $1200\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ (alongamento C-O, -C-H aromáticos, óxidos diversos) e outras transmitâncias fracas (-S-O e vibrações simétricas).

Da mesma forma que Mishra, Balomajumder e Agarwal (2010) os autores Guzmán et al. (2014) avaliando folhas de *E. camaldulensis* e *E. globulus* encontraram nos espectros, picos em 2916 e 2917 cm^{-1} e em 2849 cm^{-1} , bem como bandas menores a 1462 e 1463 cm^{-1} e a 719 cm^{-1} (vibrações CH_2). Outros picos observados foram 1713 e 1719 cm^{-1} e 1686 e 1687 cm^{-1} (C = O, vibração de estiramento das ligações carbonila).

Os autores Wang et al. (2014) analisando espectros de FTIR do resíduo da folha de eucalipto, também identificaram bandas em 2932 cm^{-1} correspondentes à vibração C-H e CH_2 de hidrocarbonetos alifáticos e em 1720 cm^{-1} correspondendo a grupos carbonila. Além disso, foram identificados outros picos em 3379 cm^{-1} e 3422 cm^{-1} sendo atribuído ao grupo O-H, 1611 cm^{-1} devido a vibração de alongamento do anel aromático C = C, 1048 cm^{-1} para vibração de estiramento C-N de aminas alifáticas e 1361 cm^{-1} para vibração de alongamento C-N para aminas aromáticas.

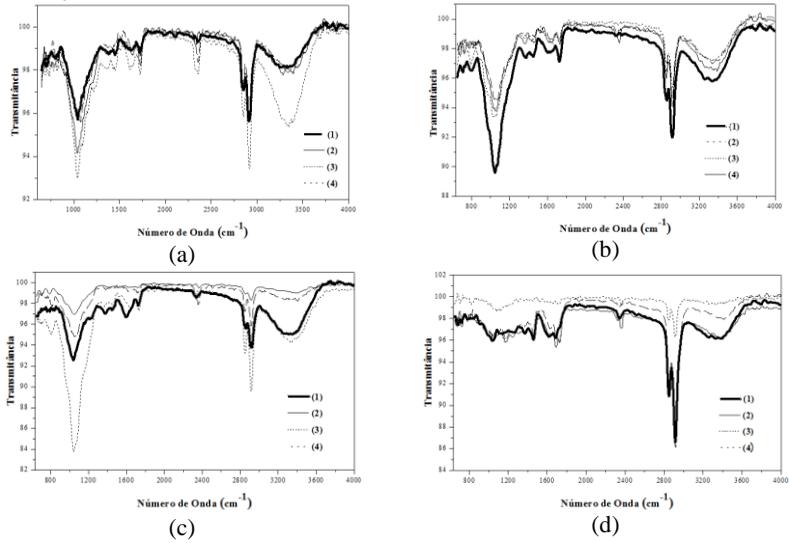
Segundo Zhuang et al. (2015), que estudou o resíduo da folha de eucalipto, os espectros de FTIR exibiram picos característicos em 1608 e 1448 cm^{-1} , correspondentes às vibrações C=C de alongamento do anel aromático de compostos fenólicos. De acordo com os autores, o pico a 1724 cm^{-1} pode ser atribuído a vibrações de alongamento C=O,

de cetonas ou aldeídos. Um pico mais largo em 1352 cm^{-1} pode ser imposto ao estiramento simétrico em COO^- em ácidos carboxílicos. Picos na região de $900\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ pertencem a flexões fora do plano aromático atribuído a ligações C-H.

Igualmente ao observado nos trabalhos Zhuang et al. (2015), Wang et al. (2014), Guzmán et al. (2014) Mishra, Balomajumder e Agarwal (2010), no presente trabalho de acordo com a Figura 8 (d) também foram detectados para o resíduo da folha de eucalipto os estiramentos nas faixas 1440 cm^{-1} , 1232 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} e 1724 cm^{-1} , 3000 cm^{-1} que podem indicar a presença de diferentes grupos funcionais como demonstrado pelos autores, indicando a natureza complexa dessa biomassa.

Na Figura 9 são apresentados os espectros de FTIR das amostras dos resíduos (citronela, cidreira, palmarosa e eucalipto) brutas e saturadas com os metais chumbo, cádmio e níquel.

Figura 9 – Espectro de FTIR para as diferentes formas dos resíduos: (a) cidreira; (b) citronela; (c) palmarosa; (d) eucalipto. (1) resíduo bruto; Res (2) resíduo após biossorção de Pb^{2+} ; (3) resíduo após biossorção de Cd^{2+} ; (4) resíduo após biossorção de Ni^{2+} .



Para as amostras resíduo de citronela, cidreira e palmarosa com Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} bioissorvido, se verificou uma diminuição dos picos em toda a faixa analisada. Na região do espectro de 3200 a 3600 cm^{-1} .

Para o resíduo de eucalipto observa-se uma diminuição na intensidade dos picos para a amostra após bioissorção de Ni^{2+} , principalmente na região de 2800 – 3000 cm^{-1} . Na faixa de 3200 – 3600 cm^{-1} ocorreram diminuição na intensidade dos picos após bioissorção de Cd^{2+} e Ni^{2+} .

Apesar de tudo, para esses bioissorventes as características dos espectros apresentam semelhanças. Porém observam-se deslocamentos, achatamento de picos, diferenças na intensidade, principalmente nas regiões entre: 1000 a 1200 cm^{-1} , que podem corresponder a grupos sulfúricos, fosfóricos, alcoólicos e nas regiões entre: 3000 a 3200 cm^{-1} , para grupos hidroxila, metila e amida.

Segundo Mishra, Balomajumder e Agarwal (2010), grupos funcionais como amina, amida, carboxila, carbonila, hidroxila e grupos metila, estavam presentes na superfície da biomassa de folhas de eucalipto, sendo esses grupos extremamente importantes para ligações de íons metálicos.

Cabe destacar que as análises de FTIR fornecem apenas uma análise qualitativa dos grupos funcionais que podem estar presentes na superfície do bioissorvente, sendo que a intensidade dos picos não indica a quantidade, mas indica a existência ou não de determinados grupos.

6.2 SELEÇÃO DA BIOMASSA EFICIENTE PARA REMOÇÃO DE Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}

A capacidade de bioissorção foi avaliada utilizando as diferentes amostras de biomassas: folhas brutas de citronela, cidreira, palmarosa e eucalipto e seus respectivos resíduos após a extração de óleos. Foram realizadas análises de carbono total para os resíduos líquidos após 24 h de contato. As análises foram realizadas para diferentes concentrações de biomassa (1 g/L e 4 g/L), com concentração de chumbo, cádmio e níquel de 50 mg/L, diâmetro de partícula de 2,58 mm, agitação de 100 rpm e pH inicial de 3,8.

As Tabelas 19, 20 e 21 apresentam os valores de carbono total, pH final da solução e a capacidade de bioissorção (mg/g) das amostras

após o período de 24 h de contato com solução de chumbo, cádmio e níquel, respectivamente.

A quantidade de contaminante adsorvido no equilíbrio, q_i , em cada sistema, foi calculada pela Equação 32 através de um balanço de massa ao sistema fechado, considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

Tabela 19 – Valores de carbono total, capacidades de biossorção e pH final, obtidos para amostras líquidas após 24 h de contato das biomassas com uma solução de chumbo.

Condições experimentais	Biomassas	CT (mg/L)	Capacidade biossorção (mg/g)	pH final
50 mg/L Pb ²⁺ 4 g/L de biomassa pH _i ≈ 3,8	Citronela bruta	172,8 ± 1,7	8,3 ± 0,7	4,59
	Cidreira bruta	161,7 ± 4,0	2,3 ± 0,3	4,57
	Palmarosa bruta	138,7 ± 4,5	2,6 ± 0,3	4,30
	Folha eucalipto bruta	174,8 ± 3,5	8,3 ± 0,5	3,95
	Resíduo de citronela	147,7 ± 7,7	8,3 ± 0,7	4,69
	Resíduo de cidreira	170,2 ± 5,5	2,2 ± 0,1	4,54
	Resíduo de palmarosa	156,6 ± 4,2	2,5 ± 0,3	4,15
	Resíduo de folha eucalipto	258,6 ± 3,5	8,3 ± 1,0	4,05
50 mg/L Pb ²⁺ 1 g/L de biomassa pH _i ≈ 3,8	Citronela bruta	42,3 ± 2,3	33,0 ± 1,0	4,38
	Cidreira bruta	21,9 ± 1,8	9,9 ± 0,8	4,13
	Palmarosa bruta	28,1 ± 3,1	10,2 ± 0,6	4,22
	Folha eucalipto bruta	38,0 ± 2,2	32,6 ± 1,1	3,88
	Resíduo de citronela	53,5 ± 3,5	32,8 ± 1,0	4,17
	Resíduo de cidreira	39,5 ± 0,9	9,8 ± 0,5	4,09
	Resíduo de palmarosa	34,7 ± 2,8	10,1 ± 0,3	4,11
	Resíduo de folha eucalipto	46,7 ± 2,8	32,8 ± 1,2	4,01

Tabela 20 – Valores de carbono total, capacidades de biossorção e pH final, obtidos para amostras líquidas após 24 h de contato das biomassas com uma solução de cádmio.

Condições experimentais	Biomassas	CT (mg/L)	Biossorção (mg/g)	pH final
50 mg/L Cd ²⁺ 4 g/L de biomassa pHi ≈ 3,8	Citronela bruta	172,1 ± 2,5	2,3 ± 0,2	4,55
	Cidreira bruta	154,2 ± 3,3	0,49 ± 0,01	4,60
	Palmarosa bruta	132,8 ± 3,3	0,60 ± 0,02	4,45
	Folha eucalipto bruta	179,1 ± 5,9	2,45 ± 0,08	3,97
	Resíduo de citronela	200,1 ± 6,9	2,22 ± 0,07	4,65
	Resíduo de cidreira	172,2 ± 2,2	0,55 ± 0,08	4,62
	Resíduo de palmarosa	165,6 ± 3,1	0,53 ± 0,04	4,11
	Resíduo de folha eucalipto	260,1 ± 3,4	2,49 ± 0,08	4,01
	50 mg/L Cd ²⁺ 1 g/L de biomassa pHi ≈ 3,8	Citronela bruta	40,7 ± 2,9	9,1 ± 0,1
Cidreira bruta		20,3 ± 2,2	2,0 ± 0,1	4,10
Palmarosa bruta		29,1 ± 3,6	2,4 ± 0,1	4,17
Folha eucalipto bruta		37,7 ± 2,7	9,9 ± 0,2	3,95
Resíduo de citronela		54,9 ± 4,1	8,9 ± 0,3	4,06
Resíduo de cidreira		39,8 ± 3,1	2,1 ± 0,3	4,10
Resíduo de palmarosa		30,9 ± 2,9	2,2 ± 0,2	4,12
Resíduo de folha eucalipto		46,6 ± 2,4	9,9 ± 0,4	3,95

Tabela 21 – Valores de carbono total , capacidades de biossorção e pH final, obtidos para amostras líquidas após 24 h de contato das biomassas com uma solução de níquel.

Condições experimentais	Biomassas	CT (mg/L)	Capacidade biossorção (mg/g)	pH final
50 mg/L Ni ²⁺ 4 g/L de biomassa pHi ≈ 3,8	Citronela bruta	170,8 ± 3,3	0,98 ± 0,02	4,52
	Cidreira bruta	159,1 ± 6,5	0,24 ± 0,02	4,49
	Palmarosa bruta	132,5 ± 3,8	0,28 ± 0,01	4,26
	Folha eucalipto bruta	179,9 ± 7,7	0,99 ± 0,03	4,03
	Resíduo de citronela	197,7 ± 6,3	0,82 ± 0,01	4,53
	Resíduo de cidreira	166,5 ± 3,4	0,27 ± 0,02	4,44
	Resíduo de palmarosa	162,2 ± 3,6	0,21 ± 0,02	4,17
	Resíduo de folha eucalipto	259,8 ± 4,6	0,99 ± 0,03	4,07
	50 mg/L Ni ²⁺ 1 g/L de biomassa pHi ≈ 3,8	Citronela bruta	41,8 ± 2,7	3,8 ± 0,1
Cidreira bruta		21,8 ± 1,8	1,11 ± 0,03	4,15
Palmarosa bruta		28,8 ± 3,3	1,18 ± 0,08	4,09
Folha eucalipto bruta		37,8 ± 2,6	4,1 ± 0,3	3,97
Resíduo de citronela		54,1 ± 3,7	3,5 ± 0,3	4,10
Resíduo de cidreira		38,8 ± 2,4	1,01 ± 0,06	4,08
Resíduo de palmarosa		33,1 ± 3,0	1,02 ± 0,02	4,06
Resíduo de folha eucalipto		47,6 ± 2,6	4,1 ± 0,2	3,94

Com base nas Tabelas 19, 20 e 21 se percebe que com o aumento da concentração de biomassa de 1 g/L para 4 g/L ocorreu aumento significativo no carbono total liberado, isso ocorre pela maior quantidade de biossorvente adicionado ao reator o que promove uma maior liberação de matéria orgânica para solução.

Verifica-se também, que existe diferença entre a quantidade de carbono total liberado para solução das amostras de biomassa brutas, daquelas em que se extraiu o óleo (resíduos). Para os resíduos, há lixiviação de uma maior quantidade de carbono total e isso é registrado para todas as biomassas avaliadas, para ambas as concentrações. O aqueci-

mento para extração de óleos essenciais talvez tenha provocado a fragilidade na estrutura das folhas o que poderia explicar a maior quantidade de CT liberado para solução.

Comparando as biomassas, para as amostras brutas e resíduos de citronela e eucalipto se observa uma maior quantidade de carbono total liberado em solução. Já para a cidreira e a palmarosa o aumento de matéria orgânica não foi tão acentuado. Dessa forma, é possível constatar que as folhas estudadas por serem fontes de óleos essenciais, liberam parte destes quando em soluções aquosas.

Segundo Isman (2000), os óleos essenciais possuem baixa toxicidade para mamíferos, são biodegradáveis, não persistentes no ambiente, apresentam baixo custo de produção, além de apresentarem atividade inseticida e fungicida. No entanto, o monitoramento da quantidade de óleo liberado no ambiente é interessante, visto que os processos de purificação de efluentes industriais buscam cada vez mais eficiência e tecnologias limpas. O Anexo A apresenta em detalhes as análises de cromatografia gasosa realizadas para os óleos essenciais que foram extraídos da folha das biomassas avaliadas (citronela, cidreira e eucalipto).

A Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) em sua Seção II (Das Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes) (CONAMA, 2011) diz que o limite máximo de óleos vegetais e gorduras animais dos efluentes industriais deve ser de no máximo 50 mg/L. Assim, a concentração de biomassa de 1 g/L atende a Resolução.

De acordo com as Tabelas 19, 20 e 21 percebe-se que as biomassas resíduo da folha de eucalipto e folha de eucalipto foram as que apresentaram menores variações no pH final, já as amostras de citronela (bruta e resíduo), cidreira (bruta e resíduo) e palmarosa (bruta e resíduo) apresentaram aumento no valor do pH final, indicando que essas amostras adsorvem em maior quantidade íons H^+ do meio, sendo que este pode competir com os íons metálicos que estão sendo estudados, dessa forma, a utilização de eucalipto (folha bruta e resíduo) se torna mais interessante.

Analisando as capacidades de biossorção obtidas para o chumbo, cádmio e níquel, com os diferentes materiais, para a concentração de biomassa de 1 g/L obteve-se a maior capacidade de remoção. As folhas

brutas e resíduos da citronela e do eucalipto foram os bioSORVENTES que apresentaram maior eficiência na remoção de íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} . Pode-se perceber que para as folhas brutas e os resíduos não houve diferença na eficiência de bioSORÇÃO dos metais estudados. As menores capacidades de bioSORÇÃO para o chumbo, cádmio e níquel foram obtidas utilizando as folhas brutas e resíduos de palmarosa e cidreira.

Dessa maneira, como os óleos essenciais são matérias primas de alto valor agregado, sendo utilizados para diversos fins e os resíduos podem representar um problema ambiental por não apresentarem nenhum tipo de aplicação, se torna interessante o estudo desses resíduos como bioSORVENTES para remoção de íons metálicos.

O resíduo da folha de eucalipto foi escolhido para estudos posteriores, pois apresentou maior capacidade de remoção para os metais Cd^{2+} e Ni^{2+} e para o Pb^{2+} não houve diferença quando comparado ao resíduo de citronela.

Além disso, o eucalipto é uma planta difundida em várias regiões do mundo, inclusive no território brasileiro, sendo sua madeira utilizada para produção de papel e os galhos principalmente para madeira. Dessa maneira, as folhas já seriam um resíduo desse processo. No entanto, a partir das folhas do *Eucalyptus globulus* ainda é possível remover os óleos essenciais presentes, por arraste de vapor (tecnologia limpa e barata), que apresentam um alto valor agregado, obtendo o resíduo da folha de eucalipto, um segundo resíduo do processo, que atualmente não apresenta uma aplicação, sendo descartado no ambiente.

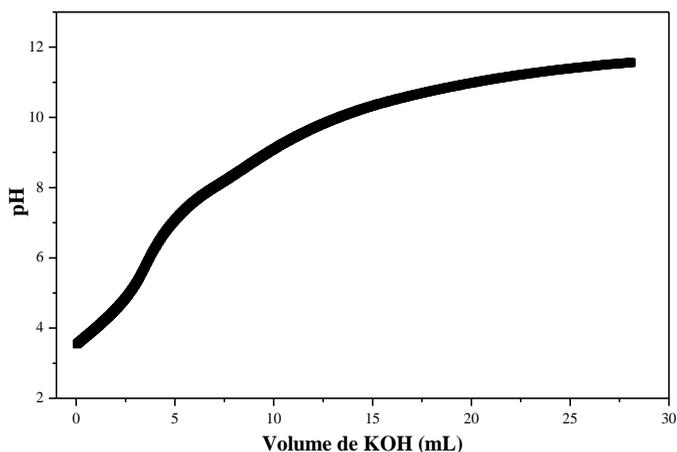
Cabe destacar, que existem poucos estudos na literatura que trabalham com essa matéria prima, sendo por esses motivos o bioSORVENTE selecionado para ser investigado comais detalhes para remoção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} .

6.3 TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS E DISSOCIAÇÕES DAS ESPÉCIES QUÍMICAS EM SOLUÇÃO

As constantes de dissociação dos grupos presentes no resíduo da folha de eucalipto foram obtidas através de cálculos computacionais realizados no programa BEST7. O perfil da curva da titulação do resíduo da folha de eucalipto é observado na Figura 10, onde se pode observar uma grande faixa tamponada, indicando diferentes grupos orgânicos presentes na biomassa.

Para resolver a matriz, criou-se uma metodologia onde foram definidos com base na curva de titulação do resíduo da folha de eucalipto 4 diferentes faixas de pKas. Para estes pKas e de acordo com a literatura, definiu-se os principais grupos existentes na biomassa; assim, criou-se um sistema de resolução com as quantidades de mmols de cada grupo.

Figura 10 - Perfil de curva de titulação para do resíduo da folha de eucalipto.



Cada pKa foi associado a uma determinada espécie química, inicialmente, denominadas de espécies A, B, C e D. Para essas quatro variações de pKas foram encontradas as constantes mostradas na Tabela 22.

Baseado em artigos da literatura, Silva-Fernandes et al. (2015) e Carvalho et al. (2015), para a espécie A atribui-se a celulose, tanino e lignina, a espécie B tanino e lignina. Para a espécie C se atribuiu o tanino e para a substância D o xilano.

Tabela 22 - Valores médios das constantes de equilíbrio ácido base dos grupos funcionais presentes no extrato da biomassa (resíduo da folha de eucalipto). Dados obtidos através da titulação potenciométrica a 25° C e força iônica 0,1 M (KCl).

Espécie	(mmol/g)	pKa
A	1,059	11,17
B	0,729	10,22
C	0,523	7,84
D	0,362	4,65

Com a posse desses dados, montou-se um sistema para saber a quantidade de mmols para cada uma dessas espécies, como descrito anteriormente. As quantidades de celulose, tanino, lignina e xilano foram calculadas a partir dos mmols de A, B, C e D pelas proximidades dos valores de pKa. Os valores encontrados foram: 0,51 mmol de celulose, 0,54 mmol de tanino, 0,36 mmol de xilano e 0,72 mmol de lignina.

Com o intuito de verificar a quantidade e os tipos de elementos presentes no resíduo da folha de eucalipto, realizou-se a análise elementar da mesma, identificando as quantidades de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre. Os resultados são apresentados na Tabela 23.

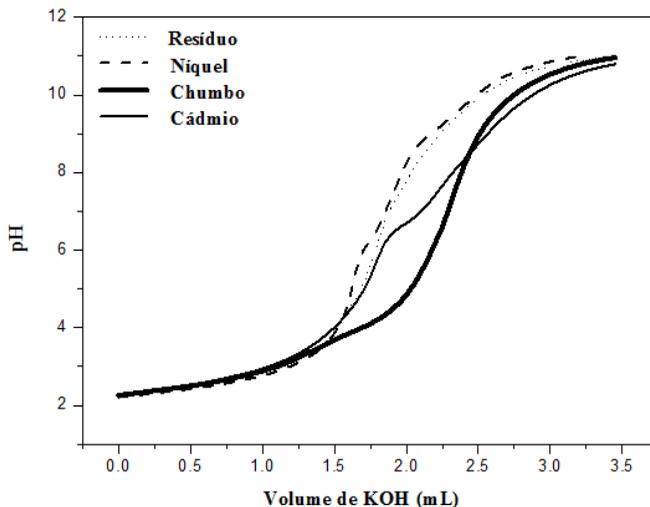
Tabela 23 - Análise elementar do resíduo da folha de eucalipto.

Componentes	Composição (%)
Carbono	46,97
Hidrogênio	6,42
Nitrogênio	2,26
Enxofre	1,17

A análise elementar da amostra mostrou uma baixa porcentagem dos elementos nitrogênio e enxofre e uma alta porcentagem de oxigênio (43,18%), mostrando que para a mesma prevalecem os grupos orgânicos oxigenados.

Depois de realizada a análise elementar do resíduo da folha de eucalipto determinou-se as constantes de interação com os metais bivalentes (Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+}). As curvas de titulação são apresentadas na Figura 11. É possível observar um comportamento diferente do visto para biomassa na ausência dos íons metálicos. Esse deslocamento da curva indica a complexação dos íons metálicos com os grupos funcionais presentes na amostra.

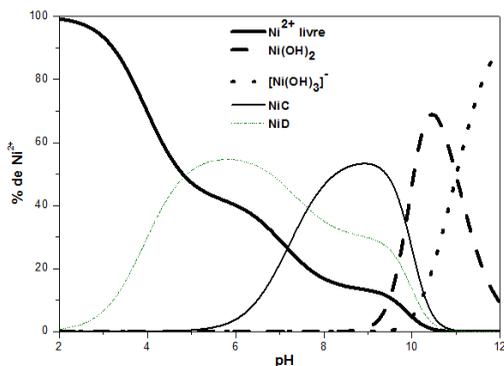
Figura 11 - Perfil de titulação para o resíduo da folha de eucalipto na ausência e na presença dos íons metálicos bivalentes (Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}).



Pode-se observar que o chumbo é o metal que apresenta maior afinidade com os grupos de ligação presentes no material, pois apresentou um maior deslocamento da curva, seguido pelo cádmio e posteriormente pelo níquel.

A distribuição das espécies formadas com o íon Ni^{2+} é apresentada na Figura 12. As constantes de hidrólise do níquel foram levadas em conta nos cálculos (BAES, 1976).

Figura 12 - Curva de distribuição das espécies em função da quantidade de Ni^{2+} total.



Observa-se que o níquel interage na maior parte da faixa de pH. As principais interações entre o extrato da biomassa e o íon metálico bivalente são entre os grupos presentes em D e os grupos orgânicos presentes em C.

A espécie que possui uma maior interação com o Ni^{2+} é a que está contida em C que atinge 53% em pH 8,8, posteriormente tem-se uma maior interação com as espécies contidas em D, que alcança 56% em pH 5,6. Na faixa de pH mais alcalina nota-se uma maior presença das espécies hidrolisadas do metal. Na faixa de pH estudada 3,8 - 4,0, o Ni^{2+} está em sua forma livre em aproximadamente 68%, podendo se ligar a superfície do biossorbente como uma adsorção física.

As constantes de formação, encontradas para as interações entre o resíduo da folha de eucalipto e o íon metálico níquel são apresentadas na Tabela 24. Com essas constantes obtém-se a quantidade de metal que está complexando com o grupo. Em geral o maior valor representa o grupo mais fortemente ligado, no entanto, pode ocorrer variações.

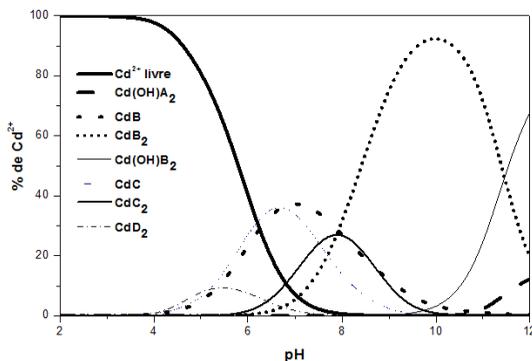
Tabela 24 - Quocientes e seus logaritmos para as interações entre o extrato do resíduo da folha de eucalipto e o íon metálico níquel.

Quociente	log Q
$[\text{CNi}]/[\text{C}][\text{Ni}]$	5,12
$[\text{DNi}]/[\text{D}][\text{Ni}]$	4,98

Para a interação entre o cádmio e o extrato do resíduo de eucalipto obteve-se a curva de distribuição das espécies apresentadas na Figura 13. As

constantes de hidrólise do cádmio foram levadas em conta nos cálculos (BAES, 1976).

Figura 13- Curva de distribuição das espécies em função da quantidade de Cd^{2+} total.



Para o cádmio, nota-se que este começa a interagir acima de pH 4,0. A espécie majoritária, BCd, é observada na faixa alcalina e chega a atingir 91%. Ocorre também interações com as A, B, C e D. Algumas dessas espécies interagem com o equivalente 2:1 da espécie para o metal, outras na relação 1:1, além de formas hidrolisadas das mesmas. As constantes de formação encontradas para as interações são mostradas na Tabela 25.

Tabela 25 - Quocientes e seus logaritmos para as interações entre o extrato do resíduo da folha de eucalipto e o íon metálico cádmio.

Quociente	log Q
$[\text{A}_2\text{Cd}]/[\text{A}]^2[\text{Cd}]$	10,94
$[\text{A}_2\text{Cd}(\text{OH})][\text{H}^+]/[\text{A}_2\text{Cd}]$	-9,51
$[\text{BCd}]/[\text{B}][\text{Cd}]$	8,16
$[\text{B}_2\text{Cd}]/[\text{BCd}][\text{B}]$	6,61
$[\text{B}_2\text{Cd}(\text{OH})][\text{H}^+]/[\text{B}_2\text{Cd}]$	-11,46
$[\text{CCd}]/[\text{C}][\text{Cd}]$	6,03
$[\text{C}_2\text{Cd}]/[\text{CCd}][\text{C}]$	4,99
$[\text{D}_2\text{Cd}]/[\text{D}]^2[\text{Cd}]$	8,30

Na Tabela 25 se observam as constantes de formação para os diferentes compostos formados para o metal cádmio. Pode-se destacar que os valores das constantes de formação se referem às hidrólises que estão junto à estrutura, pois acontece a complexação do metal paralelamente a dissociação de moléculas de água.

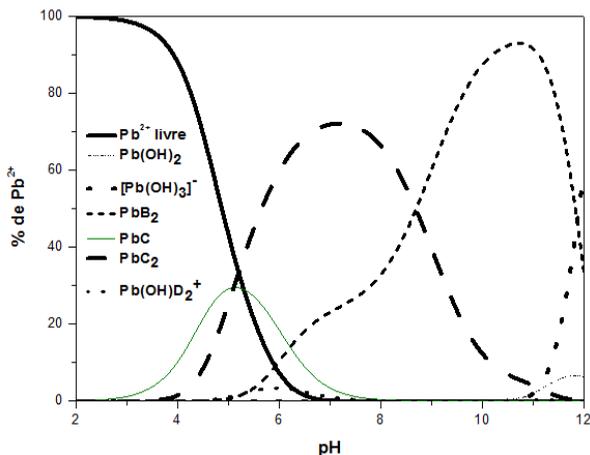
Cabe destacar que algumas constantes de formação são negativas pois simultaneamente a complexação do metal ocorre hidrólise de moléculas de água, como é o caso da interação $A_2Cd(OH)$.

Além disso, também é interessante destacar que a complexação de grupos consecutivos aos metais apresenta constante de formação para cada adição. Por exemplo, a interação BCd apresenta constante de formação de 8,16, que representa apenas o valor de um B ligado ao cádmio. Já na interação B_2Cd , tem-se dois grupos B ligados ao cádmio e a constante de formação de 6,61 se refere a esse segundo grupo.

Também cabe frisar que não se conseguiu determinar a constante de formação para a interação DCd , com apenas um grupo D complexado a estrutura, apenas se determinou a constante para a interação D_2Cd cujo valor é 8,30.

Para a interação entre o extrato do resíduo da folha de eucalipto e o íon Pb^{2+} a curva de distribuição das espécies é exibida na Figura 14. As constantes de hidrólise do chumbo foram levadas em conta nos cálculos (BAES, 1976).

Figura 14 - Curva de distribuição das espécies em função da quantidade de Pb^{2+} total.



Observa-se através do gráfico de distribuição das espécies que o chumbo é, entre os metais estudados, o que possui interações mais fortes. As espécies majoritárias que prevalecem em valores de pH ácidos e neutro são C_2Pb , em pH 7.0 atingindo 72%, e CPb , em pH 5.2 atingindo 29%. A maior interação é a B_2Pb , com um máximo de 92% em pH 10,6. As constantes calculadas para o chumbo são apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26 - Quocientes e seus logaritmos para as interações entre o extrato do resíduo da folha de eucalipto e o íon metálico chumbo.

Quociente	log Q
$[B_2Pb]/[B]^2[Pb]$	16,94
$[CPb]/[C][Pb]$	7,22
$[C_2Pb]/[CPb][C]$	7,33
$[D_2Pb(OH)][H^+]/[D]^2[Pb]$	2,63

Através dos dados obtidos nas curvas de distribuição das espécies, pode-se observar que na faixa de pH 3,8 - 4,0, tem-se uma menor quantidade de chumbo livre, seguido pelo níquel e por último tem-se uma quantidade maior de cádmio livre. Além disso, se demonstra que todos os metais sofrem interações com a biomassa nessa faixa de pH.

É importante ressaltar que o fenômeno observado diz respeito apenas a bioadsorção química do resíduo da folha de eucalipto e os grupos funcionais presentes. Através das análises foi possível detalhar vários compostos que são complexados com os metais em diferentes valores de pH.

Além disso se identificou que seria mais interessante estudar a adsorção química em valores de pH maiores a 5,0, pois nessa faixa ocorre um maior número de interações com os compostos, isso pode orientar o desenvolvimento de trabalhos futuros nesse sentido. Contudo, nessa tese optou-se por evitar a precipitação dos metais estudados, principalmente do chumbo, para isso foi utilizado um intervalo de pH de 3,8 – 4,0 para realização dos experimentos.

Outra associação muito interessante é entre os grupos aqui determinados (celulose, tanino, lignina e xilano) essenciais para a adsorção química e os espectros de FTIR já apresentados. Cabe destacar que cada um dos compostos determinados nessa seção corresponde a vários picos verificados nos gráficos de infravermelho, dessa forma, existe uma correlação dos dados, pois os espectros responsáveis pela ligação dos íons metálicos são encontrados dentro dos grupos aqui apresentados.

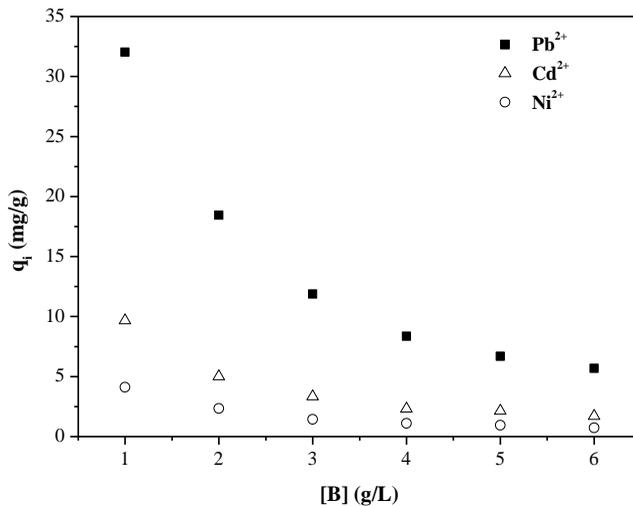
6.4 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DO PROCESSO

6.4.1 Influência da concentração de biomassa

A eficiência de remoção de metais é altamente dependente da concentração de biossorvente empregada na realização do experimento (FERNÁNDEZ-LÓPEZ; ANGOSTO; AVILÉS, 2014).

Foram realizados testes com o objetivo de determinar a melhor concentração de biomassa para estudos posteriores. Avaliaram-se diferentes concentrações (1, 2, 3, 4 e 6 g/L) de resíduo da folha de eucalipto para os metais chumbo, cádmio e níquel, todos na concentração de 50 mg/L e pH inicial da solução de 3,8, os resultados obtidos encontram-se na Figura 15.

Figura 15 – Efeito da concentração do resíduo da folha de eucalipto na biossorção do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} . Condições experimentais: $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{Cd}^{2+}]$ e $[\text{Ni}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3,8$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm.



De forma geral, o aumento da concentração de biomassa ocasionou uma diminuição na capacidade de biossorção (mg/g) e aumento na eficiência de remoção (%) dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} . Vários autores descrevem o mesmo fenômeno, como pode ser observado nos parágrafos seguintes.

A eficiência da biossorção (%) do chumbo aumentou rapidamente com o aumento da concentração da biomassa *L. hystrix biomass*. Os resultados podem ser atribuídos ao fato de que aumentar a quantidade de biomassa aumenta progressivamente os locais de adsorção para os íons metálicos (KARIUKI; KIPTOO; ONYANCHA, 2017).

Os autores Al-Homaidan et al. (2016) avaliaram a biossorção de Pb^{2+} em solução aquosa utilizando a micro-alga *Spirulina platensis*. Foram avaliadas diferentes concentrações de biomassa (0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 e 2,0 g/L), sendo observado que a porcentagem de remoção aumenta com a concentração de biomassa. Após a dosagem de 2 g/L de biomassa ocorre uma diminuição nos níveis de adsorção e esse fenômeno pode ser atribuído à agregação parcial da biomassa.

A biossorção de Cd^{2+} utilizando o biossorvente *Oedogonium sp.*, foi verificada por Gupta e Rastogi (2008b). O aumento na concentração de biomassa promoveu diminuição na capacidade de biossorção.

Um aumento da concentração da biomassa pode resultar em aumento dos sítios de interação da biossorção. Por outro lado, a capacidade de biossorção (mg/g), pode diminuir com o aumento da concentração de biomassa. As explicações prováveis para este fato incluem uma concentração de soluto insuficiente, alterações nas interações eletrostáticas, interferências entre os centros ativos, uma mistura do sistema menos eficiente e agregação parcial da biomassa (MEHTA; TRIPATHI; GAUR, 2000). Essa agregação parcial da biomassa provoca diminuição na superfície efetiva de adsorção (KARTHIKEYAN; BALASUBRAMANIAN; IYER, 2007).

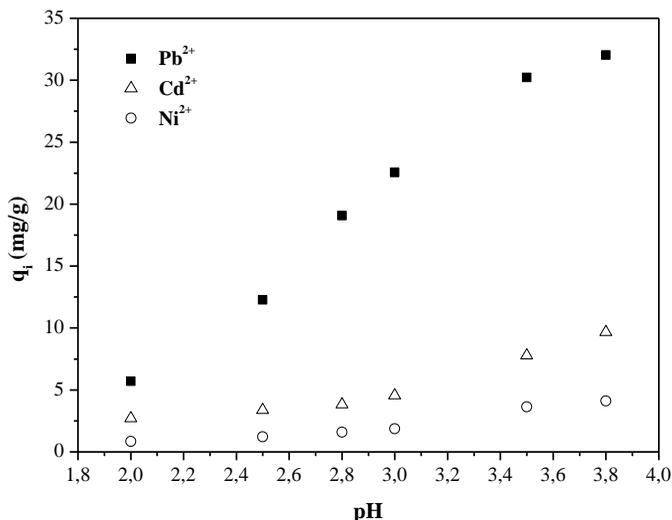
As análises subsequentes foram realizadas utilizando concentração de biomassa de 1 g/L, devido a melhor capacidade de biossorção (mg/g) dos metais estudados e uma melhor razão sólido-líquido.

6.4.2 Influência da variação do pH

O pH é um dos parâmetro mais importante nos processos de biossorção. O pH da solução pode influenciar a natureza dos sítios de ligação da biomassa e a solubilidade do metal. Isso afeta a química da solução dos metais, a atividade dos grupos funcionais na biomassa e a competição dos íons metálicos (ABBAS et al., 2014). Portanto, o efeito desse parâmetro foi avaliado na remoção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} utilizando a biomassa resíduo da folha de eucalipto como biossorvente.

Foram avaliados diferentes valores de pH inicial (3,8; 3,5; 3,0; 2,8; 2,5; e 2,0), na concentração de 50 mg/L dos metais chumbo, cádmio e níquel e concentração de biossorvente de 1 g/L. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Efeito do pH na biossorção do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} utilizando como biossorvente o resíduo da folha de eucalipto. Condições experimentais: $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{Cd}^{2+}]$ e $[\text{Ni}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm.



A partir da análise dos dados percebe-se que com a diminuição do pH a capacidade de biossorção dos íons metálicos diminuiu. Isso ocorre, pois em valores de pH mais baixos existe uma maior concentração de íons H^+ , que acabam competindo com os íons bivalentes pelos sítios ativos do biossorvente.

Geralmente, a adsorção de metais pesados para a maioria dos tipos de biomassa diminui significativamente quando o pH das soluções metálicas diminui de pH 6,0 para 2,5. A um pH inferior a 2,0, há remoção mínima ou desprezível de íons metálicos das soluções. O valor ótimo do pH é muito importante para obter uma maior adsorção de metal (ABBAS et al., 2014).

Durante o fenômeno da biossorção, o pH atinge praticamente dois aspectos: a solubilidade dos íons metálicos e a carga total do biossorvente. Pois os prótons podem ser adsorvidos ou liberados (ROMERA et al., 2007). No Apêndice A é possível observar os diagramas de especiação dos metais chumbo, cádmio e níquel em solução ao longo da

faixa de pH. Com base nos diagramas de especiação e solubilidade, na faixa de pH em que as experiências foram realizadas, as formas iônicas predominantes foram Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} , favorecendo assim o processo de biossorção.

A competição entre cátions e prótons pelos sítios de ligação ocasiona diminuição na biossorção de metais como Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} em baixos valores de pH (GOURDON et al., 1990).

Para aprofundar os estudos referentes à influência do pH na solução, foram realizadas cinéticas de biossorção e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 17, 18 e 19 para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. As condições experimentais utilizadas nos ensaios cinéticos foram concentração de metais de 50 mg/L, agitação de 100 rpm, temperatura de 25 °C, concentração de biomassa de 1 g/L e pH da solução: 2,0 e 3,8.

Figura 17 – Variação da concentração (mg/L) (símbolos abertos) e capacidade de biossorção (mg/g) (símbolos fechados) do chumbo em função do tempo em diferentes pH. Condições experimentais: $[B] = 1 \text{ g/L}$; $T = 25 \text{ °C}$; Agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm.

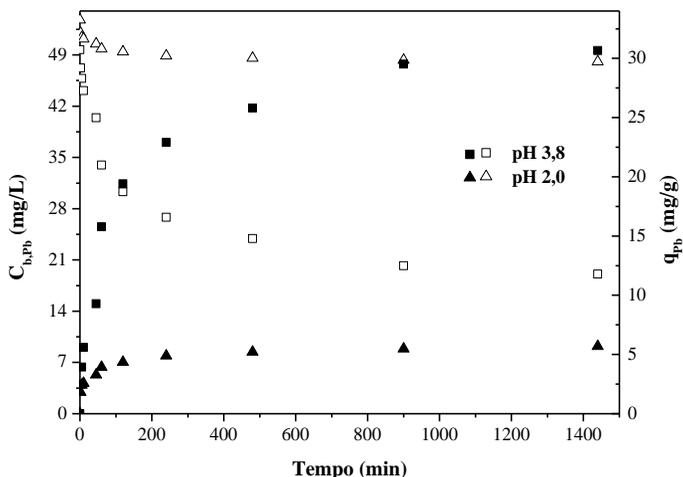


Figura 18 – Variação da concentração (mg/L) (símbolos abertos) e capacidade de bioissorção (mg/g) (símbolos fechados) do cádmio em função do tempo em diferentes pH. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; T = 25 °C; Agitação = 100 rpm; Diâmetro de partícula = 2,58 mm.

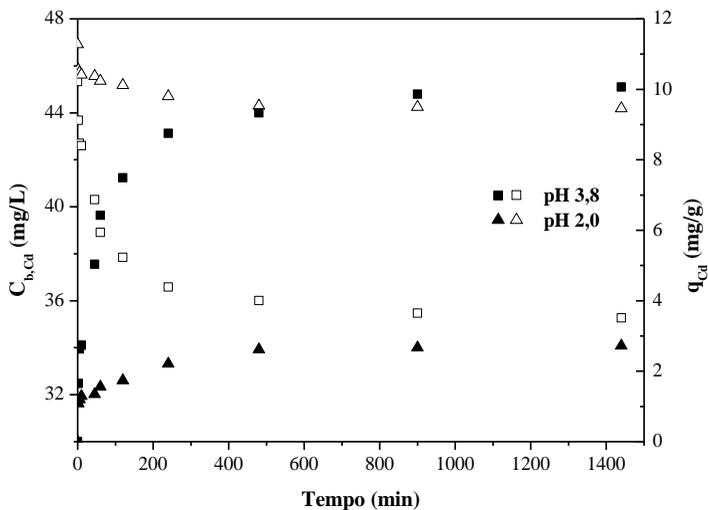
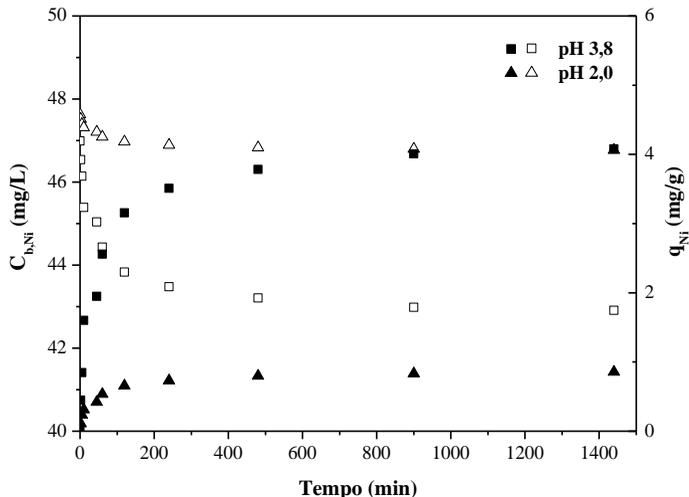


Figura 19 – Variação da concentração (mg/L) (símbolos abertos) e capacidade de bioissorção (mg/g) (símbolos fechados) do níquel em função do tempo em diferentes pH. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; T = 25 °C; Agitação = 100 rpm; Diâmetro de partícula = 2,58 mm.



De acordo com os resultados obtidos nas Figuras 17, 18 e 19, pode-se notar que com a redução do valor de pH ocorre diminuição na capacidade de bioissorção. Isso evidencia a importância desse parâmetro na avaliação das condições experimentais.

Os dados cinéticos obtidos nas Figuras 17, 18 e 19 foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, e os parâmetros cinéticos são apresentados nas Tabelas 27, 28 e 29. Os gráficos com o ajuste dos modelos podem ser observados no Apêndice B.

Tabela 27 – Parâmetros cinéticos obtidos para as cinéticas de chumbo. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; $[Pb^{2+}]_i = 50$ mg/L.

Modelo de pseudo-primeira ordem		
Parâmetros Cinéticos	pH 3,8	pH 2,0
q_{exp} (mg/g)	30,6	5,7
q_{exp} (mmol/g)	0,14	0,027
q_1 (mg/g)	$30,7 \pm 0,9$	$4,96 \pm 0,02$
q_1 (mmol/g)	$0,148 \pm 0,004$	$0,02393 \pm 0,00009$
k_1 (1/min)	$0,095 \pm 0,001$	$0,099 \pm 0,002$
r_1 (mg/g/min)	2,916	0,495
R^2	0,948	0,957
Modelo de pseudo-segunda ordem		
Parâmetros Cinéticos	pH 3,8	pH 2,0
q_2 (mg/g)	$31,7 \pm 0,8$	$5,33 \pm 0,07$
q_2 (mmol/g)	$0,152 \pm 0,003$	$0,0257 \pm 0,0003$
k_2 (g/mg/min)	$0,0039 \pm 0,0004$	$0,013 \pm 0,002$
r_2 (mg/g/min)	3,919	0,138
R^2	0,973	0,986

Tabela 28 – Parâmetros cinéticos obtidos para as cinéticas de cádmio. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; $[Cd^{2+}]_i = 50$ mg/L.

Modelo de pseudo-primeira ordem		
Parâmetros Cinéticos	pH 3,8	pH 2,0
q_{exp} (mg/g)	10,06	2,72
q_{exp} (mmol/g)	0,089	0,024
q_1 (mg/g)	$9,4 \pm 0,2$	$2,11 \pm 0,04$
q_1 (mmol/g)	$0,083 \pm 0,001$	$0,0187 \pm 0,0003$
k_1 (1/min)	$0,018 \pm 0,001$	$0,085 \pm 0,002$
r_1 (mg/g/min)	0,196	0,179
R^2	0,983	0,808
Modelo de pseudo-segunda ordem		
Parâmetros Cinéticos	pH 3,8	pH 2,0
q_2 (mg/g)	$10,0 \pm 0,7$	$2,56 \pm 0,01$
q_2 (mmol/g)	$0,088 \pm 0,006$	$0,02277 \pm 0,00008$
k_2 (g/mg/min)	$0,0030 \pm 0,0004$	$0,0102 \pm 0,0003$
r_2 (mg/g/min)	0,300	0,066
R^2	0,997	0,945

Tabela 29 – Parâmetros cinéticos obtidos para as cinéticas de níquel. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; $[\text{Ni}^{2+}]_i = 50$ mg/L.

Modelo de pseudo-primeira ordem		
Parâmetros Cinéticos	pH 3,8	pH 2,0
q_{exp} (mg/g)	4,07	0,86
q_{exp} (mmol/g)	0,069	0,014
q_1 (mg/g)	$3,51 \pm 0,05$	$0,80 \pm 0,06$
q_1 (mmol/g)	$0,0598 \pm 0,0008$	$0,013 \pm 0,001$
k_1 (1/min)	$0,061 \pm 0,020$	$0,0966 \pm 0,0008$
r_1 (mg/g/min)	0,214	0,077
R^2	0,929	0,972
Modelo de pseudo-segunda ordem		
Parâmetros Cinéticos	pH 3,8	pH 2,0
q_2 (mg/g)	$4,1 \pm 0,7$	$0,837 \pm 0,002$
q_2 (mmol/g)	$0,06 \pm 0,01$	$0,01426 \pm 0,00003$
k_2 (g/mg/min)	$0,0063 \pm 0,0007$	$0,049 \pm 0,001$
r_2 (mg/g/min)	0,105	0,034
R^2	0,999	0,992

As Tabelas 27, 28 e 29 evidenciam que a diminuição do pH reduz significativamente a capacidade de bioadsorção dos íons metálicos.

Para pH 2,0 as capacidades de bioadsorção de chumbo, cádmio e níquel foram 81, 73 e 79% inferiores, respectivamente, às obtidas em pH 3,8. Isto ocorre, pois em pH menores existe uma maior concentração de íons H^+ em solução, sendo que estes competem com os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} pelos sítios ativos do bioadsorvente.

No que se refere aos ajustes dos modelos, se percebe pelo R^2 que ambos apresentaram um ótimo ajuste aos dados experimentais. Realizando o Teste F entre os dois modelos, obtêm-se para o chumbo em pH 3,8 e 2,0 os F calculados de 2,374 e 2,283, respectivamente, que foram menores que o F tabelado (F crítico = 3,787), não havendo diferença significativa entre os modelos ao nível de 95% de confiança.

Para o cádmio, em pH 2,0 e para o níquel em pH 3,8, os F calculados foram de 4,178 e 3,978, respectivamente, sendo maiores que o F tabelado (F crítico = 3,787), havendo diferença significativa na aplicação dos modelos ao nível de 95% de confiança. Dessa maneira, o modelo que apresentou melhor ajuste foi o de pseudo-segunda ordem.

O pH da solução influencia fortemente não só a superfície da biomassa disponível para a bioadsorção dos metais, mas também a química dos metais em solução: hidrólises, complexação por ligantes orgânicos/inorgânicos, reações de óxido-redução, precipitação e especiação do metal (WANG; CHEN, 2006). Altos valores de pH podem causar precipitação dos complexos do metal (DITTERT et al., 2012).

No trabalho de Anis, Haydar e Bari (2013) observou-se que a remoção de chumbo e cobre aumentaram com o aumento do pH inicial das soluções. Em valores de pH mais baixos a concorrência para ocupar os sítios de ligação entre os íons H^+ e os íons metálicos foi maior.

A bioadsorção de íons chumbo a partir de casca de camarão foi avaliada, tendo um aumento na eficiência de bioadsorção entre os valores de pH de 2,0 a 6,0. Segundo os autores, isso ocorreu, pois o número de sítios ativos no bioadsorvente aumentou com o aumento do pH, diminuindo a quantidade de íons hidrogênio na solução e aumentando a quantidade de íons hidróxido (ESMAEILI, HOSSEIN; FOROUTAN, 2016).

Com base nos resultados obtidos, foi definido o pH de 3,8 como o mais adequado para realização dos experimentos posteriores.

6.4.3 Influência do diâmetro de partícula

Verificou-se na literatura que o aumento da eficiência de bioadsorção por partículas menores é devido à maior acessibilidade aos poros e à maior área de superfície para adsorção por unidade de massa do bioadsorvente (KRISHNA; SWAMY, 2012).

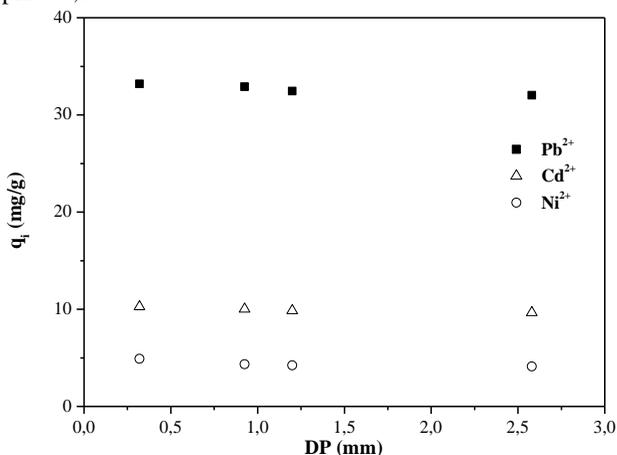
Efeitos significativos da distribuição do tamanho de partículas podem existir na adsorção em batelada. Muitas vezes um tamanho médio de partícula pode ser usado com precisão suficiente para o projeto, no entanto, quando é necessária maior precisão, a distribuição de tamanho de partículas precisa ser levada em consideração. Isso pode ser muito importante quando os dados de adsorção em batelada são usados para a determinação da difusividade efetiva, ajustando dados de adsorção transitória com um modelo de transferência de massa (CARTA; UBIERA, 2003).

Definidos a concentração de 1g/L e o pH inicial da solução de 3,8 como mais eficientes para a bioadsorção, realizaram-se testes com o

objetivo de verificar a influência do diâmetro de partícula na remoção dos metais.

Os ensaios foram realizados nos diâmetros de 2,58, 1,20, 0,93 e 0,32 mm, e as condições experimentais utilizadas foram concentração de metal de 50 mg/L, concentração de biomassa de 1 g/L e pH inicial de 3,8. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Efeito do diâmetro de partícula na biossorção do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} utilizando como bioissorvente o resíduo da folha de eucalipto. Condições experimentais: $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{Cd}^{2+}]$ e $[\text{Ni}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm; $\text{pH} = 3,8$.



A partir dos dados apresentados na Figura 20 pode-se observar que houve pouca diferença nas capacidades de biossorção entre os diferentes diâmetros de partícula avaliados (2,58, 1,20, 0,93 e 0,32 mm) para os metais estudados.

Com o objetivo de avaliar de forma mais ampla a influência do diâmetro de partícula se realizaram as isotermas de biossorção entre os diferentes diâmetros de partículas (2,58, 1,20, 0,93 mm), para os metais chumbo (Figura 21), cádmio (Figura 22) e níquel (Figura 23).

Figura 21 – Isotermas de bioissorção para o chumbo, usando resíduo da folha de eucalipto após a extração de óleo como bioissorvente em diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais: $[B] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3,8$; Agitação = 100 rpm; $[\text{Pb}^{2+}] = 10 - 100 \text{ mg/L}$.

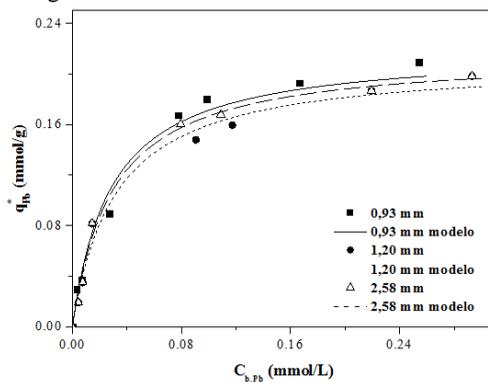


Figura 22 – Isotermas de bioissorção para o cádmio, usando resíduo da folha de eucalipto após a extração de óleo como bioissorvente em diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais: $[B] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3,8$; Agitação = 100 rpm; $[\text{Cd}^{2+}] = 10 - 100 \text{ mg/L}$.

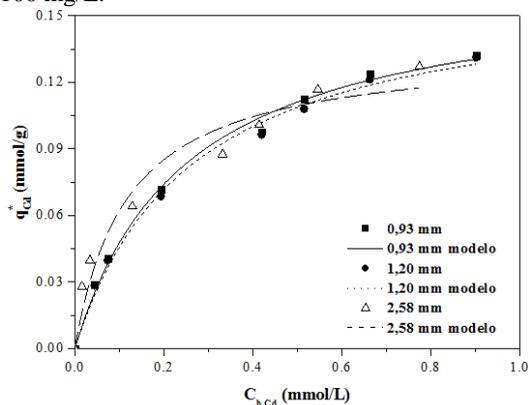
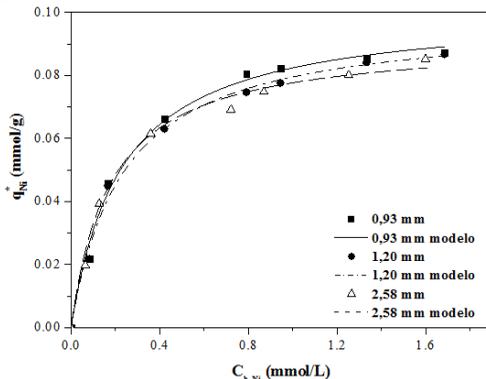


Figura 23 –Isotermas de biossorção para o níquel, usando resíduo da folha de eucalipto após a extração de óleo como biossorvente em diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais: $[B] = 1\text{g/L}$; $\text{pH} = 3,8$; Agitação = 100 rpm; $[\text{Ni}^{2+}] = 10 - 100\text{ mg/L}$.



A maior capacidade de biossorção para partículas menores é explicada, pois estas apresentam uma área de superfície específica maior para a adsorção, à medida que o tamanho de partícula aumenta a área da superfície do sólido diminui (BARKA et al., 2013). No entanto, para o resíduo da folha de eucalipto não houve diferença na capacidade de biossorção para os diâmetros de partícula estudados, visto que considerando os desvios, os valores se encontram na mesma faixa (Figuras 17, 18 e 19, e Tabela 31).

Vários trabalhos na literatura avaliaram a influência do diâmetro de partícula. O aumento do tamanho de partícula de 100 a 500 μm diminuiu a porcentagem de remoção dos íons Ni^{2+} de 64,8% para 49,8% e de Mn^{2+} de 54,8% para 39,5% usando montmorilonita nigeriana como adsorvente (AKPOMIE; DAWODU; ADEBOWALE, 2015). O diâmetro de partícula na biossorção de cádmio, utilizando resíduo da indústria de açúcar como biossorvente, foi avaliado no trabalho de Gupta et al. (2003). A porcentagem de adsorção de cádmio foi de 99,9%, 90,0% e 88,0% para os tamanhos de partícula de 100-150, 200-250 e 300-350 μm , respectivamente. A biossorção de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} usando macroalga verde marinha seca *Caulerpa lentillifera* foi estudada por Pavasant et al. (2006). Nesse trabalho o aumento do tamanho de partícula não teve um efeito muito significativo na capacidade total de biossorção, indicando que a moagem não deteriorou a integridade da biomassa.

Através da análise da Tabela 31 observa-se que o modelo de Langmuir se ajustou muito bem aos dados experimentais, pelos altos valores do coeficiente de correlação (R^2) e baixos valores de variância apresentados.

Tabela 30 – Parâmetros obtidos para a isoterma de Langmuir, para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , em diferentes diâmetros de partícula. Condições experimentais: $[B] = 1 \text{ g/L}$; $[Pb^{2+}]$, $[Cd^{2+}]$ e $[Ni^{2+}] = 10 - 100 \text{ mg/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm; $pH = 3,8$.

Isoterma de Langmuir - Pb^{2+}			
	0,93 mm	1,20 mm	2,58 mm
$q_{m\acute{a}x}$ (mmol/g)	0,22 ± 0,01	0,210 ± 0,008	0,216 ± 0,007
b_i (L/mmol)	35,1 ± 3,9	31,6 ± 3,8	33,8 ± 4,4
R^2	0,983	0,927	0,991
Variância	$1,00 \times 10^{-4}$	$6,09 \times 10^{-5}$	$5,04 \times 10^{-5}$
Isoterma de Langmuir - Cd^{2+}			
	0,93 mm	1,20 mm	2,58 mm
$q_{m\acute{a}x}$ (mmol/g)	0,166 ± 0,006	0,165 ± 0,007	0,135 ± 0,005
b_i (L/mmol)	4,0 ± 0,4	3,8 ± 0,3	8,5 ± 0,9
R^2	0,986	0,986	0,986
Variância	$1,32 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-5}$
Isoterma de Langmuir - Ni^{2+}			
	0,93 mm	1,20 mm	2,58 mm
$q_{m\acute{a}x}$ (mmol/g)	0,101 ± 0,003	0,098 ± 0,002	0,09151 ± 0,00001
b_i (L/mmol)	4,4 ± 0,2	4,3 ± 0,4	5,6328 ± 0,0004
R^2	0,999	0,999	0,990
Variância	$8,21 \times 10^{-6}$	$6,33 \times 10^{-6}$	$1,29 \times 10^{-5}$

Além disso, observa-se que houve pouca diferença entre os valores de $q_{m\acute{a}x}$ obtidos para os diferentes diâmetros, indicando que o Diâmetro de Partícula (DP) apresentou pequena influência quando comparado a outros fatores na eficiência da bioissorção.

Analisando a Tabela 31, observa-se que o parâmetro b_i apresentou maiores valores para o chumbo, indicando uma maior afinidade do bioissorvente com esse íon metálico.

Dessa maneira, optou-se por trabalhar nos experimentos futuros com o diâmetro de 2,58 mm. Essa escolha se justifica, pois, através

do processo de moagem do resíduo da folha de eucalipto a fração que correspondeu a maior porcentagem é referente a esse diâmetro. Além do mais, como um dos objetivos desta tese é avaliar a bioissorção dos íons metálicos em fluxo contínuo, a utilização de um maior diâmetro se torna adequado, visto que menores diâmetros de partícula podem causar colapso, aglomeração do leito, entupimento e aumento de pressão excessiva, inviabilizando o processo em coluna de leito fixo.

Dessa forma, as melhores condições operacionais obtidas com a avaliação dos parâmetros do processo para remoção de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} utilizando como bioissorvente o resíduo da folha de eucalipto foram: diâmetro de partícula de 2,58 mm, concentração de biomassa de 1 g/L e pH de 3,8.

6.5 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

6.5.1 Isotermas de bioissorção para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em solução monocomponente e multicomponente utilizando como bioissorvente o resíduo da folha de eucalipto sem tratamento

As isotermas de bioissorção para o chumbo, cádmio e níquel foram obtidas conforme metodologia descrita nos itens 5.11 e 5.12.

A Figura 24 apresenta as isotermas de bioissorção monocomponente para (a) chumbo, (b) cádmio, (c) níquel e a Figura 25 as isotermas multicomponente utilizando como bioissorvente o resíduo da folha de eucalipto sem tratamento.

Figura 24 – Isotermas de biossorção monocomponente para (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} e (c) Ni^{2+} pelo resíduo da folha de eucalipto sem tratamento. Condições experimentais: $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 0 - 0,48 \text{ mmol/L}$; $[\text{Cd}^{2+}] = 0 - 0,88 \text{ mmol/L}$ e $[\text{Ni}^{2+}] = 0 - 1,70 \text{ mmol/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm; $\text{pH} = 3,8$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$.

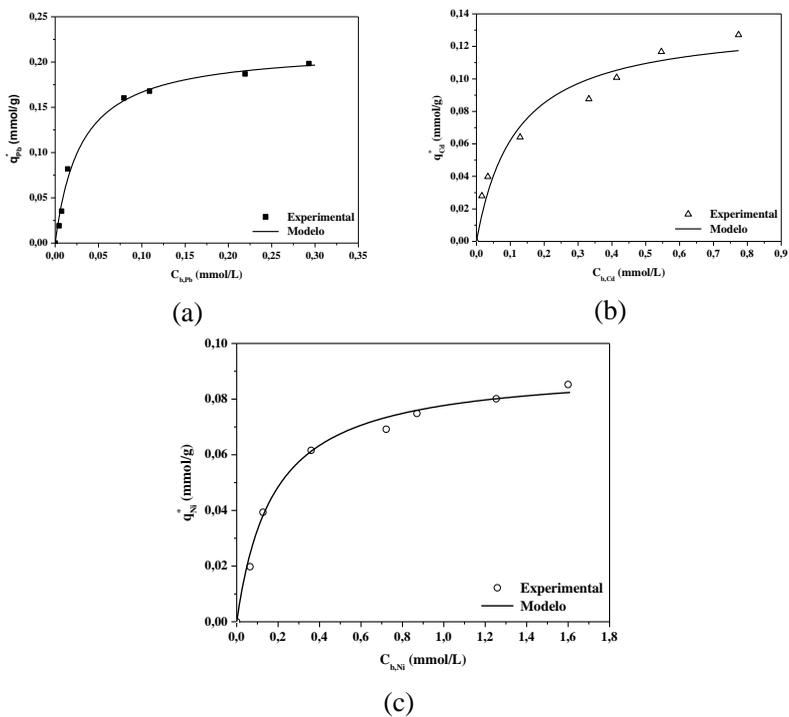
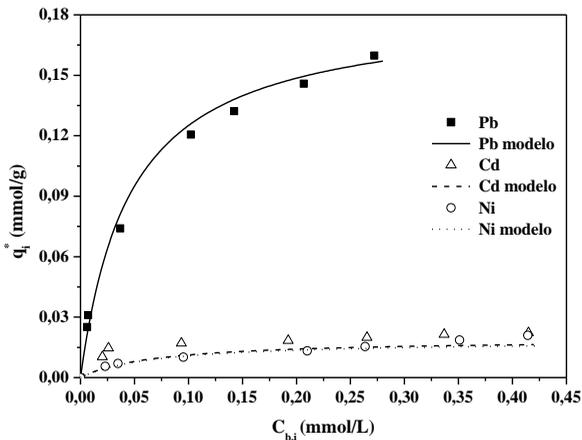


Figura 25 – Isotermas de biossorção multicomponente para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} pelo resíduo da folha de eucalipto sem tratamento. Condições experimentais: $[B] = 1 \text{ g/L}$; $[Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}] = 0 - 0,48 \text{ mmol/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm; $pH = 3,8$.



O modelo de Langmuir foi aplicado aos dados de equilíbrio. A Figura 24 mostra que o modelo de Langmuir representa bem os dados de equilíbrio para todos os compostos estudados em sistema monocomponente. Quanto ao sistema multicomponente (Figura 25), somente para o Cd o modelo não apresentou um bom ajuste, no entanto para os metais Pb e Ni, o mesmo representou bem os dados experimentais. Os parâmetros estimados de Langmuir estão resumidos na Tabela 32.

Tabela 31 – Parâmetros de equilíbrio das isotermas de biossorção obtidos com o modelo de Langmuir, para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , em sistema monocomponente e multicomponente, utilizando o resíduo da folha de eucalipto sem tratamento como biossorvente.

	Monocomponente			Multicomponente
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	$Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}$
$q_{máx}$ (mmol/g)	0,216 ± 0,007	0,135 ± 0,005	0,0910 ± 0,0002	0,22 ± 0,01
b_i (L/mmol)				$b_{Pb^{2+}}$ 17,9 ± 3,9
	33,8 ± 4,4	8 ± 1	5,6328 ± 0,0004	$b_{Cd^{2+}}$ 1,2 ± 0,2
R^2	0,991	0,986	0,990	$b_{Ni^{2+}}$ 1,2 ± 0,2 0,919
Variância	5,04 x 10 ⁻⁵	2,22 x 10 ⁻⁵	1,29 x 10 ⁻⁵	1,37 x 10 ⁻⁵

Através da análise dos parâmetros apresentados na Tabela 32, observa-se altos valores dos coeficientes de correlação (R^2) e baixos valores de variância, que indicam a pequena diferença entre os valores teóricos e os valores preditos pelo modelo o que comprova o bom ajuste dos dados teóricos aos experimentais, tanto para sistema mono como multicomponente, comprovando assim que o modelo de Langmuir se ajustou muito bem aos dados experimentais.

Observa-se que para os ensaios monocomponente, o chumbo apresentou uma maior capacidade de biossorção (0,216 mmol/g \approx 45 mg/g), seguido pelo cádmio (0,135 mmol/g \approx 15 mg/g) e pelo níquel (0,0910 mmol/g \approx 5 mg/g). O parâmetro b_i , fornece um indicativo da afinidade do adsorvente para os compostos, e pode-se observar de acordo com dados apresentados na Tabela 32, que o biossorvente resíduo da folha de eucalipto apresentou a seguinte ordem de afinidade: chumbo > cádmio > níquel. No entanto, no sistema multicomponente, observa-se uma diminuição nos valores de b para todos os metais estudados, indicando que ocorreu competitividade entre os íons metálicos pelos grupos funcionais presentes no biossorvente, no entanto revelando sempre uma maior afinidade da biomassa pelos íons de chumbo.

Através da Figura 25, pode-se observar que para o sistema multicomponente, as capacidades individuais de cada metal diminuíram

em relação ao sistema monocomponente, comprovando assim, mais uma vez que ocorreu competitividade dos metais entre os sítios de ligação. No entanto, a capacidade total (Tabela 32) de bioissorção foi próxima à obtida em sistema monocomponente para o íon de chumbo. Em ambos sistemas (mono e multicomponente) o chumbo apresentou maior remoção, isso se deve, a este metal apresentar maior afinidade para os sítios ativos presentes na biomassa.

Para iguais concentrações de equilíbrio dos metais (0,27 mmol/L de cada), cerca de 82% da capacidade obtida do bioissorvente é ocupada por Pb^{2+} , indicando que este metal tem maior afinidade pelos sítios ativos do bioissorvente. Consequentemente, os íons de Pb^{2+} serão preferencialmente adsorvidos sobre os íons de Cd^{2+} e Ni^{2+} . Essa maior afinidade do chumbo por grupos funcionais presentes em biomassas já foi demonstrado por Hackbarth et al. (2015), onde os autores investigaram a capacidade de troca catiônica da macroalga *Pelvetia canaliculata* em um sistema multi-metal contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Uma lei de ação das massas para o sistema ($Na^+ / H^+ / Cd^{2+} / Pb^{2+} / Cu^{2+} / Zn^{2+}$) foi capaz de prever os dados de equilíbrio usando os coeficientes de seletividade determinados para os sistemas de metal único. Os resultados de equilíbrio multi-metal, de acordo com os coeficientes de seletividade, apresentaram maior preferência (afinidade) da biomassa em relação aos íons de chumbo, seguidos pelos íons de cobre, cádmio e zinco.

De acordo com Pavasant et al. (2006), um valor extremamente alto de R^2 para a isoterma de Langmuir indica que a bioissorção dos metais está relacionada à superfície da monocamada. Segundo os autores a bioissorção de íons metálicos provavelmente ocorreu em grupos funcionais/sítios de ligação na superfície do bioissorvente (monocamada). O mesmo fenômeno também foi observado neste trabalho.

Abdel -Aty et al. (2013) avaliaram a bioissorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} a partir de solução aquosa sobre a biomassa *Anabaena sphaerica*. Os estudos de isotermas de bioissorção indicaram que a bioissorção de Cd^{2+} e Pb^{2+} segue os modelos de Langmuir e Freundlich. As capacidades máximas de bioissorção ($q_{máx}$) foram 111,1 e 121,95 mg/g, (0,99 e 0,59 mmol/g), respectivamente, utilizando o modelo de Langmuir.

No trabalho desenvolvido por Gupta et al. (2003), a cinza de resíduo, um resíduo sólido da indústria de açúcar, foi utilizada para a remoção de cádmio e níquel em águas residuais. O material apresentou uma boa capacidade de bioissorção, sendo que o modelo de Langmuir se ajustou melhor que o modelo de Freundlich.

Os autores Pavasant et al. (2006) avaliaram a biossorção de íons cobre, cádmio, chumbo e zinco usando macroalga verde *Caulerpa lentilifera* como biossorvente. As isotermas de biossorção seguiram o modelo de Langmuir onde os metais que apresentaram melhores eficiências em ordem decrescente, foram: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$.

Hawari e Mulligan (2006) realizaram isotermas de adsorção para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} utilizando biomassa granular anaeróbica. Segundo os autores, a capacidade de adsorção aumentou de forma linear com a concentração de equilíbrio, sendo limitada pelo número fixo de sítios ativos de ligação na biomassa. Os dados de equilíbrio foram ajustados ao modelo de Langmuir e verificou-se que o $q_{máx}$ para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} foram 255, 60, 55 e 26 mg/g, (1,23, 0,53, 0,87 e 0,44 mmol/g), respectivamente.

A preocupação social desse trabalho foi apresentar um destino a esse resíduo. Foi verificado nesse item que a biomassa sem tratamento apresenta uma capacidade de biossorção interessante para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} . Além disso, cabe destacar que a capacidade de biossorção é apenas um dos fatores relevantes para a utilização do material/biossorvente ao nível industrial e/ou comercial. A disponibilidade e o custo do material são sem dúvidas os fatores mais importantes que tornam a utilização do material viável. Nesse sentido o resíduo de folha de eucalipto apresenta muitas vantagens com respeito a outras biomassas, pois é um segundo resíduo de um processo barato. Além do mais, a extração de seu óleo é uma fonte de renda alternativa e principalmente lucrativa para pequenos, médios e grandes agricultores, o que pode tornar essa prática totalmente viável.

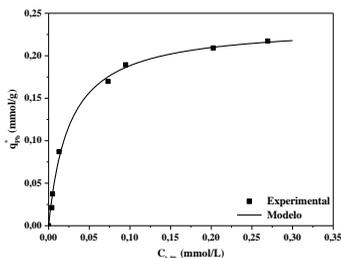
6.5.2 Isotermas de biossorção para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em solução monocomponente e multicomponente utilizando como biossorvente o resíduo da folha de eucalipto tratado com NaOH 0,4 mol/L

Isotermas de biossorção para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} utilizando resíduo da folha de eucalipto tratado com 0,4 mol/L NaOH foram obtidas, em solução monocomponente e multicomponente.

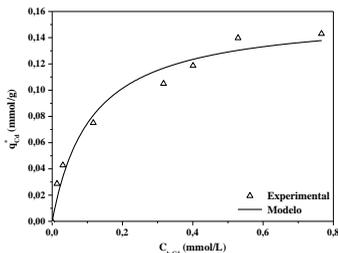
A Figura 26 apresenta as isotermas de biossorção monocomponente para (a) chumbo, (b) cádmio e (c) níquel e a Figura 27, as isotermas multicomponente.

O modelo de Langmuir foi aplicado aos dados de equilíbrio. As Figuras 26 e 27 mostram que o modelo de Langmuir representa bem os dados de equilíbrio para todos os compostos estudados. Os parâmetros estimados de Langmuir estão resumidos na Tabela 33.

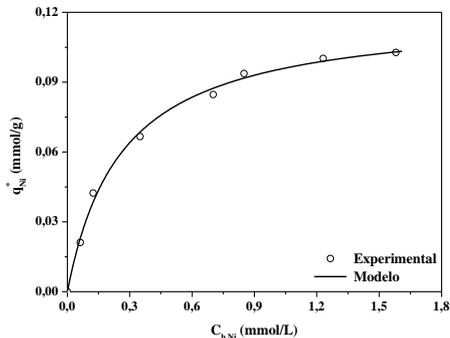
Figura 26 – Isotermas de biossorção monocomponente para (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} e (c) Ni^{2+} pelo resíduo da folha de eucalipto tratado com 0,4 mol/L NaOH. Condições experimentais: $[B] = 1 \text{ g/L}$; $[\text{Pb}^{2+}]$, $[\text{Cd}^{2+}]$ e $[\text{Ni}^{2+}] = 0 - 100 \text{ mg/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm; pH = 3,8.



(a)



(b)



(c)

Figura 27 – Isotermas de biossorção multicomponente para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} pelo resíduo da folha de eucalipto tratado com 0,4 mol/L NaOH. Condições experimentais: $[B] = 1$ g/L; $[Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}] = 0,048 - 0,048$ mmol/L; $T = 25$ °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm; pH = 3,8.

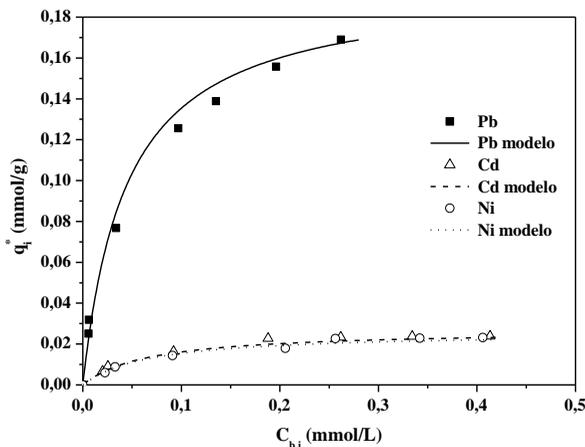


Tabela 32 – Parâmetros de equilíbrio das isotermas de biossorção obtidos com o modelo de Langmuir, para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , em sistema monocomponente e multicomponente, utilizando resíduo da folha de eucalipto tratado com 0,4 mol/L NaOH.

	Monocomponente			Multicomponente
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	$Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}$
$q_{máx}$ (mmol/g)	$0,236 \pm 0,005$	$0,15 \pm 0,01$	$0,1200 \pm 0,0001$	$0,228 \pm 0,009$
b_i (L/mmol)	$39,2 \pm 3,6$	$9,0 \pm 1,3$	$3,8000 \pm 0,0004$	$b_{Pb^{2+}} \quad 17,7 \pm 1,4$ $b_{Cd^{2+}} \quad 1,62 \pm 0,05$ $b_{Ni^{2+}} \quad 1,54 \pm 0,04$
R^2	0,995	0,979	0,998	0,983
Variância	$3,10 \times 10^{-5}$	$7,91 \times 10^{-5}$	$5,60 \times 10^{-6}$	$1,25 \times 10^{-5}$

Através da análise da Tabela 33 observa-se que o modelo de Langmuir se ajustou muito bem aos dados experimentais, pelos altos valores do coeficiente de correlação (R^2) e baixos valores de variância apresentados.

Além disso, observa-se que houve aumento nos valores de $q_{\text{máx}}$ obtidos para as amostras de resíduo da folha de eucalipto tratadas com 0,4 mol/L NaOH quando comparado as amostras não tratadas (Tabela 32), tanto em sistema monocomponente, como em sistema multicomponente.

Contudo, para os estudos posteriores em fluxo contínuo, se deu preferência para os estudos com o resíduo da folha de eucalipto sem tratamento, pois um dos propósitos iniciais deste trabalho foi avaliar o comportamento dessa biomassa em diferentes processos (batelada e fluxo contínuo). Cabe ressaltar que o tratamento da biomassa aumenta o custo do processo, pois é necessária a utilização de produtos químicos e além disso recursos humanos, por esse motivo ao nível industrial e/ou comercial será mais interessante, quando possível, a utilização da biomassa sem tratamento.

Além disso, durante o tratamento do resíduo da folha de eucalipto com solução básica (0,4 mol/L NaOH) ocorre perda significativa de biomassa, aproximadamente 23 – 27% após a secagem.

De acordo com a Tabela 34, vários autores trabalharam com biomassas de resíduos agrícolas e obtiveram capacidades de biossorção de chumbo, cádmio e níquel similares as encontradas nesse trabalho, evidenciando que os valores aqui apresentados estão de acordo com o que apresenta a literatura científica.

Tabela 33 – Comparação da capacidade de biossorção para remoção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} a partir de solução aquosa utilizando diferentes resíduos agrícolas relatados na literatura..

Biomassa	Pb^{2+} (mmol/g)	Cd^{2+} (mmol/g)	Ni^{2+} (mmol/g)	Referência
Resíduo da folha de eucalipto	0,22	0,14	0,09	Este trabalho
Resíduo da folha de eucalipto tratado com NaOH	0,23	0,15	0,12	Este trabalho
Casca de arroz			0,15	(BANSAL et al., 2009)
<i>M. oleifera</i> (Acácia Branca) casca			0,45	(REDDY et al., 2011)
Casca de amendoim	0,15			(QAISER; SALEEMI; UMAR, 2009)
Fermento de padaria			0,15	(PADMAVATHY, 2008)
<i>Ficus religiosa</i> folha			0,43	(ASLAM et al., 2010)

Casca de banana	0,03		0,11	(ANNADURAI, G; JUANG, R. S; LEE, 2003)
Carvão ativado de <i>Hyphaenethebaica</i>			0,08 e 0,23	(EL-SADAAWY; ABDELWAHAB, 2014)
Resíduos da fábrica de azeite de oliva			0,25	(NUHOGLU; MALKOC, 2009)
<i>Aspergillus niger</i>			0,11	(AMINI; YOUNESI; BAHRAMIFAR, 2009)
Quitosana		0,05		(JHA, I. N; IYENGAR, L; RAO, 1988)
Quitosana	0,07	0,07	0,04	(HUANG; CHUNG; LIOU, 1996)
Quitosana/Fibras de algodão	0,07		0,12	(ZHANG et al., 2008)
Serragem	0,03	0,04	0,04	(BULUT; TEZ, 2007)
Carvão Ativado de Caroço de Damasco	0,11	0,29	0,46	(KOBYA et al., 2005)
Microesferas de Proteína de Soja	1,13	1,07	3,01	(LIU et al., 2013)
Casca de cacau	0,02			(MEUNIER et al., 2003)
<i>Pseudomonas sp.</i>		4,44	9,47	(NAGASHETTI et al., 2013)
<i>Bacillus cereus</i>	0,17			(BABÁK et al., 2012)
<i>Aspergillus niger</i>		0,11		(BARROS JÚNIOR et al., 2003)
<i>Pleurotus ostreatus</i>	0,02			(OSMAN, M. S. E BANDYOPADHYAY, 1999)
Carvão ativado de palmeira	0,36			(BELLO; OLADIPO; OLATUNDE, 2010)
Quitosana		0,07		(HUANG; CHUNG; LIOU, 1996)
Folhas em pó de <i>Ficus religiosa</i>	0,08			(QAISER; SALEEMI; AHMAD, 2007)
Concha de caracol em pó		0,58		(ORODU; OLISEDEME; OKPU, 2014)
Café		0,01		(ORHAN;

6.6 CINÉTICAS DE BIOSSORÇÃO

A biossorção é um processo passivo físico-químico, onde ocorrem os mecanismos de: adsorção, troca de íons e complexação, sendo este fenômeno rápido e reversível (GADD, 2009).

A cinética de biossorção desempenha um importante papel na seleção e design de reatores e sistemas. É sabido que a biossorção dos metais é independente do metabolismo, por esse motivo, normalmente ocorre rapidamente, em particular para a adsorção de íons metálicos catiônicos (HE; CHEN, 2014).

Os ensaios cinéticos foram realizados variando-se a concentração inicial dos metais (50, 25 e 10 mg/L), o pH (3,8 e 2,0) da solução. Além disso, cinéticas com diferentes formas da biomassa (resíduo da folha de eucalipto sem tratamento, pré-tratados com NaOH e HNO₃) e usando Carvão Ativado como adsorvente. A concentração de biomassa de 1 g/L e diâmetro de partícula de 2,58 mm foram selecionadas com base nos resultados obtidos no item 6.4. A agitação (100 rpm) dos reatores, e temperatura (25 °C) foram mantidas constante.

6.6.1 Avaliação da liberação de matéria orgânica para a solução

É importante monitorar a quantidade de matéria orgânica liberada durante o processo de biossorção, pois esta pode afetar a capacidade de remoção dos metais, além de ser um fator prejudicial ao meio ambiente. Nesse sentido, no final de cada ensaio cinético os teores de carbono total, carbono orgânico e carbono inorgânico, liberados para solução aquosa durante a biossorção de chumbo, cádmio e níquel, utilizando resíduo de eucalipto, foram quantificados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 35.

Tabela 34 – Valores de carbono total , carbono inorgânico , carbono orgânico e pH final da solução nas cinéticas de biossorção de chumbo, cádmio e níquel utilizando o resíduo da folha de eucalipto como biossorvente.

Cinéticas Bateladas	CT (mg/L)	CI (mg/L)	CO (mg/L)	pH final
50 ppm Pb - 1g/L Biomassa - 2,58 mm – pH 3,8	46,8 ± 3,3	0,46 ± 0,06	46,3 ± 3,3	3,89
25 ppm Pb – 1 g/L Biomassa – 2,58 mm – pH 3,8	47,8 ± 2,8	0,77 ± 0,08	47,1 ± 2,7	4,02
10 ppm Pb – 1 g/L Biomassa – 2,58 mm – pH 3,8	45,8 ± 3,1	0,73 ± 0,05	45,1 ± 3,0	4,09
50 ppm Cd - 1g/L Biomassa - 2,58 mm – pH 3,8	46,5 ± 2,6	0,75 ± 0,06	45,8 ± 2,6	4,05
25 ppm Cd – 1 g/L Biomassa – 2,58 mm – pH 3,8	45,9 ± 2,3	0,8 ± 0,1	45,1 ± 2,2	3,99
10 ppm Cd – 1 g/L Biomassa – 2,58 mm – pH 3,8	45,2 ± 3,2	0,7 ± 0,2	44,6 ± 3,1	4,08
50 ppm Ni – 1 g/L Biomassa – 2,58 mm – pH 3,8	48,0 ± 1,8	0,59 ± 0,08	47,4 ± 1,7	3,96
25 ppm Ni – 1 g/L Biomassa – 2,58 mm – pH 3,8	45,8 ± 2,8	0,66 ± 0,04	45,1 ± 2,7	3,98
10 ppm Ni – 1 g/L Biomassa – 2,58 mm – pH 3,8	44,6 ± 2,0	0,52 ± 0,08	44,3 ± 1,9	4,05
50 ppm Pb, Cd, Ni – 1 g/L Biomassa – 2,58 mm – pH 3,8	44,9 ± 2,0	0,6 ± 0,1	44,3 ± 1,9	4,03
50 ppm Pb - 1g/L Biomassa- 2,58 mm - pH 2,0	44,6 ± 2,6	0,52 ± 0,03	44,0 ± 2,6	2,10
50 ppm Cd - 1g/L Biomassa- 2,58 mm - pH 2,0	46,3 ± 2,9	0,49 ± 0,04	45,8 ± 2,9	2,07
50 ppm Ni - 1g/L	46,5 ± 1,7	0,47 ± 0,05	46,0 ± 1,7	2,07

Biomassa- 2,58 mm - pH 2,0				
50 ppm Pb - 1g/L	10,9 ± 2,4	0,032 ± 0,008	10,9 ± 2,4	3,67
Biomassa - 2,58 mm - pH 3,8 – Tratada com HNO₃				
50 ppm Cd - 1g/L	11,1 ± 3,0	0,035 ± 0,005	11,1 ± 3,0	3,70
Biomassa - 2,58 mm - pH 3,8 – Tratada com HNO₃				
50 ppm Ni - 1g/L	10,9 ± 3,1	0,028 ± 0,007	10,9 ± 3,1	3,77
Biomassa - 2,58 mm - pH 3,8 – Tratada com HNO₃				
50 ppm Pb, Cd, Ni - 1g/L Biomassa - 2,58 mm - pH 3,8 – Trata- da com HNO₃	9,9 ± 3,1	0,022 ± 0,003	9,9 ± 3,1	3,75
50 ppm Pb - 1g/L	7,3 ± 1,1	0,017 ± 0,003	7,3 ± 1,1	4,20
Biomassa - 2,58 mm - pH 3,8 – Tratada com NaOH				
50 ppm Cd - 1g/L	7,1 ± 1,2	0,015 ± 0,004	7,1 ± 1,2	4,19
Biomassa - 2,58 mm - pH 3,8 – Tratada com NaOH				
50 ppm Ni - 1g/L	7,2 ± 1,3	0,012 ± 0,006	7,2 ± 1,3	4,15
Biomassa - 2,58 mm - pH 3,8 – Tratada com NaOH				
50 ppm Pb, Cd, Ni - 1g/L Biomassa - 2,58 mm - pH 3,8 – Trata- da com NaOH	7,2 ± 1,1	0,017 ± 0,008	7,2 ± 1,1	4,17

Conforme os dados apresentados na Tabela 35 verifica-se que não houve diferença significativa na concentração de carbono total liberado para a solução quando se altera o metal (chumbo, cádmio ou níquel) e a sua concentração (10, 25 ou 50 mg/L).

O tratamento realizado no resíduo da folha de eucalipto apresentou grande influência na liberação de carbono total para solução durante o processo de biossorção. Para a cinética com biomassa tratada com NaOH, a quantidade de carbono total liberado foi 84,47%, 84,68% e 84,44% menor do que a não tratada, para o chumbo, cádmio e níquel,

respectivamente. Já para o resíduo tratado com HNO_3 , o carbono total liberado foi 76,70%, 76,12% e 77,29% menor do que a não tratada, para o chumbo, cádmio e níquel, respectivamente.

Isso indica que o tratamento da biomassa antes da sua utilização promove remoção da matéria orgânica presente e conseqüentemente evita a liberação desta em solução durante o processo de remoção dos metais. Esses dados apresentam grande relevância, pois indicam que a biomassa tratada resolve o problema da liberação de carbono total em solução, atendendo a legislação brasileira (CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011).

Dessa maneira, essa informação pode contribuir com o desenvolvimento de trabalhos posteriores, onde será possível trabalhar com diferentes concentrações de biomassa ou mesmo utilizar esse material em processos em fluxo contínuo, onde serão obtidas melhores eficiências biossorbitivas. Contudo, uma análise de custo do processo deve ser feita para confirmar a viabilidade econômica da utilização desta biomassa tratada em aplicações industriais.

É relatada na literatura que as capacidades de adsorção determinadas, no sistema batelada, utilizando alga *Gelidium* como biossorbente, pode ter sofrido redução, devido a competição de íons metálicos entre a matéria orgânica solúvel (VILAR et al., 2008). Também foi verificado que a adsorção de íons Cu^{2+} em Al_2O_3 modificado diminuiu, à medida que a matéria orgânica dissolvida aumentou na solução (GRASSI; SHI; ALLEN, 2000). A adsorção de Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em amostras de lamas coletadas de águas residuais diminuiu em pH alcalino, devido a altas concentrações de matéria orgânica dissolvida em solução (WANG; HUANG; ALLEN, 2003).

Levando-se em conta o pH final registrado para as cinéticas, nota-se que não ocorreu grandes diferenças nos valores de pH registrados em relação ao pH inicial (3,8). Observou-se uma pequena variação, sendo que esta é insuficiente para provocar precipitação dos metais em solução. De acordo com os diagramas de especiação apresentados no Apêndice A, Cd^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} são as únicas espécies livres formadas no intervalo de pHs obtidos nos ensaios cinéticos apresentados na Tabela 35. Somente para valores de pH superiores a 8,0, diferentes espécies de cádmio e níquel podem ser formadas, as quais são menos solúveis, levando à precipitação dos mesmos. Para o Pb^{2+} , em valores de pH supe-

riores a 6,0 seria observada a formação de diferentes espécies menos solúveis.

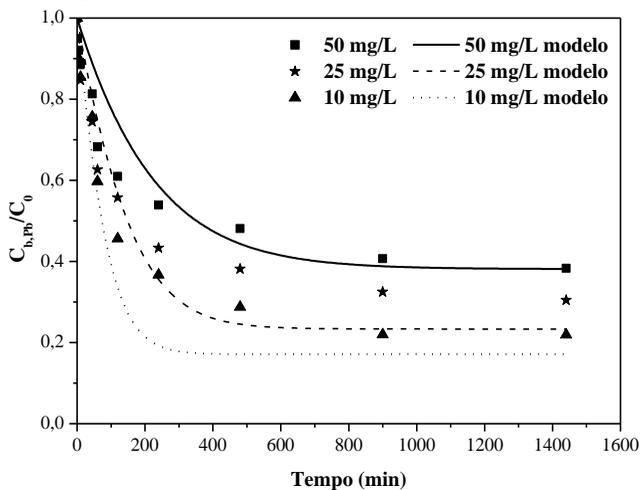
6.6.2 Avaliação da concentração inicial de metal no perfil cinético, utilizando resíduo da folha de eucalipto sem tratamento como biossorvente

Nesta seção foi avaliado o comportamento dos metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em diferentes concentrações (10, 25 e 50 mg/L) em solução monocomponente, na presença da biomassa resíduo da folha de eucalipto sem tratamento em pH ~ 3,8. Para avaliação dos resultados foi aplicado o modelo LDF (Langmuir Driving Force) proposto no item 4.7. Esse modelo foi utilizado com o objetivo de fornecer uma descrição quantitativa da dinâmica do processo de biossorção.

O modelo de transferência de massa foi desenvolvido com base nos seguintes pressupostos (Vilar et al. 2007, 2008): o efeito da difusão do filme externo na taxa de adsorção é negligenciável quando se aplica uma agitação adequada; a taxa de adsorção é controlada pelo modelo da força motriz linear (LDF); o processo de adsorção é isotérmico e há equilíbrio entre a camada limite e a dissolução dos compostos metálicos, conforme formulado pela isoterma de Langmuir; e as partículas são placas planas.

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 28, 29 e 30 para o chumbo, cádmio, e níquel, respectivamente. O perfil cinético está representado em cada figura como a variação da concentração adimensionalizada para cada metal em função do tempo, bem como os perfis do modelo LDF.

Figura 28 – Cinéticas de biossorção em diferentes concentrações iniciais de chumbo utilizando o resíduo da folha de eucalipto bruto como biossorbente. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; pH ≈ 3,8; DP = 2,58 mm; T = 25 °C; agitação = 100 rpm.



A partir dos dados apresentados na Figura 28 para o chumbo, é possível observar que para cinéticas de biossorção usando concentrações maiores a eficiência de remoção (%) do íon diminuiu e pela análise dos dados se observa que a capacidade de biossorção aumenta.

Para as concentrações de 50, 25 e 10 mg/L foram obtidos as porcentagens de remoção de 62, 67 e 80%, e capacidades de biossorção de $0,15 \pm 0,01$, $0,080 \pm 0,003$ e $0,040 \pm 0,002$ mmol/g, respectivamente.

A capacidade de adsorção dos metais aumenta com o aumento da concentração inicial dos íons metálicos, se a quantidade de biomassa for mantida constante (WANG; CHEN, 2006). Em contrapartida, na literatura, observa-se que a eficiência de biossorção (%) diminuiu com o aumento da concentração de íons metálicos (LU et al., 2006; (KADUKOVÁ; VIRČÍKOVÁ, 2005), sendo este o comportamento obtido no presente trabalho.

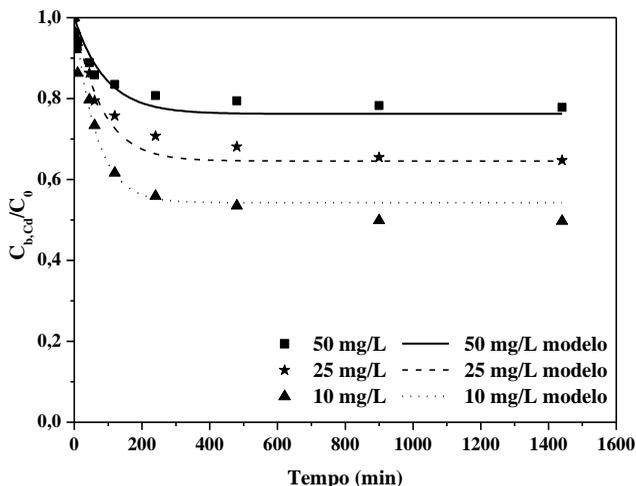
No trabalho desenvolvido por Anis, Haydar e Bari (2013), a capacidade de biossorção obtida para o chumbo foi de 0,46 mg/g (0,002

mmol/g) para 10 mg/L, e 2,53 mg/g (0,012 mmol/g) para 100 mg/L. Esse fenômeno foi explicado pelo aumento da força motriz para a transferência de massa entre a solução aquosa de maior concentração do metal e os sítios de ligação do biossorvente sólido.

Os autores Kariuki, Kiptoo e Onyancha (2017) avaliaram o efeito da concentração inicial de 25 a 1000 mg/L para o chumbo. Verificou-se que com aumento da concentração a porcentagem de remoção do chumbo diminui de 90,7% para 11,3%.

Uma menor concentração inicial provoca um transporte de íons lento da camada do filme para a superfície do adsorvente devido ao menor gradiente de concentração, o que implica em um menor coeficiente de difusão e menor força para transferência de massa (SINGH; PANT, 2006). Em síntese, o adsorvente é saturado mais rapidamente em maiores concentrações do adsorbato.

Figura 29 – Cinéticas de biossorção em diferentes concentrações iniciais de cádmio utilizando o resíduo da folha de eucalipto bruto como biossorvente. Condições experimentais: $[B] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} \approx 3,8$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm.



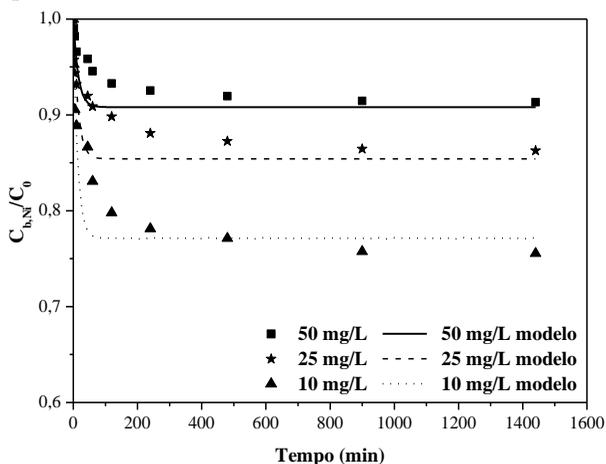
Os perfis cinéticos obtidos na Figuras 29 para o cádmio demonstram o mesmo comportamento que o observado para o chumbo. Onde em concentrações maiores a eficiência de remoção (%) do íon

cádmio diminuiu e pela análise dos dados a capacidade de bio sorção aumentou.

Para as concentrações de 50, 25 e 10 mg/L foram obtidos porcentagens de remoção de 22, 35 e 50%, e capacidades de bio sorção de $0,090 \pm 0,004$, $0,063 \pm 0,002$ e $0,038 \pm 0,003$ mmol/g, respectivamente.

O efeito da concentração na bio sorção de íons cádmio foi avaliado no trabalho de Song et al. (2017). Variou-se a concentração de cádmio na faixa de 50-150 mg/L, e a capacidade de bio sorção aumentou de 22,33 para 42,18 mg/g (0,20 para 0,38 mmol/g). Contudo, a porcentagem de remoção diminuiu de 94,66 para 34,37%.

Figura 30 – Cinéticas de bio sorção em diferentes concentrações iniciais de níquel utilizando o resíduo da folha de eucalipto bruto como bio sorvente. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; pH \approx 3,8; DP = 2,58 mm; T = 25 °C; agitação = 100 rpm.



Da mesma forma que para o chumbo e para o cádmio, usando concentrações maiores de níquel (Figura 30) a eficiência de remoção (%) do íon diminuiu e pela análise dos dados a capacidade de bio sorção aumentou.

Para as concentrações de 50, 25 e 10 mg/L foram obtidos porcentagens de remoção de 9, 14 e 23%, e capacidades de bioissorção de $0,070 \pm 0,003$, $0,060 \pm 0,002$ e $0,040 \pm 0,004$ mmol/g, respectivamente.

O efeito da concentração de Ni^{2+} em solução foi estudado por Pandey et al. (2007). A eficiência bioissorativa diminuiu de 95 para 42% com o aumento na concentração de íons níquel de 5 para 250 mg/L, que segundo os autores, o bioissorvente estava se aproximando de sua capacidade máxima de bioissorção.

Analisando as Figuras 28, 29 e 30 pode-se perceber que o equilíbrio dos metais ocorreu aproximadamente em 400, 200 e 150 min para o chumbo, cádmio e níquel, respectivamente. Esses tempos de equilíbrio são semelhantes aos encontrados na literatura (BARKA et al., 2013; RAJAMOHAN et al., 2014; DENIZ; KARABULUT, 2017; AHMAD; BHAT; BUANG, 2018). No entanto, foram propostos tempos de até 24 h para sistemas envolvendo a remoção de metais com outros materiais adsorventes (VÁZQUEZ et al., 2002), e outros materiais precisam ainda mais tempo para alcançar o estado de equilíbrio (HANZLÍK et al., 2004).

De acordo com os ensaios realizados em diferentes concentrações, pode-se concluir que o metal que apresentou maior afinidade com o bioissorvente foi o Pb^{2+} seguido de Cd^{2+} e Ni^{2+} .

No trabalho de Chiban et al. (2011), *Carpobrotus edulis* plant foi utilizado como bioissorvente para remoção de íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , NO_3^- , H_2PO_4^- em sistemas mono e multicomponente. Em solução monocomponente a eficiência de bioissorção foi maior para o chumbo e em terceiro lugar para o cádmio, na seguinte ordem: $\text{Pb}^{2+} > \text{NO}_3^- > \text{Cd}^{2+} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$, sendo as capacidades 175 (0,84 mmol/g), 125, 28 (0,25 mmol/g) e 26 mg/g, respectivamente, indicando que o chumbo apresentou maior afinidade com a biomassa do que o cádmio.

A diminuição na porcentagem de bioissorção (%) com o aumento da concentração pode ser atribuída à ausência de sítios suficientes para efetuar as ligações. Em concentrações mais baixas, todos os íons metálicos da solução podem interagir com os sítios ativos e, portanto, a porcentagem de bioissorção (%) será mais alta. Em concentrações mais elevadas, um menor rendimento de adsorção é observado, devido à saturação dos locais de adsorção (OVES; KHAN; ZAIDI, 2013).

A Tabela 36 apresentada a seguir destaca os parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF nas diferentes cinéticas monocomponentes.

Tabela 35 – Parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF nas cinéticas monocomponentes para os metais chumbo, cádmio e níquel em diferentes concentrações iniciais.

Parâmetros operacionais	Chumbo		Cádmio		Níquel				
DP (mm)	2,58		2,58		2,58				
pH	3,8		3,8		3,8				
MM (g/mol)	207,2		112,411		58,69				
q_{max} (mmol/g)	0,216 ± 0,007		0,135 ± 0,005		0,0910 ± 0,0002				
b_i (L/mmol)	33,8 ± 4,4		8 ± 1		5,6328 ± 0,0004				
$k_{p,i} \alpha_p$ (1/min)	0,0036		0,0101		0,0645				
τ_d (min)	833		297		46				
D_h (cm ² /s)	3,0 x 10 ⁻⁷		9,0 x 10 ⁻⁷		5,9 x 10 ⁻⁶				
Parâmetros estatísticos	Concentração (mg/L)								
R^2	10	25	50	10	25	50	10	25	50
	0,89	0,87	0,86	0,96	0,96	0,87	0,81	0,72	0,70

Segundo Marcus (2016) a difusividade molecular dos íons metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa são: $9,4 \times 10^{-6}$ cm²/s, $7,2 \times 10^{-6}$ cm²/s e $6,79 \times 10^{-6}$ cm²/s, respectivamente. Os valores de difusividade homogênea encontrados para os respectivos metais foram: $3,0 \times 10^{-7}$ cm²/s para o Pb^{2+} ; $9,0 \times 10^{-7}$ cm²/s para o Cd^{2+} e $5,9 \times 10^{-6}$ cm²/s para o Ni^{2+} . Percebe-se que os valores de difusividade molecular dos íons em solução aquosa são maiores que os valores de difusividade homogênea, o que apresenta coerência, pois a taxa de difusão em solução aquosa deve ser maior do que na superfície sólida; sugerindo que existe uma resistência ao processo de difusão. Além disso, pode-se observar de acordo com os valores de difusividade homogênea obtidos no sistema com a biomassa sem tratamento, que os íons de níquel difundem mais rapidamente, seguido de cádmio e chumbo.

Através da análise da Tabela 36, é possível observar que o modelo LDF se ajustou razoavelmente bem aos dados experimentais, com valores de coeficiente de correlação (R^2) variando entre 0,70 – 0,96 e baixos valores de variância ($S^2_{yx} = (\text{valores experimentais} - \text{valores teóricos})^2$).

Com respeito ao parâmetro $k_p \cdot a_p$, os valores obtidos foram semelhantes aos encontrados na literatura, sendo estes na mesma ordem de grandeza, usando condições experimentais muito semelhantes: para o cádmio (0,032 e 0,086) utilizando alga *Gelidium* como bioissorvente (VILAR; BOTELHO; BOAVENTURA, 2006). Para o níquel (0,018; 0,023; 0,064 e 0,018), utilizando as biomassas: *A. nodosum*, *F. spiralis*, *L. hyperborea* e *P. canaliculata*, respectivamente. (CECHINEL et al., 2016).

A bioissorção de íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pela macroalga *Caulerpa lentillifera* foi investigada por (PAVASANT et al., 2006). As cinéticas de bioissorção dos metais foram regidas pelos modelos de transferência de massa externa e pelo modelo de difusão intrapartícula. Os resultados experimentais indicaram que o Cd^{2+} foi o componente que apresentou maior mobilidade na matriz da biomassa, seguido pelo Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. As diferenças nas difusividades dos quatro metais foram justificadas pelas variações nas propriedades dos metais e nas interações destes e a biomassa.

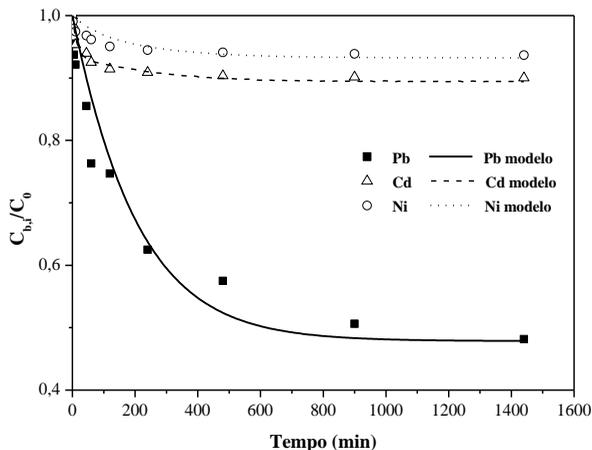
Para o chumbo, no trabalho de Vilar, Botelho e Boaventura (2007), os valores obtidos para o parâmetro $k_p \cdot a_p$ na concentração de 54 mg/L e 42 mg/L foram de $0,12 \text{ min}^{-1}$ e $0,38 \text{ min}^{-1}$, para as algas *Gelidium* e resíduos de algas, respectivamente. A diferença entre os valores pode ser explicado por diversos fatores, visto que o autor utilizou matérias primas diferentes, concentração de biomassa de 4 g/L e pH 5,3.

6.6.3 Avaliação da influência de uma solução de metal multicomponente no perfil cinético, utilizando resíduo da folha de eucalipto sem tratamento

Nesta seção foi avaliado o comportamento do Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em solução multicomponente, na concentração de 0,2413 mmol/L de cada metal, utilizando como bioissorvente o resíduo da folha de eucalipto sem tratamento na concentração de 1 g/L e pH de 3,8.

A Figura 31 representa a variação da concentração adimensionalizada, para os metais chumbo, cádmio e níquel em função do tempo.

Figura 31 – Cinéticas de bioissorção para Pb, Cd e Ni em sistema multicomponente utilizando o resíduo da folha de eucalipto bruto como bioissorvente. Condições experimentais: $[Pb^{2+}, Cd^{2+} \text{ e } Ni^{2+}] = 0,2413 \text{ mmol/L}$ de cada metal; $[B] = 1 \text{ g/L}$; $pH \approx 3,8$; $DP = 2,58 \text{ mm}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm.



Para a cinética multicomponente, utilizando-se as mesmas concentrações molares dos metais chumbo, cádmio e níquel em solução, obtiveram-se maiores capacidades de bioissorção e melhores eficiências de remoção para o chumbo, seguido do cádmio e posteriormente do níquel. As capacidades de bioissorção e eficiências de remoção para o chumbo, cádmio e níquel foram $0,122 \pm 0,001 \text{ mmol/g}$ e $50,34\%$, $0,023 \pm 0,001 \text{ mmol/g}$ e $9,99\%$ e $0,0094 \pm 0,0007 \text{ mmol/g}$ e $6,51\%$, respectivamente.

Em termos molares pode-se comparar os resultados à cinética monocomponente na concentração de 50 mg/L ($0,24 \text{ mmol/L}$) para o chumbo, onde a capacidade de bioissorção no sistema multicomponente, com essa mesma concentração de Pb, porém na presença de Cd e Ni diminuiu cerca de 19%. Já para o íon cádmio, comparando a cinética monocomponente na concentração de 25 mg/L ($\approx 0,22 \text{ mol/L}$), a capacidade de bioissorção do cádmio na presença de íons de chumbo e níquel diminuiu 63%. Com esses resultados, pode-se dizer que o grau de interferência de Cd e Ni na bioissorção de Pb é muito menor, demonstrando

uma maior afinidade dos íons de chumbo com os sítios de ligação presentes na biomassa.

Essas diferenças nas capacidades de bioadsorção do sistema multicomponente para o sistema monocomponente podem ser explicadas pela competitividade dos metais pelos sítios ativos da biomassa. O aumento da concentração de poluentes concorrentes geralmente reduzirá a remoção bioadsorção do poluente alvo (FOUREST; CANAL; ROUX, 1994).

Bhatnagar et al. (2012) estudaram a bioadsorção dos sistemas metálicos Pb^{2+}/Cu^{2+} , Pb^{2+}/Cd^{2+} e Pb^{2+}/Zn^{2+} usando o alga *Gelidium*. Eles relataram que a presença de Cd^{2+} e Zn^{2+} leva a uma diminuição na capacidade de bioadsorção de Pb^{2+} e há forte competição entre Cu^{2+} e Pb^{2+} .

Utilizando a biomassa *Pelvetia canaliculata* como bioadsorvente, foi observado que em altas concentrações de metal, todos os sítios de ligação são facilmente ocupados pelos íons metálicos. Os íons de chumbo deslocam os íons de cobre, zinco e cádmio previamente ligados a biomassa, devido ao fato de que os íons de chumbo têm maior afinidade com os sítios de ligação. Esse fenômeno é mais pronunciado para os íons Cd^{2+} e Zn^{2+} (HACKBARTH et al., 2015).

A adsorção de qualquer íon metálico da fase aquosa para a fase sólida é um processo complexo. Inicialmente, ocorre a difusão de íons através da camada limite para a superfície das partículas sólidas (difusão do filme), seguido pelo transporte de íons metálicos da superfície das partículas sólidas aos seus poros interiores (difusão dos poros ou difusão intrapartícula), que provavelmente será um processo lento, portanto, pode ser o passo determinante da velocidade (ELKADY; MAHMOUD; ABD-EL-RAHMAN, 2011). Quando se tem uma solução multicomponente, esse processo é afetado pela competição dos metais pelos sítios ativos do bioadsorvente, diminuindo a capacidade de bioadsorção individual de cada metal.

A Tabela 37 apresentada abaixo destaca os parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF para a cinética multicomponente.

Tabela 36 – Parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF na cinética multicomponente para os metais chumbo, cádmio e níquel em concentração molar de 0,2413 mmol/L de cada metal.

Parâmetros operacionais	Condições experimentais		
DP (mm)	2,58		
pH	3,8		
$q_{m\acute{a}x}$ (mmol/g)	0,223 ± 0,008		
$b_{Pb^{2+}}$ (L/mmol)	17,93 ± 1,11		
$b_{Cd^{2+}}$ (L/mmol)	1,94 ± 0,01		
$b_{Ni^{2+}}$ (L/mmol)	1,19 ± 0,02		
$k_{p,(Pb^{2+})} a_p$ (1/min)	0,0036		
$k_{p,(Cd^{2+})} a_p$ (1/min)	0,0101		
$k_{p,(Ni^{2+})} a_p$ (1/min)	0,0645		
Parâmetros estatísticos	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Ni ²⁺
R ²	0,932	0,936	0,773

Através da análise da Tabela 37, é possível observar que o modelo LDF se ajustou bem aos dados experimentais, exceto para o níquel. Altos valores do coeficiente de correlação (R^2) foram obtidos para os metais chumbo e cádmio.

Os valores de difusividade homogênea para o sistema multicomponente são os mesmos que os obtidos em sistema monocomponente apresentados anteriormente, pois para ambos sistemas os valores de $k_p \cdot a_p$ são iguais.

6.6.4 Influência do tratamento da biomassa resíduo da folha de eucalipto na remoção de Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺

Foram realizados dois tratamentos (0,4 mol/L NaOH e 0,4 mol/L HNO₃) na biomassa com o objetivo de aumentar a capacidade de biossorção dos íons Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺. Os perfis cinéticos foram obtidos e comparados com as amostras sem tratamento e são apresentados nas Figuras 32, 33 e 34 para Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, respectivamente.

Como já demonstrado anteriormente (item 6.6.1) esses tratamentos diminuíram a concentração de matéria orgânica liberada em solução.

Figura 32 – Perfil cinético da concentração de chumbo na fase líquida (símbolos abertos) e sólida (símbolos cheios) usando as três formas do resíduo da folha de eucalipto como biossorvente. Condições experimentais: $[Pb^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $[B] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3,8$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{Agitação} = 100 \text{ rpm}$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$.

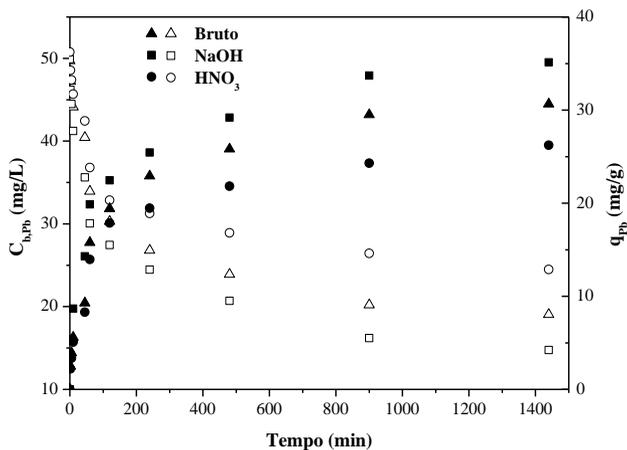


Figura 33 – Perfil cinético da concentração de cádmio na fase líquida (símbolos abertos) e sólida (símbolos cheios) usando as três formas do resíduo da folha de eucalipto como bioissorvente. Condições experimentais: $[Cd^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $[B] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3,8$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{Agitação} = 100 \text{ rpm}$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$.

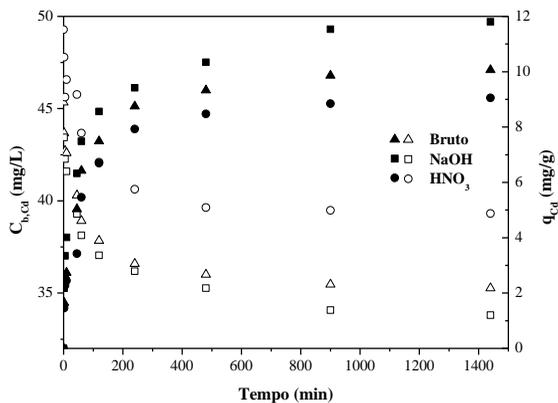
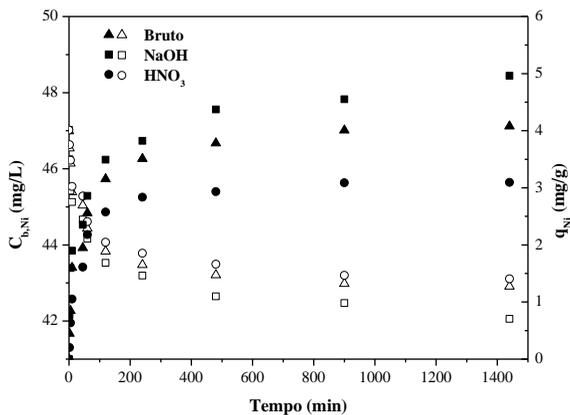


Figura 34 – Perfil cinético da concentração de níquel na fase líquida (símbolos abertos) e sólida (símbolos cheios) usando as três formas do resíduo da folha de eucalipto como bioissorvente. Condições experimentais: $[Ni^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $[B] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3,8$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{Agitação} = 100 \text{ rpm}$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$.



A partir da aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem aos dados experimentais apresentados nas Figuras 32, 33 e 34, foi possível obter os parâmetros cinéticos, e estes são apresentados na Tabela 38, 39 e 40 para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Os gráficos com os ajustes aos modelos podem ser observados no Apêndice B.

De acordo com as Figuras 32, 33 e 34, observa-se que a velocidade, ou seja, a taxa de remoção inicial dos metais é rápida para todos os casos avaliados. Ao final do processo de biossorção, remoções de 61,66, 70,42 e 51,57% para o Pb^{2+} , 22,23, 25,90 e 20,24% para Cd^{2+} e 8,69, 10,57 e 8,30 % para o Ni^{2+} , foram obtidas para amostras sem tratamento e tratadas com NaOH, HNO_3 , respectivamente. Portanto, o tratamento básico melhorou a eficiência de biossorção dos íons metálicos, já o tratamento ácido prejudicou o processo frente aos resultados obtidos com a amostra sem tratamento.

Tabela 37 – Parâmetros cinéticos obtidos para remoção de Pb^{2+} utilizando o resíduo da folha de eucalipto em diferentes formas. Condições experimentais: $[B] = 1 \text{ g/L}$; $DP = 2,58 \text{ mm}$; $[Pb^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $pH = 3,8$; $Agitação = 100 \text{ rpm}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Modelo de pseudo-primeira ordem			
Parâmetros Cinéticos	Sem tratamento	HNO₃	NaOH
$q_{exp} \text{ (mg/g)}$	30,6	26,2	35,1
$q_{exp} \text{ (mmol/g)}$	0,14	0,12	0,16
$q_1 \text{ (mg/g)}$	$30,7 \pm 0,9$	$18,4 \pm 0,2$	$31,2 \pm 0,7$
$q_1 \text{ (mmol/g)}$	$0,148 \pm 0,004$	$0,0884 \pm 0,0009$	$0,150 \pm 0,003$
$k_1 \text{ (1/min)}$	$0,095 \pm 0,001$	$0,078 \pm 0,002$	$0,094 \pm 0,002$
$r_1 \text{ (mg/g/min)}$	2,916	2,277	2,932
R^2	0,948	0,991	0,960
Modelo de pseudo-segunda ordem			
Parâmetros Cinéticos	Sem tratamento	HNO₃	NaOH
$q_2 \text{ (mg/g)}$	$31,7 \pm 0,8$	$25,5 \pm 0,3$	$33,9 \pm 0,4$
$q_2 \text{ (mmol/g)}$	$0,152 \pm 0,003$	$0,123 \pm 0,001$	$0,163 \pm 0,001$
$k_2 \text{ (g/mg/min)}$	$0,0039 \pm 0,0004$	$0,0025 \pm 0,00001$	$0,0061 \pm 0,0001$
$r_2 \text{ (mg/g/min)}$	3,919	1,625	7,010
R^2	0,973	0,994	0,985

Tabela 38 - Parâmetros cinéticos obtidos para remoção de Cd^{2+} utilizando o resíduo da folha de eucalipto em diferentes formas. Condições experimentais: $[B] = 1 \text{ g/L}$; $DP = 2,58 \text{ mm}$; $[Cd^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $pH = 3,8$; $Agitação = 100 \text{ rpm}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Modelo de pseudo-primeira ordem			
Parâmetros Cinéticos	Sem tratamento	HNO₃	NaOH
$q_{exp} \text{ (mg/g)}$	10,06	9,0	11,8
$q_{exp} \text{ (mmol/g)}$	0,08	0,08	0,10
$q_1 \text{ (mg/g)}$	$9,4 \pm 0,7$	$9,2 \pm 0,6$	$10,6 \pm 0,8$
$q_1 \text{ (mmol/g)}$	$0,083 \pm 0,006$	$0,081 \pm 0,005$	$0,094 \pm 0,007$
$k_1 \text{ (1/min)}$	$0,018 \pm 0,001$	$0,017 \pm 0,0002$	$0,026 \pm 0,004$
$r_1 \text{ (mg/g/min)}$	0,169	0,156	0,275
R^2	0,983	0,998	0,960

Modelo de pseudo-segunda ordem			
Parâmetros Cinéticos	Sem tratamento	HNO₃	NaOH
q₂ (mg/g)	10,0 ± 0,7	9,2 ± 0,4	11,3 ± 0,9
q₂ (mmol/g)	0,088 ± 0,006	0,081 ± 0,003	0,100 ± 0,008
k₂ (g/mg/min)	0,0030 ± 0,0004	0,0026 ± 0,0001	0,0032 ± 0,0001
r₂ (mg/g/min)	0,300	0,239	0,408
R²	0,997	0,999	0,987

Tabela 39 - Parâmetros cinéticos obtidos para remoção de Ni²⁺ utilizando o resíduo da folha de eucalipto em diferentes formas. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; [Ni²⁺] = 50 mg/L; pH = 3,8; Agitação = 100 rpm; T = 25 °C.

Modelo de pseudo-primeira ordem			
Parâmetros Cinéticos	Sem tratamento	HNO₃	NaOH
q_{exp} (mg/g)	4,07	3,1	5,0
q_{exp} (mmol/g)	0,06	0,05	0,08
q₁ (mg/g)	3,51 ± 0,03	2,9 ± 0,5	4,5 ± 0,3
q₁ (mmol/g)	0,0598 ± 0,0005	0,049 ± 0,008	0,076 ± 0,005
k₁ (1/min)	0,061 ± 0,020	0,026 ± 0,005	0,079 ± 0,002
r₁ (mg/g/min)	0,214	0,075	0,355
R²	0,929	0,984	0,981
Modelo de pseudo-segunda ordem			
Parâmetros Cinéticos	Sem tratamento	HNO₃	NaOH
q₂ (mg/g)	4,1 ± 0,7	3,10 ± 0,05	4,83 ± 0,07
q₂ (mmol/g)	0,06 ± 0,01	0,0528 ± 0,0008	0,082 ± 0,001
k₂ (g/mg/min)	0,0063 ± 0,0007	0,0055 ± 0,0003	0,0093 ± 0,0004
r₂ (mg/g/min)	0,105	0,052	0,216
R²	0,999	0,999	0,995

Referindo-se aos ajustes dos modelos, nota-se que o R² de ambos apresentou um bom ajuste aos dados experimentais.

Pela análise do Teste F entre os dois modelos, obtêm-se para o chumbo e para o cádmio nas condições: sem tratamento, tratado com HNO₃ e tratado com NaOH os F calculados, todos menores que o F tabelado (F crítico = 3,787), portanto não havendo diferença significati-

va ao nível de 95% entre os modelos . Para o níquel apenas a condição sem tratamento apresentou o F calculado (3,987) maior que o F tabelado apresentando diferença significativa ao nível de 95% entre os modelos, onde o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor.

Observando as Tabelas 38, 39 e 40 é interessante destacar pelos valores de r_1 e r_2 que a taxa de remoção foi maior para as amostras tratadas com NaOH, seguidas das amostras sem tratamento e posteriormente para as com tratamento ácido.

Se percebe que os diferentes tratamentos realizados na biomassa alteraram a capacidade de bioadsorção dos íons metálicos. Verifica-se que o tratamento com NaOH aumentou a capacidade de bioadsorção da biomassa e o tratamento com HNO_3 diminuiu.

Segundo Freitas (2007), o NaOH, diminui a protonação, permitindo a ligação do sódio aos grupos funcionais; desta forma, promove um aumento da atração eletrostática da biomassa pelos cátions, facilitando a troca iônica, consequentemente aumentando a capacidade de remoção.

O efeito do pré-tratamento na capacidade de bioadsorção de íons metálicos pelo fungo *Penicillium lanosa-coeruleum* foi investigado por Lhan et al. (2004). Eles verificaram que com pré-tratamentos como aquecimento, solução de NaOH e detergentes aumentaram significativamente a bioadsorção de Pb^{2+} e Cu^{2+} .

Aplicando um pré-tratamento alcalino, a capacidade de bioadsorção da biomassa *Mucor rouxii* foi significativamente aumentada em comparação com o tratamento em autoclave (YAN; VIRARAGHAVAN, 2000).

Em um estudo realizado por Galun et al. (1986), *Penicillium digitatum*, tratado com NaOH apresentou um aumento na bioadsorção de Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . A remoção de impurezas da superfície, ruptura da membrana celular e a exposição de novos sítios de ligação disponíveis para bioadsorção de metais após o pré-tratamento alcalino pode ser a razão para o aumento da bioadsorção.

Segundo Muraleedharan (1990), o tratamento alcalino da biomassa pode destruir enzimas autolíticas que provocam a putrefação da biomassa, além de remover os lipídeos e proteínas que mascaram sítios de ligação, liberando novos sítios e permitindo novas ligações com íons metálicos.

O pré-tratamento ácido de *Mucor rouxii* diminuiu significativamente a bioadsorção de metais pesados (YAN; VIRARAGHAVAN, 2000). Isto está de acordo com o verificado pelos autores Kapoor e Viraraghavan (1998), no caso de *Aspergillus niger*. Este fenômeno é atribuído à ligação dos íons H^+ à biomassa após tratamento com ácido, o que pode ser responsável pela redução na bioadsorção dos metais pesados.

Os autores Bux e Kasan (1994) sugeriram que quanto maior a eletronegatividade da biomassa, maior a atração e a adsorção de cátions de metais pesados. Assim, os íons H^+ residuais do ácido na biomassa pré-tratada de *Mucor rouxii* podem ter diminuído a concentração de cargas negativas do bioadsorvente, resultando numa redução da capacidade de bioadsorção.

No trabalho de Amna, Bajwa e Manzoor (2011) foram realizados pré-tratamentos na biomassa do fungo *Aspergillus niger van. Tieghen* usando diferentes tipos de bases e sais: NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , NaCl e $CaCl_2$, ácidos: HCl e H_2SO_4 e detergente para bioadsorção de Cu^{2+} e Ni^{2+} . Os pré-tratamentos com NaOH e Na_2CO_3 melhoraram as eficiências de bioadsorção. Os sais $NaHCO_3$, NaCl, $CaCl_2$ e o detergente reduziram de 10-40% a eficiência. Os tratamentos ácidos diminuíram a porcentagem de bioadsorção em 80%.

Foi realizado um tratamento ácido (0,1 M HNO_3) e outro básico (0,1 M NaOH) no bioadsorvente fungo *Humicola sp.*, com a finalidade de melhorar a remoção de íons Cd^{2+} . Verificou-se que a capacidade de bioadsorção para as amostras tratadas com NaOH, HNO_3 e sem tratamento, foram: 72,46 mg/g, 67,70 mg/g e 67,51 mg/g, respectivamente (NETPAE, 2015).

Agaricus bisporus mostrou ser um excelente bioadsorvente na remoção de chumbo em coluna de leito fixo. O tratamento da biomassa com NaOH proporcionou melhoras na eficiência de bioadsorção (LONG et al., 2014).

Song et al. (2017) avaliaram a bioadsorção de íons cádmio utilizando como bioadsorvente resíduos de *Auricularia auricula* tratada com NaOH, e obtiveram uma capacidade de bioadsorção de 47,62 mg/g. Segundo os autores o hidróxido de sódio pode remover as impurezas sobre o adsorvente e proporcionar mais espaço para a ligação com o cádmio, além disso, aumentar a polaridade do adsorvente.

Através de pré-tratamentos ácido e básico na biomassa *Oedogonium sp.*, Gupta e Rastogi (2008), aumentaram substancialmente a

capacidade de biossorção de Cd^{2+} utilizando NaOH. O pré-tratamento ácido não aumentou a eficiência de biossorção.

6.6.4.1 Aplicação do modelo LDF aos dados cinéticos obtidos com a biomassa tratada com NaOH

Como o tratamento com 0,4 mol/L de NaOH melhorou a capacidade de biossorção do resíduo da folha de eucalipto, os dados cinéticos monocomponente apresentados no item 6.6.4 foram ajustados ao modelo LDF.

Além disso, foi realizada a cinética multicomponente com a biomassa tratada com NaOH, com uma concentração inicial de cada metal de 0,2413 mmol/L, pH 3,8, a fim de avaliar a eficiência dessa biomassa na remoção dos metais na mistura.

Conforme já mencionado, o modelo de transferência de massa pode fornecer uma descrição quantitativa da dinâmica do processo. O perfil cinético para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} está representado na Figura 35 para os dados monocomponente, e, na Figura 36 para os dados multicomponente, assim como os perfis obtidos pelo modelo de transferência de massa proposto no item 4.7.

De acordo com as Figuras 35 e 36, observa-se que as curvas preditas pelo modelo de transferência de massa para todas as espécies iônicas (Cd^{2+} , Pb^{2+} , e Ni^{2+}) em fase líquida, mostraram uma boa concordância com os dados experimentais.

As Tabelas 41 e 42 destacam os parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF nas cinéticas monocomponentes e multicomponente, respectivamente.

Nas Tabelas 41 e 42 também são apresentados os coeficientes de difusividade homogênea do íon na partícula (D_h) e as constantes de tempo de difusão (τ_d) obtidos nos dois sistemas em batelada a pH 3,8, para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , utilizando o resíduo da folha de eucalipto tratado com 0,4 mol/L de NaOH como biossorvente. Considerando a espessura das partículas placas planas, como 2,36 mm.

Figura 35 – Cinéticas de biossorção para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em sistema mono-componente utilizando o resíduo da folha de eucalipto tratado com NaOH como biossorvente. Condições experimentais: $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} \approx 3,8$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm.

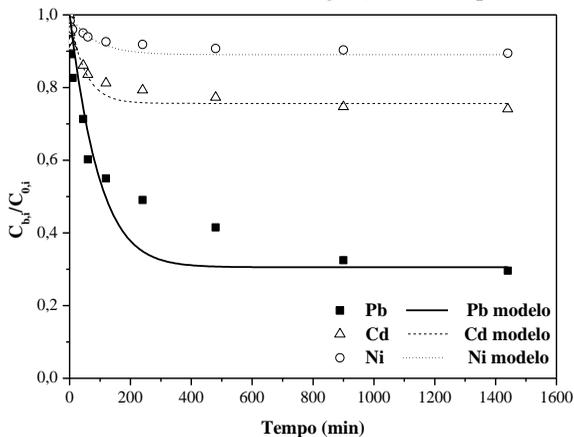


Figura 36 – Cinéticas de biossorção para Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em sistema multi-componente utilizando o resíduo da folha de eucalipto tratado com NaOH como biossorvente. Condições experimentais: $[\text{Pb}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = 0,2413 \text{ mmol/g}$; $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} \approx 3,8$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm.

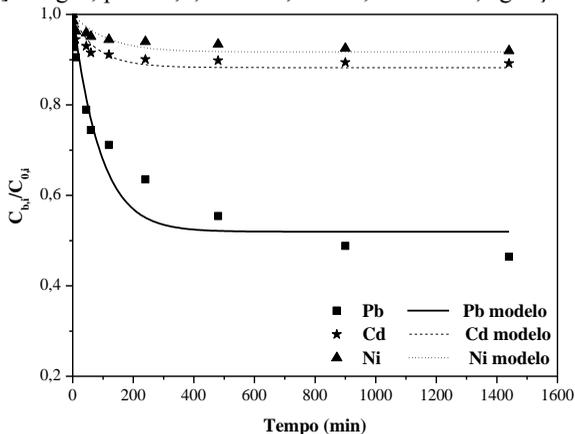


Tabela 40 – Parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF nas cinéticas monocomponentes, para os metais chumbo, cádmio e níquel, utilizando a biomassa tratada com 0,4 mol/L NaOH como bioissorvente.

Parâmetros operacionais	Chumbo	Cádmio	Níquel
DP (mm)	2,58	2,58	2,58
pH	3,8	3,8	3,8
$q_{máx}$ (mmol/g)	$0,236 \pm 0,005$	$0,15 \pm 0,01$	$0,1200 \pm 0,0001$
b_i (L/mmol)	$39,2 \pm 3,6$	$9,0 \pm 1,3$	$3,8000 \pm 0,0004$
$k_{p,i} a_p$ (1/min)	0,0081	0,0119	0,0182
D_h (cm ² /s)	$7,0 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$
τ_d (min)	370	252	165
Parâmetros estatísticos			
S^2_{yx}	0,0622	0,0090	0,0028
S^2_R	0,0062	0,0009	0,0003
R^2	0,899	0,882	0,764

Tabela 41 – Parâmetros operacionais e estatísticos obtidos com a aplicação do modelo LDF na cinética multicomponente para os metais chumbo, cádmio e níquel em concentração molar de 0,2413 mmol/L, utilizando a biomassa tratada com 0,4 mol/L NaOH como bioissorvente.

Parâmetros operacionais	Condições experimentais
DP (mm)	2,58
pH	3,8
$q_{máx}$ (mmol/g)	$0,228 \pm 0,009$
$b_{Pb^{2+}}$ (L/mmol)	$17,7 \pm 1,4$
$b_{Cd^{2+}}$ (L/mmol)	$1,62 \pm 0,05$
$b_{Ni^{2+}}$ (L/mmol)	$1,54 \pm 0,04$
$k_{p,(Pb^{2+})} a_p$ (1/min)	0,0081
$k_{p,(Cd^{2+})} a_p$ (1/min)	0,0119
$k_{p,(Ni^{2+})} a_p$ (1/min)	0,0182
$\tau_{d,(Pb^{2+})}$ (min)	370
$\tau_{d,(Cd^{2+})}$ (min)	252
$\tau_{d,(Ni^{2+})}$ (min)	165
Parâmetros estatísticos	Pb^{2+} Cd^{2+} Ni^{2+}

S^2_{yx}	0,0242	0,0056	0,0026
S^2_R	0,0024	0,0006	0,0003
R^2	0,933	0,776	0,788

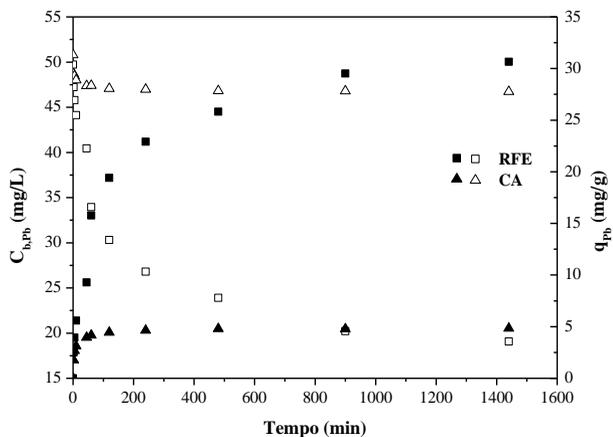
Através da análise das Tabelas 41 e 42, é possível observar que o modelo LDF se ajustou bem aos dados experimentais. Tanto para as cinéticas monocomponentes, quanto para as cinéticas multicomponentes. Isso é comprovado pelos valores do coeficiente de correlação (R^2) e os baixos valores de variância (S^2_{yx} = (valores experimentais – valores teóricos)²) obtidos.

Os valores de difusividade homogênea encontrados para os metais foram: $7,0 \times 10^{-7}$ cm²/s para o Pb²⁺; $1,0 \times 10^{-6}$ cm²/s para o Cd²⁺ e $1,6 \times 10^{-6}$ cm²/s para o Ni²⁺, valores menores que a difusividade molecular dos mesmos íons metálicos em solução aquosa. De acordo com esses resultados os íons de níquel se difundem mais rápido, seguido dois íons de cádmio e chumbo. Com a biomassa tratada com NaOH observou o mesmo comportamento em relação a constante de afinidade b, sendo que o metal que tem maior afinidade com o adsorvente é o chumbo tanto em sistema mono, como multicomponente. Além disso, a capacidade de adsorção em ambos os sistemas seguiu a ordem de Pb²⁺ > Cd²⁺ > Ni²⁺.

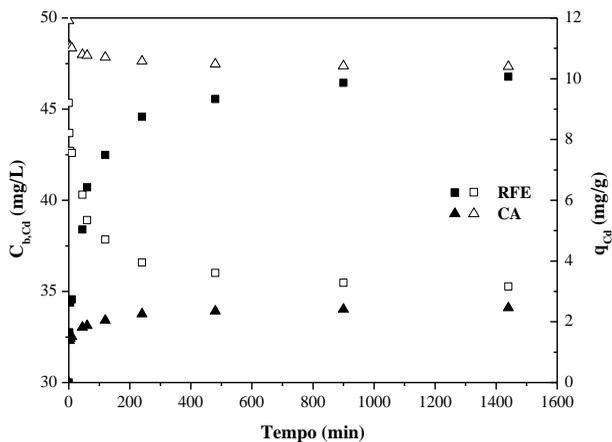
6.7 COMPARAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE BIOSSORÇÃO DO RESÍDUO DA FOLHA DE EUCALIPTO COM UM ADSORVENTE COMERCIAL

Com o propósito de comparar a eficiência do resíduo da folha de eucalipto com um adsorvente comercial (carvão ativado de casca de coco), cinéticas foram realizadas para avaliar a remoção de Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 37, que exhibe a variação da concentração e a capacidade de biossorção dos metais ao longo do tempo.

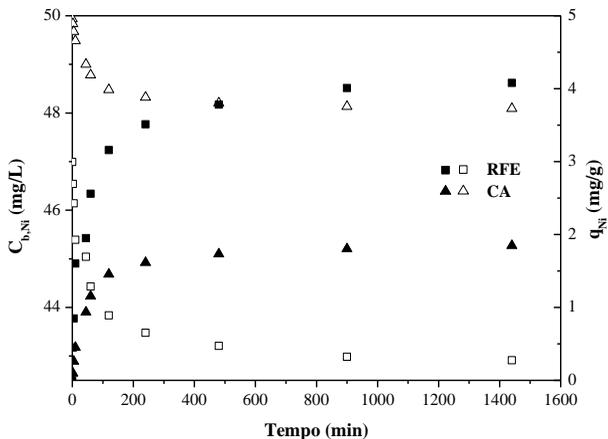
Figura 37 – Avaliação da remoção dos metais (a) Pb^{2+} , (b) Cd^{2+} e (c) Ni^{2+} utilizando o resíduo da folha de eucalipto (RFE) e carvão ativado de casca de coco (CA) como adsorventes. Concentração na fase líquida (símbolos abertos) e sólida (símbolos cheios). Condições experimentais: $[\text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $\text{pH} = 3,8$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; agitação = 100 rpm; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$.



(a)



(b)



(c)

Comparando as capacidades de biossorção do resíduo da folha de eucalipto com o carvão ativado comercial de casca de coco, percebe-se que o biossorbente apresenta resultados muito superiores, para os íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} .

Os parâmetros cinéticos obtidos através dos ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, são apresentados nas Tabelas 43, 44 e 45. Os gráficos com os ajustes podem ser observados no Apêndice B.

Tabela 42 – Parâmetros cinéticos obtidos para o chumbo, utilizando resíduo da folha de eucalipto e carvão ativado como adsorventes. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Pb²⁺] = 50 mg/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm; pH = 3,8.

Modelo de pseudo-primeira ordem		
Parâmetros Cinéticos	Resíduo folha eucalipto	Carvão ativado
q_{exp} (mg/g)	30,6	4,83
q_{exp} (mmol/g)	0,14	0,02
q₁ (mg/g)	30,7 ± 0,9	4,61 ± 0,03
q₁ (mmol/g)	0,148 ± 0,004	0,0222 ± 0,0001
k₁ (1/min)	0,095 ± 0,001	0,113 ± 0,008
r₁ (mg)/(g/min)	2,916	0,520
R²	0,948	0,991
Modelo de pseudo-segunda ordem		
Parâmetros Cinéticos	Resíduo folha eucalipto	Carvão ativado
q₂ (mg/g)	31,7 ± 0,8	4,76 ± 0,04
q₂ (mmol/g)	0,152 ± 0,003	0,0229 ± 0,0001
k₂ (g)/(mg·min)	0,0039 ± 0,0004	0,037 ± 0,002
r₂ (mg)/(g/min)	3,919	0,838
R²	0,973	0,998

Tabela 43 – Parâmetros cinéticos obtidos para o cádmio, utilizando resíduo da folha de eucalipto e carvão ativado como adsorventes. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Cd²⁺] = 50 mg/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm; pH = 3,8.

Modelo de pseudo-primeira ordem		
Parâmetros Cinéticos	Resíduo folha eucalipto	Carvão ativado
q_{exp} (mg/g)	10,06	2,5
q_{exp} (mmol/g)	0,08	0,02
q₁ (mg/g)	9,4 ± 0,2	2,07 ± 0,03
q₁ (mmol/g)	0,083 ± 0,001	0,0184 ± 0,0002
k₁ (1/min)	0,018 ± 0,001	0,064 ± 0,003
r₁ (mg)/(g/min)	0,169	0,149
R²	0,983	0,986
Modelo de pseudo-segunda ordem		
Parâmetros Cinéticos	Resíduo folha eucalipto	Carvão ativado
q₂ (mg/g)	10,0 ± 0,7	2,07 ± 0,01

q_2 (mmol/g)	$0,088 \pm 0,006$	$0,01841 \pm 0,00008$
k_2 (g)/(mg/min)	$0,0030 \pm 0,0004$	$0,064 \pm 0,002$
r_2 (mg)/(g/min)	0,300	0,274
R^2	0,997	0,987

Tabela 44 – Parâmetros cinéticos obtidos para o níquel, utilizando resíduo da folha de eucalipto e carvão ativado como adsorventes. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Ni²⁺] = 50 mg/L; T = 25 °C; agitação = 100 rpm; DP = 2,58 mm; pH = 3,8.

Modelo de pseudo-primeira ordem		
Parâmetros Cinéticos	Resíduo folha eucalipto	Carvão ativado
q_{exp} (mg/g)	4,07	1,84
q_{exp} (mmol/g)	0,06	0,03
q_1 (mg/g)	$3,51 \pm 0,05$	$1,74 \pm 0,04$
q_1 (mmol/g)	$0,0598 \pm 0,0008$	$0,0296 \pm 0,0006$
k_1 (1/min)	$0,061 \pm 0,020$	$0,093 \pm 0,001$
r_1 (mg)/(g/min)	0,214	0,161
R^2	0,929	0,991
Modelo de pseudo-segunda ordem		
Parâmetros Cinéticos	Resíduo folha eucalipto	Carvão ativado
q_2 (mg/g)	$4,1 \pm 0,7$	$1,88 \pm 0,03$
q_2 (mmol/g)	$0,06 \pm 0,01$	$0,0320 \pm 0,0005$
k_2 (g)/(mg/min)	$0,0063 \pm 0,0007$	$0,015 \pm 0,002$
r_2 (mg)/(g/min)	0,105	0,053
R^2	0,999	0,999

Os valores do coeficiente de correlação R^2 indicam um bom ajuste dos modelos aos dados experimentais. A partir do Teste F entre os dois modelos apenas para o níquel o F tabelado (3,987) foi maior que o F crítico (3,787), indicando que o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor. Para os metais chumbo e níquel não houve diferença significativa entre os modelos aplicados.

A partir dos valores de r_1 e r_2 que indicam a taxa inicial de remoção dos íons metálicos, é possível observar que ocorreu uma velocidade de remoção mais elevada utilizando o resíduo da folha de eucalipto. É interessante destacar que os parâmetros r_1 e r_2 estão diretamente associados às constantes k_1 e k_2 e q_1 e q_2 dos modelos ajustados.

A adsorção dos metais Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ e Pb²⁺ foram realizadas com carvão ativado Purolite AC20 e biochar. A capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial do metal. Verificou-se que o biochar removeu melhor os metais pesados que o

carvão ativado. O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, quando comparado ao de pseudo-primeira ordem e ao de difusão intrapartícula (KOŁODYŃSKA; KRUKOWSKA; THOMAS, 2017).

No trabalho de Babel e Kurniawan (2003), foi realizada uma revisão comparando os adsorventes de baixo custo com o carvão ativado comercial para remoção de metais. Através desta pesquisa ficou evidente que os materiais de baixo custo poderiam ser usados em vez do carvão ativado comercial. Vários adsorventes de baixo custo se destacaram pelas altas capacidade de adsorção obtidas, frente ao carvão ativado comercial. Materiais como quitosana, zeólitas, lixívia, lignina foram eficientes e podem ser efetivamente utilizados para o tratamento de efluentes inorgânicos contendo íons metálicos.

6.8. ESTUDO DA EFICIÊNCIA DA ADSORÇÃO/DESSORÇÃO/REUTILIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Nesta seção, avaliou-se a relação entre adsorção/dessorção dos íons metálicos (Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}) em solução multicomponente. Foram realizados também ensaios de reúso para avaliar a eficiência do biossorvente, sendo este utilizado em três ciclos adsorptivos. As soluções desorventes utilizadas foram: soluções ácidas de HNO_3 , H_3PO_4 , HCl na concentração de 0,1 mol/L e água.

A Tabela 46 apresenta os valores da capacidade de adsorção (mg/g) obtidos para os primeiro, segundo e terceiro ciclos de reúso da biomassa.

Tabela 45 – Capacidades de adsorção obtidas para os metais chumbo, cádmio e níquel, em solução multicomponente no primeiro, segundo e terceiro ciclo de reúso do resíduo da folha de eucalipto . Condições experimentais: [B] = 1 g/L; [Pb²⁺] = [Cd²⁺] = [Ni²⁺] = 0,2413 mmol/ g; pH = 3,8; agitação = 100 rpm; T = 25 °C.

Capacidade de adsorção (mg/g)			
	Pb²⁺	Cd²⁺	Ni²⁺
	25,6 ± 0,3	2,6 ± 0,1	0,56 ± 0,03
Solução dessorvente	Primeiro ciclo de reúso (mg/g)		
HCl	23,3 ± 1,3	1,94 ± 0,09	0,44 ± 0,02
H ₃ PO ₄	21,4 ± 0,9	1,89 ± 0,03	0,41 ± 0,01
HNO ₃	23,8 ± 1,3	2,12 ± 0,03	0,46 ± 0,01
H ₂ O	12,2 ± 0,8	0,33 ± 0,05	0,06 ± 0,03
Solução dessorvente	Segundo ciclo de reúso (mg/g)		
HCl	21 ± 1	1,64 ± 0,04	0,29 ± 0,01
H ₃ PO ₄	19,4 ± 0,8	1,45 ± 0,05	0,25 ± 0,03
HNO ₃	22 ± 1	1,88 ± 0,01	0,32 ± 0,03
H ₂ O	7,7 ± 0,5	0,11 ± 0,02	0,012 ± 0,006
Solução dessorvente	Terceiro ciclo de reúso (mg/g)		
HCl	18,38 ± 0,04	1,30 ± 0,05	0,21 ± 0,03
H ₃ PO ₄	16,4 ± 0,6	1,1 ± 0,3	0,18 ± 0,08
HNO ₃	19,2 ± 0,7	1,41 ± 0,04	0,24 ± 0,04
H ₂ O	5,11 ± 0,02	0,08 ± 0,03	0,0086 ± 0,0002

A partir da análise da Tabela 46, pode-se observar que o resíduo da folha de eucalipto apresentou um desempenho razoável quanto a sua reutilização. Após três ciclos de adsorção/dessorção este perdeu aproximadamente 25, 46 e 57% da sua capacidade de remoção, para Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, respectivamente, utilizando HNO₃ como eluente.

Contudo, foi possível observar que mesmo com a redução no percentual de remoção dos metais da solução aquosa, a biomassa manteve sua integridade física até o terceiro ciclo. Isso demonstra a capacidade de reutilização do material em diferentes ciclos dessortivos, indicando que o resíduo de folha de eucalipto pode ser reaproveitado, pois como já discutido a integridade do biossorvente é um dos fatores mais importantes para sua aplicação ao nível industrial, dessa maneira isso agrega ainda mais valor tecnológico ao resíduo da folha de eucalipto, tornando-o interessante para o desenvolvimento de estudos posteriores.

A Tabela 47 apresenta os percentuais de dessorção obtidos em cada um dos tratamentos realizados.

Tabela 46 – Porcentagens de dessorção obtidas para os metais chumbo, cádmio e níquel, em solução multicomponente no primeiro, segundo e terceiro ciclo. Condições experimentais: Concentração das soluções dessorventes ácidas = 0,1 mol/L; $[Pb^{2+}] = [Cd^{2+}] = [Ni^{2+}] = 0,2413$ mmol/g; $[B] = 1$ g/L; pH = 3,8; agitação = 100 rpm; T = 25 °C.

Ciclos de dessorção (%)			
Solução dessorvente	Primeira dessorção (%)		
	Pb²⁺	Cd²⁺	Ni²⁺
HCl	93,0	89,8	82,9
H₃PO₄	91,7	87,7	80,0
HNO₃	95,8	91,2	86,8
H₂O	5,6	5,6	4,4
Solução dessorvente	Segunda dessorção (%)		
HCl	90,6	86,3	79,3
H₃PO₄	88,4	84,7	73,4
HNO₃	91,2	88,3	83,3
H₂O	4,4	4,3	4,1
Solução dessorvente	Terceira dessorção (%)		
HCl	87,4	84,5	74,4
H₃PO₄	86,9	81,5	71,5
HNO₃	90,4	86,2	80,1
H₂O	4,4	4,2	3,9

Observa-se na Tabela 47, que para a dessorção dos metais Pb, Cd e Ni do resíduo da folha de eucalipto o eluente mais adequado foi o HNO₃, seguido pelo HCl, H₃PO₄ e água.

A dessorção dos íons metálicos Cu²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ de esmectita foi realizada com solução dessorventes de HNO₃ (0,5 mol/L), obtendo-se taxas de dessorção superiores a 95%, em todos os casos estudados (ARPA et al., 2000). Para o chumbo houve uma diminuição na eficiência de biossorção do primeiro (24,58 mg/g), segundo (22,86 mg/g) e terceiro (21,23 mg/g) ciclo de reúso.

No trabalho de Kołodźńska, Krukowska e Thomas (2017) a regeneração de carvão ativado e biochar foi realizada usando soluções dessorventes de HNO₃, H₂SO₄ e HCl em diferentes concentrações 0,1, 0,5 e 1 mol/L. O HNO₃ foi o mais efetivo, onde 88,79% de chumbo,

96,88% de cádmio foram lixiviados do biochar. No carvão ativado 54,69% de chumbo e 68,08% de cádmio foram dessorvidos.

Akpomie, Dawodu e Adebawale (2015) estudaram a remoção de níquel e manganês utilizando montmorilonita nigeriana como adsorvente. Nos ensaios de dessorção os autores usaram água e HCl como soluções dessorventes. Obteve-se uma dessorção de 92,8% para o níquel e 90% para o manganês com uma solução 0,1 mol/L de HCl.

As eficiências de dessorção de íons Cd^{2+} em biomassa de fungo *Humicola sp* foram avaliadas utilizando soluções de HNO_3 (0,1 mol/L) e NaOH (0,1 mol/L), onde obteve-se 96,25% e 83,32% de dessorção, respectivamente (NETPAE, 2015).

A biossorção de diferentes metais pesados (chumbo, cádmio, cromo, cobre, cobalto e zinco) usando como biossorvente a levedura *Saccharomyces cerevisiae* foi estudada por (FARHAN; KHADOM, 2015). A solução dessorvente de HNO_3 (0,05 mol/L) se mostrou mais efetiva que água destilada e solução salina de CaCl_2 para todos os metais avaliados, sendo os rendimentos de 96 e 94% obtidos para o chumbo e cádmio, respectivamente.

Deng et al. (2007) avaliaram a biossorção e dessorção de íons chumbo com 0,1 mol/L de HNO_3 , utilizando como biossorvente algas verdes *Cladophora fascicularis*. A porcentagem de dessorção obtida de chumbo foi na faixa de 85%.

Igberase e Osifo (2015) estudaram diferentes eluentes (HCl, HNO_3 e EDTA) para dessorção de chumbo e cádmio de partículas de quitosana reticulada com polianilina em solução aquosa. Entre os eluentes avaliados, o HCl foi o mais eficiente, apresentando uma porcentagem de dessorção de 98,94% para o cádmio e 97,50% para o chumbo. Para o eluente HNO_3 , a remoção foi de 76,56% para o chumbo e 65% para o cádmio.

Gupta e Rastogi (2008) testaram a reutilização da biomassa (*Oedogonjum sp.*) em diferentes ciclos de adsorção/dessorção. Os autores observaram que no final do quinto ciclo a biossorção de cádmio diminuiu 18% com 15-20% de perda da biomassa.

6.9 ESTUDO DA BIOSSORÇÃO DOS METAIS EM FLUXO CONTÍNUO

6.9.1 Ensaios de biossorção em fluxo contínuo

Nesta seção são apresentados os experimentos realizados em fluxo contínuo, utilizando uma coluna de leito fixo para os ensaios de biossorção. Foram realizados experimentos para os metais chumbo, cádmio e níquel em soluções monocomponente e em solução multicomponente.

Durante o processo realizado no laboratório, a coluna foi continuamente alimentada com a solução de alimentação, esta escoou ao longo do comprimento do reator até a saturação do biossorvente, assim, os íons metálicos vão sendo biossorvidos pelo resíduo da folha de eucalipto. No momento em que a concentração dos íons metálicos da saída do reator se iguala com a concentração de entrada diz-se que ocorreu a saturação total do leito e nesse momento a operação termina. A partir deste ponto, pode ocorrer a regeneração/dessorção do biossorvente, utilizando algum tipo de solução que apresenta afinidade com os íons metálicos, preparando a coluna para novos ciclos de operação.

A concentração inicial da solução de alimentação dos íons metálicos foi de aproximadamente 0,1 mmol/L ($[Pb^{2+}] = 21 \text{ mg/L}$; $[Cd^{2+}] = 11 \text{ mg/L}$; $[Ni^{2+}] = 6 \text{ mg/L}$) em pH 3,8.

As Tabelas 48 e 49 apresentam as condições experimentais utilizadas para os ensaios em leito fixo em solução monocomponente e multicomponente, respectivamente.

Tabela 47 – Condições operacionais utilizadas para os experimentos e modelagem matemática da bioadsorção do chumbo, cádmio e níquel em solução monocomponente, pelo resíduo da folha de eucalipto em fluxo contínuo.

Parâmetros operacionais	Chumbo	Cádmio	Níquel
Massa de adsorvente (g)	23,79	23,28	23,10
$C_{b0,i}$ (mg/L)	19,87	11,20	5,64
Altura do leito (cm)	23,9	23,8	24,2
Vazão saturação (mL/min)	10	10	10
Diâmetro coluna (cm)	2,5	2,5	2,5
Massa específica real do RFE* (g/cm³)	1,42	1,42	1,42
Massa específica aparente do RFE* (g/cm³)	0,74	0,74	0,74
Diâmetro aparente da partícula (mm)	2,58	2,58	2,58
Volume da coluna (V) (cm³)	108,12	107,67	109,48
Porosidade da coluna (ϵ) (Ad)	0,70	0,71	0,71
Tempo de residência saturação (τ) (min)	7,58	7,61	7,81
P_e (Ad)	185,27	184,50	187,60

*RFE – resíduo da folha de eucalipto.

Tabela 48 – Condições operacionais usadas para os experimentos e para a modelagem matemática da bioadsorção do chumbo, cádmio e níquel em solução multicomponente pelo resíduo da folha de eucalipto em fluxo contínuo.

Parâmetros operacionais	Valores
Massa de adsorvente (g)	24,31
$C_{b0,Pb}$ (mg/L)	21,02
$C_{b0,Cd}$ (mg/L)	11,33
$C_{b0,Ni}$ (mg/L)	5,92
Altura do leito (cm)	24,1
Vazão saturação (mL/min)	10
Diâmetro coluna (cm)	2,5
Massa específica real do RFE* (g/cm³)	1,42
Massa específica aparente do RFE* (g/cm³)	0,74
Diâmetro aparente da partícula (mm)	2,58
Volume da coluna (V) (cm³)	109,03
Porosidade da coluna (ϵ) (Ad)	0,70
Tempo de residência saturação (τ)(min)	7,63
P_e (Ad)	186,82

* RFE – resíduo da folha de eucalipto.

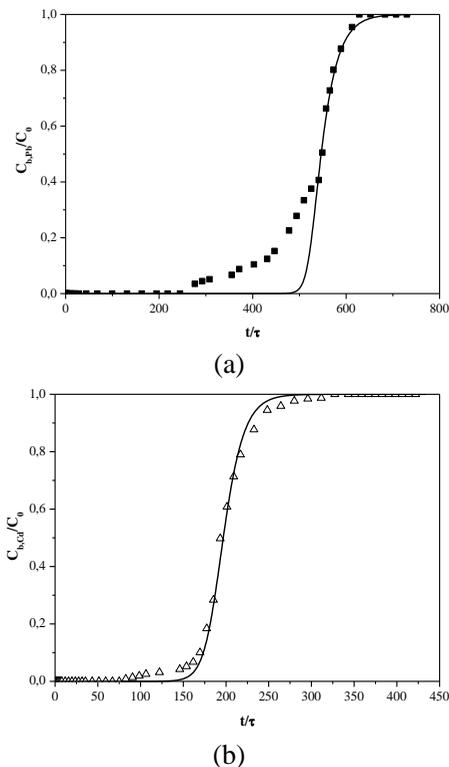
A Figura 38 apresenta as curvas de ruptura experimentais obtidas para cada metal em sistema monocomponente. Para prever as curvas de ruptura, um modelo de transferência de massa, LDF (Langmuir Driving Force) descrito na seção 4.8, foi ajustado aos resultados experimentais. Os perfis das curvas para Pb^{2+} , Cd^{2+} , e Ni^{2+} em sistema multicomponente obtidos com o modelo de transferência de massa também são apresentados na Figura 39.

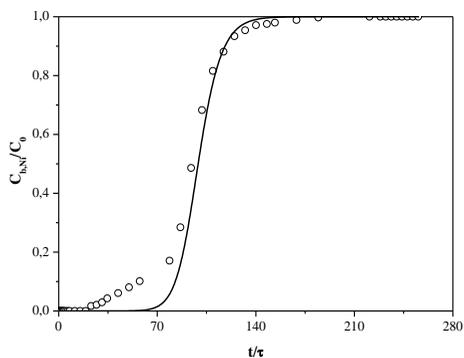
Para proceder à simulação foi necessário fornecer estimativas de alguns parâmetros, onde $k_p, i \cdot a_p$ (LDF), b_i e $q_{máx}$ (Langmuir) foram obtidos através dos experimentos em batelada, sendo utilizados no modelo dentro de seus respectivos desvios. Outro parâmetro importante é o número de Peclet, que significa a razão entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por dispersão. A velocidade de transporte do fluido por dispersão é inversamente proporcional ao número de Peclet, ou seja, diminuindo-se o Peclet aumenta a dispersão axial dentro da coluna. Muito importante ressaltar que no momento que um fluido entra em uma coluna, existe a tendência de ocorrer uma mis-

tura axial, o que é indesejável, uma vez que reduz a eficiência da separação. Dessa forma, a minimização da dispersão axial é muito importante no projeto para construção de reatores de leito fixo (RUTHVEN, 1984).

O cálculo do número de Peclet axial, Pe , baseou-se em dados experimentais, através da equação 28. De acordo com as Tabelas 48 e 49, percebe-se que não houve grande variação do número de Peclet para os metais estudados tanto em solução monocomponente quanto multi-componente, variando de 185,27 - 187,60.

Figura 38 – Curvas de ruptura para a bioissorção de Pb^{2+} (a), Cd^{2+} (b) e Ni^{2+} (c) em solução monocomponente pelo resíduo da folha de eucalipto, com as linhas previstas pelo modelo de transferência de massa (—).





(c)

Durante a realização dos experimentos, o pH da solução de alimentação foi mantido constante no valor de 3,8. As curvas de ruptura apresentadas representam uma curva de adsorção normal apresentando o formato típico de *S*. Para caracterizar o desempenho da coluna de leito fixo empacotada com resíduo da folha de eucalipto, alguns parâmetros foram obtidos a partir das curvas de ruptura. O comprimento da zona de transferência de massa (MTZ), a fração de leito não utilizado (LUB), o tempo de ruptura (t_{bp}) e o tempo estequiométrico (t_{st}) são apresentados na Tabela 50 para os ensaios com os íons metálicos em solução monocomponente.

Tabela 49 – Parâmetros obtidos nos experimentos de coluna de leito fixo para a biossorção dos metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} monocomponentes pelo resíduo da folha de eucalipto.

Parâmetros da curva de ruptura							
Metal	t_f (h)	t_{st} (h)	t_{bp} (h)	Capacidade de biossorção (mmol/g)	MTZ (cm)	L (cm)	LUB (%)
Pb²⁺	79	69	35	0,1580	24	23,9	50
Cd²⁺	42	25	12	0,0644	24	23,8	49
Ni²⁺	24	12	4	0,0302	31	24,2	64

O tempo final ou de equilíbrio (t_f) necessário até ocorrer a saturação do bioissorvente com os íons metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} foi de aproximadamente 79 h, 42 h e 24 h, respectivamente, no sistema mono-componente. No trabalho de Chatterjee e Sivareddy De (2017) para um comprimento de coluna de 7 cm, vazão de alimentação de 10 mL/min foi obtido para o cádmio e para o níquel o tempo final de 55 e 38 h, respectivamente.

Através dos dados obtidos pode-se observar que ocorreu uma zona de transferência de massa para o Pb^{2+} , Cd^{2+} , visto que o comprimento da coluna e a MTZ ficaram muito próximos. Já para o Ni^{2+} não houve a formação de uma zona de transferência de massa, pois o valor de MTZ obtido foi maior que o comprimento da coluna, isso pode ter ocorrido pelo fato do comprimento do leito ser muito pequeno. O mesmo fenômeno para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} foi obtido por Hackbarth et al. (2015), utilizando a alga *Pelvetia canaliculata* como bioissorvente. Segundo os autores, para se formar uma zona de transferência de massa, e assim obter melhores resultados, o ideal é trabalhar com colunas com um comprimento de duas ou três vezes maior que o MTZ.

Além do equilíbrio, a taxa de transferência de massa dos metais da fase fluida para a fase sólida tem influência decisiva no processo de adsorção (WILEY, SONS, 1984 apud SUZAKI et al., 2017). Quanto maior for a taxa de transferência de massa, menor será a fração do leito ocupado, ou seja, a zona de transferência de massa se tornará menor. Sendo assim, a vazão utilizada no processo é um parâmetro muito importante, pois ela influencia no tempo de residência, e consequentemente, na taxa de transferência de massa. Se a vazão for muito elevada, o tempo de residência será pequeno, ocasionando em uma fração de leito usado baixa. Com uma vazão de alimentação baixa, o tempo de residência dos íons metálicos na coluna é maior, e a zona de saturação é estendida, e uma maior quantidade de metal é bioissorvido.

De acordo com a Tabela 50, pode-se verificar que valores elevados de LUB foram obtidos, ficando próximo a 50% para o Pb^{2+} e Cd^{2+} e 64% para o Ni^{2+} . Hackbarth et al. (2015) também obtiveram valores de LUB elevados, 71% e 79% para o Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente. Cabe destacar que para adsorções favoráveis, as curvas de ruptura apresentam um comportamento tipo degrau, e, como consequência, um valor alto de t_{bp} é desejável (AGUAYO-VILLARREAL et al., 2011). Dessa forma, se observa que os maiores valores de t_{bp} foram para o Pb^{2+} , seguido do Cd^{2+} e posteriormente do Ni^{2+} . Indicando assim, conforme já

obtido em sistema batelada, uma maior afinidade da biomassa com o chumbo, ou seja, uma adsorção mais favorável deste metal.

No procedimento batelada, as eficiências de bioadsorção são superiores as obtidas em coluna de leito fixo. Os valores de capacidade de bioadsorção obtidos para os metais chumbo, cádmio e níquel nos experimentos batelada monocomponente foram: 0,216 mmol/g, 0,135 mmol/g e 0,091 mmol/g, respectivamente. Para o processo em fluxo contínuo, foram: 0,1580 mmol/g, 0,0644 mmol/g e 0,0302 mmol/g, respectivamente. Comportamento semelhante foi observado pelos autores Hackbarth et al. (2015) para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} , Barros et al. (2004) para o Cr^{3+} e Aguayo-Villarreal et al. (2011) para o Zn^{2+} , onde a capacidade de bioadsorção destes metais diminuiu em ensaios em coluna de leito fixo, frente aos ensaios em batelada.

Em sistema fechado ocorre o contato direto do adsorbato com o bioadsorvente, ambos ficam em agitação até se atingir o equilíbrio entre as fases (fase líquida e fase sólida). Na coluna isso também acontece, contudo, pode ocorrer a não saturação completa do leito, pela associação de vários fatores, como: empacotamento inadequado, formação de caminhos preferenciais, altura do leito insuficiente, vazão de alimentação muito elevada, concentração inicial da solução de alimentação muito elevada, entre outros.

Nos experimentos em fluxo contínuo (Figura 38), os formatos das curvas obtidas indicam que houve de certa forma uma saturação do leito, pois ocorreu um gradiente e as curvas se romperam e logo subiram. Além disso, o tempo estequiométrico numérico ficou próximo dos valores experimentais. No entanto, a vazão utilizada foi de 10 mL/min, ou seja, uma vazão que pode ser considerada alta para o processo, não oferecendo um tempo de residência suficiente para o adsorbato ser adsorvido pelo bioadsorvente, e como já mencionado acima, isso pode provocar a não saturação do leito.

Segundo Tan, Ahmad e Hameed (2008), em taxas de fluxo maiores, a capacidade de adsorção diminui devido ao tempo de residência insuficiente do soluto na coluna e a sua difusão nos poros do adsorvente, assim, pode ocorrer de o adsorbato deixar a coluna antes de se atingir o equilíbrio. Se o processo de adsorção for controlado pelo fenômeno de transferência de massa intrapartícula, um menor fluxo proporciona mai-

or tempo de residência ocasionando uma capacidade de adsorção maior do leito (KO; PORTER; MCKAY, 2000).

As diferenças entre as capacidades de biossorção dos sistemas batelada e fluxo contínuo também podem ser explicadas devido a erros nos parâmetros de equilíbrio determinados pelo modelo e pela diferença do pH final de cada experimento (VILAR et al., 2008). Nos experimentos em batelada houve um acréscimo dos valores do pH a partir do pH inicial 3,8. Já para os experimentos em fluxo contínuo não ocorreu alteração do pH, ficando sempre em 3,8. Além disso, também pode contribuir a heterogeneidade da folha de eucalipto e a coleta da amostra em diferentes estações do ano.

Segundo Barros et al. (2004), as diferenças entre ambos os sistemas podem ser atribuídas às condições de equilíbrio. Em leito fixo, a solução é alimentada continuamente, sendo os íons liberados da coluna e, os valores em equilíbrio, concentração e pH são iguais aos respectivos valores da alimentação. Essas características podem ser responsáveis pelas diferenças no mecanismo entre batelada e contínuo.

Outro fator que pode ter influenciado na menor capacidade de biossorção dos ensaios em fluxo contínuo foi à quantidade de carbono total. No processo batelada, inicialmente a quantidade de carbono total era zero e à medida que o experimento acontece ocorre liberação para solução. Nos experimentos em fluxo contínuo a concentração de carbono total é maior no início, se mantém por um tempo constante e diminui com o decorrer do tempo. Muitos autores afirmam que a concentração de matéria orgânica em solução pode diminuir a capacidade de adsorção de íons metálicos (VILAR et al. 2008; GRASSI; SHI; ALLEN, 2000; WANG; HUANG; ALLEN, 2003).

No processo em fluxo contínuo, o CT liberado no início dos experimentos era de aproximadamente 70 mg/L e no final de aproximadamente 15, 45 e 55 mg/L para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente.

O estudo da biossorção dos metais Cr^{3+} , Co^{2+} e V^{3+} em coluna de leito fixo foi realizado usando como biossorvente resíduos da casca de mandioca. As vazões utilizadas variaram de 0,83-1,61 mL/s e a altura do leito 5-15 cm. O aumento da vazão reduziu o tempo de ruptura e o tempo de exaustão, resultando em curvas de ruptura mais íngremes e em menores zonas de transferência de massa (SIMATE; NDLOVU, 2015).

Em outro trabalho Chao, Chang e Nieva (2014) avaliaram a biossorção de cádmio, chumbo, cobre e níquel, utilizando diferentes biossorbentes. A capacidade máxima de remoção ocorreu usando a vazão de

2 mL/min (menor vazão usada no trabalho). O tempo de ruptura aumentou com a diminuição da vazão. Segundo o autor, a coluna de leito fixo não era suficientemente longa (10 cm) para o equilíbrio de adsorção para uma vazão elevada, pois a solução de íons metálicos deixava a coluna de adsorção rapidamente. De forma geral, as capacidades máximas de adsorção diminuíram à medida que as taxas de fluxo aumentaram. Além disso, segundo os autores, um aumento no comprimento da coluna também provocou aumento do volume de solução tratada.

O efeito da concentração inicial de chumbo nas curvas de ruptura foi estudado por Cruz-Olivares et al. (2013), usando como biossorvente resíduo de pimenta da Jamaica. A coluna utilizada foi de 15 cm de comprimento e a vazão de 40 mL/min. Quando a concentração de chumbo aumentou de 15 mg/L para 25 mg/L a capacidade de biossorção diminuiu 25% no ponto de ruptura e 2% no ponto de saturação.

Para simular uma situação mais próxima da realidade, a biossorção dos íons chumbo, cádmio e níquel pelo resíduo da folha de eucalipto também foi estudada em coluna de leito fixo, alimentando continuamente uma solução com a mistura dos três metais. Na Figura 39 são apresentadas as curvas de ruptura dos três íons metálicos obtidas em sistema multicomponente, bem como os perfis das curvas obtidos através do modelo de transferência de massa. E na Tabela 51 são apresentados os parâmetros do processo.

Figura 39 – Curvas de ruptura para a biossorção de Pb^{2+} , Cd^{2+} , e Ni^{2+} em sistema multicomponente pelo resíduo da folha de eucalipto bruto, com as linhas previstas pelo modelo de transferência de massa (—).

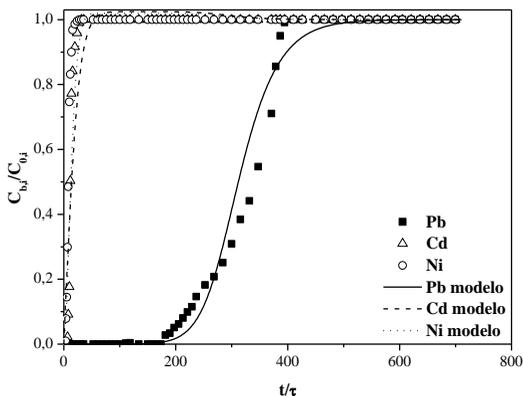


Tabela 50 – Parâmetros obtidos nos experimentos de coluna de leito fixo para a biossorção dos metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em solução multicomponente pelo resíduo da folha de eucalipto.

Parâmetros da curva de ruptura							
Metal	t_f (h)	t_{st} (h)	t_{bp} (h)	Capacidade de biossorção (mmol/g)	MTZ (cm)	L (cm)	LUB (%)
Pb^{2+}	52	43	24	0,1210	21	24,1	44
Cd^{2+}	4	2	1	0,0084	20	24,1	41
Ni^{2+}	4	1	0,7	0,0056	24	24,1	49

De acordo com a Tabela 51, os parâmetros t_f , t_{bp} e t_{st} , obtidos em coluna de leito fixo multicomponente foram inferiores aos obtidos para os ensaios em coluna de leito fixo monocomponente (Tabela 50). No sistema multicomponente, a saturação acontece mais rapidamente, pois uma maior quantidade de metal (concentração em mmol/L) entra em contato com o biossorvente em um mesmo intervalo de tempo, ocasionando a diminuição destes parâmetros.

Com respeito aos valores de MTZ nota-se que houve a formação de uma zona de transferência de massa para os metais Pb^{2+} , Cd^{2+} e

Ni^{2+} , pois os valores do comprimento da coluna foram superiores a zona de transferência de massa, sendo praticamente iguais para o íon Ni^{2+} .

A capacidade máxima de biossorção de cada metal individualmente diminuiu no sistema multicomponente em comparação aos ensaios em coluna de leito fixo monocomponente. Isso pode ter ocorrido devido à competição dos íons metálicos pelos diferentes sítios ativos do biossorvente. As capacidades de biossorção diminuíram aproximadamente 23, 87 e 81% para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} respectivamente. Porém, a capacidade total de biossorção da biomassa, isto é, a soma das capacidades de Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , ficou próxima à capacidade do Pb^{2+} na coluna monocomponente.

Com os resultados obtidos tanto em coluna de leito fixo mono e multicomponente, também ficou demonstrado que o chumbo é o metal que apresenta maior afinidade com o resíduo da folha de eucalipto. Além disso, pode-se concluir que a presença de Cd^{2+} e Ni^{2+} não influencia tanto na capacidade de biossorção de Pb^{2+} ; entretanto, a presença de Pb^{2+} interfere de forma significativa a remoção de Cd^{2+} e Ni^{2+} , diminuindo drasticamente suas capacidades de biossorção quando este íon está presente em solução.

6.9.2 Ensaios de dessorção em fluxo contínuo

Neste item, são apresentados os experimentos de dessorção dos ensaios em fluxo contínuo, que foram discutidos na seção anterior. A dessorção dos íons cádmio, chumbo e níquel foi realizada utilizando como eluente uma solução 0,1 mol/L HNO_3 , que mostrou ser a mais eficiente (item 6.8) dentre as soluções estudadas em sistema batelada.

As Figuras 40 e 41 apresentam as curvas de eluição para os metais chumbo, cádmio e níquel em sistema monocomponente e multicomponente, respectivamente.

Figura 40 – Eluição de (a) chumbo, (b) cádmio e (c) níquel em sistema mono-componente por uma solução de 0,1 mol/L HNO_3 . Condições operacionais: $Q = 10 \text{ mL/min}$; pH da solução de entrada = 1,10.

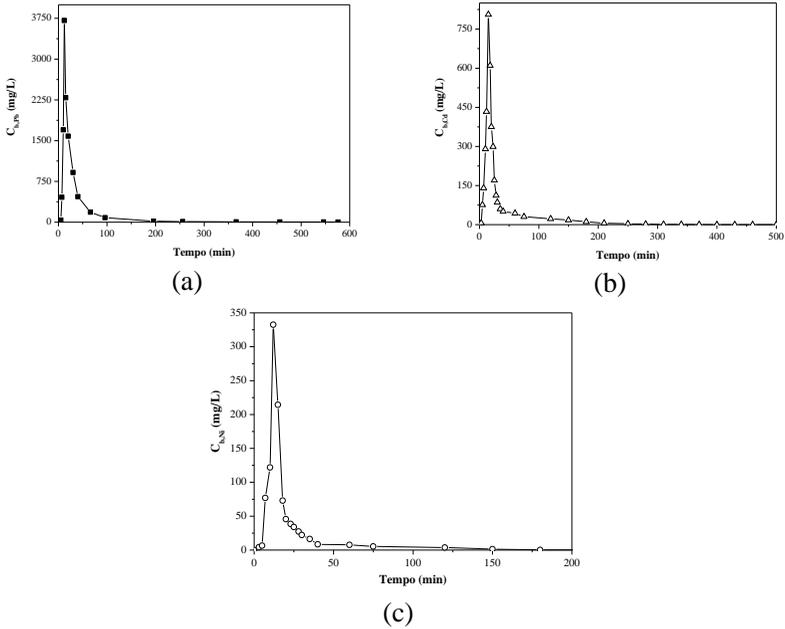
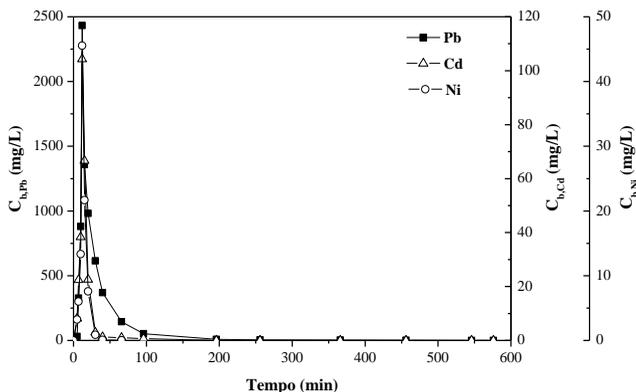


Figura 41 – Eluição dos íons de chumbo, cádmio e níquel em um sistema multicomponente por uma solução de 0,1 mol/L HNO₃. Condições operacionais: Q = 10 mL/min; pH da solução de entrada = 1,10.



O processo de eluição foi eficiente, atingindo no sistema monocomponente uma concentração máxima de 3710, 805,87 e 332 mg/L na saída da coluna nos tempos 12, 15, e 12 minutos de operação para Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, respectivamente. Para o sistema multicomponente se obteve: 2433, 104 e 45,55 mg/L na saída da coluna, no tempo de 12 minutos para Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, respectivamente.

As eficiências de dessorção monocomponente para os metais Pb²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, foram: 86,84%, 85,72% e 80,08%, e multicomponente: 85,87%, 82,19% e 78,75%, respectivamente.

Com a determinação da área debaixo da curva obteve-se que as massas de íons removidos foram próximas às quantidades de íons presentes no biossorvente após saturação.

As curvas de dessorção exibiram uma tendência semelhante para todos os metais biossorvidos, com um pico de liberação agudo, seguido por diminuição gradual durante o processo de regeneração.

Ding et al. (2016) estudaram a biossorção dos íons Pb²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ utilizando carvão ativado da madeira de nogueira tratado com NaOH como adsorvente. Altas porcentagens de regeneração foram obtidas para os íons metálicos em sistema contínuo usando solução de 0,2 mol/L de HCl como eluente. As porcentagens de dessorção

obtidas foram de 100,6, 85,1, 46,3, 40,2 e 34,7% para o Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} , respectivamente.

Sabe-se que a maior preocupação da utilização de biomassa nos processos de adsorção convencional, é a geração de resíduos, no final de cada operação/ciclo. Contudo, com base nos resultados apresentados, a biomassa resíduo da folha de eucalipto pode ser utilizada por vários ciclos, mitigando os resíduo sólido, uma vez que o processo de regeneração é viável e favorável. Os resultados experimentais sugerem que chumbo, cádmio e níquel, podem ser removidos quantitativamente a partir de soluções aquosas utilizando o resíduo da folha de eucalipto como bioissorvente e, por isso, é mais uma contribuição sobre os benefícios desse resíduo da extração de óleos essenciais.

7. CONCLUSÕES

A análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR mostrou a presença de diferentes grupos funcionais na parede celular de todas as amostras avaliadas, que são possíveis grupos responsáveis pela ligação dos íons metálicos estudados (Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+}). Entre os grupos encontrados, pode-se citar: carboxilas, grupos sulfúricos, alcoólicos, íons carboxilatos, hidroxilas, amida, metil, entre outros.

Pela análise dos diagramas de dissociação e solubilidade dos metais chumbo, cádmio e níquel apresentados no Apêndice A, pode-se dizer que, na faixa de pH estudada (2 – 3,8), as únicas formas iônicas predominantes são Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , indicando que não ocorreu precipitação dos mesmos na forma de hidróxidos. Dessa forma, o único mecanismo que explica a remoção desses metais nos sistemas aquosos é o fenômeno de biossorção.

A titulação potenciométrica revelou que o chumbo foi o metal que mais interagiu com os possíveis componentes do resíduo da folha de eucalipto, seguido pelo níquel e posteriormente pelo cádmio, na faixa de pH estudada 3,8 – 4,0. Além disso, baseado em trabalhos da literatura, foi possível identificar os possíveis componentes (celulose, taninos, xilanos e lignina) do biossorvente responsáveis pelas ligações dos íons metálicos. Com auxílio do software Best 7, foi possível quantificar esses grupos e demonstrar a faixa de pH em que eles interagem com a biomassa.

Avaliando-se a capacidade de biossorção dos íons chumbo, cádmio e níquel na solução aquosa residual após 24 h de contato com as biomassas (citronela, cidreira, palmarosa e eucalipto - folhas e resíduos), percebe-se que o aumento da concentração de biomassa de 1 g/L para 4 g/L ocasiona diminuição nas capacidades de biossorção, pois uma alta concentração de biomassa pode causar aglomeração de partículas, tornando sítios ativos da biomassa inacessíveis. Além disso, verificou-se que não houve uma grande diferença na biossorção dos íons metálicos, comparando-se as folhas e os resíduos, o que torna interessante a utilização desses resíduos como biossorventes.

O Resíduo da Folha de Eucalipto – RFE foi a biomassa selecionada para os estudos posteriores por apresentar melhores capacidades de biossorção para os íons Cd^{2+} e Ni^{2+} e capacidades de biossorção similares a citronela (folha bruta e resíduo) para o íon Pb^{2+} .

A partir da análise da matéria orgânica liberada em solução para as diferentes cinéticas, quanto menor a concentração de biomassa, menor foi a quantidade de matéria orgânica liberada para a solução. Os tratamentos da biomassa com NaOH e HNO_3 diminuíram a liberação de matéria orgânica durante o processo de biossorção dos metais.

Para as cinéticas de biossorção, de maneira geral, verificou-se um bom ajuste dos modelos cinéticos estudados (pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem) e modelo LDF aos dados experimentais. Os coeficientes de difusão obtidos para os metais no biossorvente são menores do que o coeficiente de difusão em solução aquosa, sugerindo a existência da resistência à transferência de massa de Ni^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} entre a fase aquosa e sólida.

Através do estudo das isotermas de biossorção, verificou-se que a biomassa apresenta uma alta afinidade com os metais, obtendo-se valores de biossorção adequados quando comparados a valores da literatura. O equilíbrio de biossorção dos íons metálicos foi bem descrito pelo modelo de Langmuir, onde o parâmetro b_1 revelou sempre uma maior afinidade da biomassa pelos íons de chumbo. O equilíbrio de biossorção multicomponente revelou que existe competitividade entre os metais pelos sítios ativos presentes na superfície da biomassa, fazendo com que a capacidade de biossorção de cada metal diminua. No entanto, a capacidade total de biossorção foi próxima à obtida em sistema monocomponente para o chumbo.

Com relação aos tratamentos aplicados na biomassa, percebe-se que o tratamento com HNO_3 diminuiu a eficiência de biossorção; isso pode estar relacionado à associação dos íons H^+ aos sítios ativos da biomassa. Já o tratamento com NaOH resultou em uma melhora na capacidade biossortiva.

De acordo com os resultados de desorção e reúso da biomassa em sistema batelada, o ácido nítrico foi considerado o melhor eluente. Verificou-se que as capacidades de biossorção e as eficiências na desorção diminuíram com o reúso do biossorvente. No entanto, manteve-se, após finalização de todos os ciclos dessortivos, a integridade da biomassa, podendo inclusive, se necessário, reutilizar a mesma em novos ciclos.

O resíduo da folha de eucalipto mostrou ser um excelente biosorvente para sistemas simples e multi-metal em sistema batelada, sendo possível operar o processo em modo contínuo, usando uma coluna de leito fixo em escala de laboratório. As capacidades de biossorção obtidas nos experimentos em coluna de leito fixo foram inferiores às obtidas em sistema fechado simples. Isso deve-se à presença de caminhos preferenciais e outras características específicas do leito, formadas devido à dificuldade no empacotamento da coluna, fazendo com que o biossorvente não seja completamente saturado. Além disso, a capacidade de adsorção individual de cada metal no sistema multicomponente diminuiu em comparação aos ensaios em coluna de leito fixo monocomponente. Isto ocorreu devido à competição entre os diferentes íons metálicos para os mesmos sítios ativos de ligação.

O processo de desorção foi eficiente e rápido utilizando uma solução 0,1 mol/L HNO_3 como eluente, o que indica a possível regeneração da biomassa e a recuperação do metal. Os íons Cd^{2+} e Ni^{2+} atravessam a coluna mais rapidamente do que o Pb^{2+} , devido à sua menor afinidade pelos sítios ativos presentes na biomassa. Um modelo de transferência de massa foi capaz de prever com sucesso o processo de biossorção durante a etapa de saturação do resíduo da folha de eucalipto, para sistemas monocomponentes e multicomponentes, mesmo considerando a heterogeneidade da biomassa.

Sendo assim, o uso do resíduo da folha de eucalipto como biosorvente para a remoção de metais pesados se mostrou muito promissor, podendo ser aplicado ao tratamento de efluentes industriais, incluindo efluentes da indústria petroquímica. Essa biomassa já é considerada um segundo resíduo do cultivo do eucalipto, gerando produtos de alto valor agregado (celulose e óleos essenciais) até sua obtenção. Além disso, pode ser reutilizada em diferentes ciclos de reuso, tornando-a muito interessante para aplicação real.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

De acordo com os dados obtidos neste trabalho como sugestões de trabalhos futuros, pode-se citar:

- Realizar ensaios em fluxo contínuo com uma vazão de alimentação menor, para melhorar o rendimento do processo de biossorção;
- Fazer ensaios em fluxo contínuo com a amostra tratada com NaOH, pois este tratamento apresentou maiores capacidades de biossorção para os metais estudados;
- Proceder à modelagem matemática das isotermas e cinéticas de biossorção utilizando outros modelos, com vistas a entender melhor os mecanismos que cercam o fenômeno;
- Avaliar a troca iônica dos metais alcalinos e alcalinos terrosos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) presentes na biomassa com os metais de transição, pois como observado no Apêndice C, o resíduo da folha de eucalipto apresenta uma quantidade significativa desses metais, podendo assim funcionar como trocadores de cátions;
- Utilizar um efluente petroquímico real no processo em fluxo contínuo e comparar a eficiência de biossorção com um efluente sintético;
- Extrair o óleo por outros processos e obter diferentes tipos de resíduo da folha de eucalipto, fazendo testes de comparação na eficiência de biossorção;
- Reutilizar a biomassa diversas vezes no processo de fluxo contínuo, com o objetivo de aumentar o valor agregado do biossorvente.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, S. H. et al. Biosorption of Heavy Metals : A Review. **Journal of Chemical science and Technology**, v. 3, n. January, p. 74–102, 2014.
- ABDEL -ATY, A. M. et al. Biosorption of cadmium and lead from aqueous solution by fresh water alga *Anabaena sphaerica* biomass. **Journal of Advanced Research**, v. 4, n. 4, p. 367–374, 2013.
- AFKHAMI, A. et al. Effect of treatment of carbon cloth with sodium hydroxide solution on its adsorption capacity for the adsorption of some cations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 304, n. 1–3, p. 36–40, 2007.
- AGNOLIN, C. A. **Óleo De Citronela No Controle De Ectoparasitas De Bovinos**. Universidade Federal de Santa Maria, 2009.
- AGUAYO-VILLARREAL, I. A. et al. Batch and column studies of Zn²⁺ removal from aqueous solution using chicken feathers as sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 67–76, 2011.
- AGUIAR, M. R. M. P. DE; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1145–1154, 2002.
- AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 12, p. 2243–2257, 2007.
- AHMAD, A.; BHAT, A. H.; BUANG, A. Biosorption of transition metals by freely suspended and Ca-alginate immobilised with *Chlorella vulgaris*: Kinetic and equilibrium modeling. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 1361–1375, 2018.
- AJMAL, M. et al. Adsorption studies on *Citrus reticulata* (fruit peel of orange): Removal and recovery of Ni(II) from electroplating wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 79, n. 1–2, p. 117–131, 2000.
- AKIN, M.; AKTUMSEK, A.; NOSTRO, A. Antibacterial activity and composition of the essential oils of *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. and *Myrtus communis* L. growing in Northern Cyprus. **African Journal of Biotechnology**, v. 9, n. 4, p. 531–535, 2010.
- AKPOMIE, K. G.; DAWODU, F. A.; ADEBOWALE, K. O. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. **Alexandria Engineering Journal**, v. 54, n. 3, p. 757–767, 2015.
- AKSU, Z. et al. Investigation of biosorption of Cu(II), Ni(II) and Cr(VI) ions to Activated sludge bacteria. **Environmental Technology**, v. 12, n.

December 2012, p. 915–921, 2008.

AL-HOMAIDAN, A. A. et al. Lead removal by *Spirulina platensis* biomass. **International Journal of Phytoremediation**, v. 18, n. 2, p. 184–189, 2016.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 2, p. 322–333, 2004.

ALYÜZ, B.; VELI, S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 482–488, 2009.

AMINI, M.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N. Biosorption of nickel(II) from aqueous solution by *Aspergillus niger*: Response surface methodology and isotherm study. **Chemosphere**, v. 75, n. 11, p. 1483–1491, 2009.

AMNA, J.; BAJWA, R.; MANZOOR, T. Biosorption of heavy metals by pretreated biomass of *Aspergillus Niger*. **Pakistan Journal of Botany**, v. 43, n. 1, p. 419–425, 2011.

ANIS, M.; HAYDAR, S.; BARI, A. J. Adsorption of lead and copper from aqueous solution using unmodified wheat straw. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 12, n. 11, p. 2117–2124, 2013.

ANNADURAI, G.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. Adsorption of heavy metals from water using Banana and Orange Peels. **Water Science & Technology**, v. 47, p. 185–190, 2003.

APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2766–2777, 2008.

ARCHANA, H. S.; JAITLEY, A. K. Bioremediation: Environmental Biotechnology for heavy metal decontamination of soil and water. **Cellular Biochemistry**, v. 14, n. 2, p. 259–281, 2014.

ARGUN, M. E.; DURSUN, S.; KARATAS, M. Removal of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Ni(II) from water using modified pine bark. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 519–527, 2009.

ARPA, C. et al. Heavy Metal Removal from Aquatic Systems by Northern Anatolian Smectites. **Turk Journal Chemical**, v. 24, p. 209–215, 2000.

ASGARI, M. et al. Designing a commercial scale pressure swing adsorber for hydrogen purification. **Petroleum and Coal**, v. 56, n. 5, p. 552–561, 2014.

ASLAM, M. Z. et al. Ni(II) removal by biosorption using *Ficus Religiosa* (Peepal) leaves. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 55, n. 1, p. 81–84, 2010.

AYRES, R. U. Metals recycling: Economic and environmental implications. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 21, n. 3, p. 145–173, 1997.

- BAATH, E. Effects of Heavy Metals in Soil on Microbial Processes and Populations (a Review). **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 47, p. 335–379, 1989.
- BABÁK, L. et al. Biosorption of Cu, Zn and Pb by thermophilic bacteria - Effect of biomass concentration on biosorption capacity. **Acta Universitatis Agriculturae et Silviculturae Mendelianae Brunensis**, v. 60, n. 5, p. 9–18, 2012.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 97, n. 1–3, p. 219–243, 2003.
- BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 951–967, 2004.
- BANSAL, M. et al. Use of Agricultural Waste for the Removal of Nickel Ions from Aqueous Solutions: Equilibrium and Kinetics Studies. **International Journal of Civil and Environmental Engineering**, v. 1, n. 2, p. 108–114, 2009.
- BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011.
- BARKA, N. et al. Biosorption characteristics of cadmium and lead onto eco-friendly dried cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 144–149, 2013.
- BARROS JÚNIOR, L. M. et al. Biosorption of cadmium using the fungus *Aspergillus niger*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 229–239, 2003.
- BARROS, M. A. S. D. et al. Removal of Cr(III) in the fixed bed column and batch reactors using as adsorbent zeolite NaX. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 24, p. 5959–5966, 2004.
- BELLO, O. S.; OLADIPO, M. A.; OLATUNDE, A. M. Sorption Studies Of Lead Ions Onto Activated Carbon Produced From Oil-Palm Fruit Fibre. **Stem Cell**, v. 1, n. 1, p. 14–29, 2010.
- BERNSTAD SARAIVA, A. et al. Provision of pulpwood and short rotation eucalyptus in Bahia, Brazil – Environmental impacts based on lifecycle assessment methodology. **Biomass and Bioenergy**, v. 105, p. 41–50, 2017.
- BHAINSA, K. C.; D’SOUZA, S. F. Removal of copper ions by the filamentous fungus, *Rhizopus oryzae* from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3829–3835, 2008.
- BHATNAGAR, A. et al. Valorisation of marine *Pelvetia canaliculata*

- Ochrophyta for separation and recovery of nickel from water: Equilibrium and kinetics modeling on Na-loaded algae. **Chemical Engineering Journal**, v. 200–202, p. 365–372, 2012.
- BIZZO, H. R.; HOVELL, A. M. C.; REZENDE, C. M. Óleos essenciais no Brasil: aspectos gerais, desenvolvimento e perspectivas. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 588–594, 2009.
- BLANK, A. F. et al. Densidades de plantio e doses de biofertilizante na produção de capim-limão. **Horticultura Brasileira**, v. 25, n. 3, p. 343–349, 2007.
- BORBA, C. E. et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, n. 2, p. 184–191, 2006.
- BORBA, C. E. et al. Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. **Engvista**, v. 14, p. 135–142, 2012.
- BOULEKBACHE-MAKHLOUF, L. et al. Analysis by high-performance liquid chromatography diode array detection mass spectrometry of phenolic compounds in fruit of eucalyptus globulus cultivated in Algeria. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 24, p. 12615–12624, 2010.
- BOZIC, D. et al. Adsorption of heavy metal ions by beech sawdust - Kinetics, mechanism and equilibrium of the process. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 202–206, 2013.
- BROOKES, P. C. The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavy metals. **Biology and Fertility of Soils**, v. 19, n. 4, p. 269–279, 1995.
- BULUT, Y.; TEZ, Z. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 2, p. 160–166, 2007.
- BUX, F.; KASAN, H. C. Comparison of selected methods for relative assessment of surface charge on waste sludge biomass. **Water SA**, v. 20, n. 1, p. 54001, 1994.
- CAN, N.; OMUR, B. C.; ALTINDAL, A. Modeling of heavy metal ion adsorption isotherms onto metallophthalocyanine film. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 237, p. 953–961, 2016.
- CARDOSO, G. V. **Otimização do cozimento Kraft para produção de celulose a partir de madeiras de Eucalyptus globulus com diferentes teores de lignina**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2002.
- CARNESECCHI, S. et al. Geraniol, a component of plant essential oils, modulates DNA synthesis and potentiates 5-fluorouracil efficacy on human colon tumor xenografts. **Cancer Letters**, v. 215, n. 1, p. 53–59, 2004.

- CARTA, G.; UBIERA, A. Particle-Size Distribution Effects in Batch Adsorption. **AIChE Journal**, v. 49, n. 12, p. 3066–3073, 2003.
- CARVALHO, D. M. DE et al. Assessment of chemical transformations in eucalyptus, sugarcane bagasse and straw during hydrothermal, dilute acid, and alkaline pretreatments. **Industrial Crops and Products**, v. 73, n. May, p. 118–126, 2015.
- CASTRO, H.; BARBOSA, L. Crescimento, teor e composição do óleo essencial de *Cymbopogon nardus* (L.). **Revista Brasileira PI Med. Botucatu**, p. 55–61, 2007.
- CASTRO, L. O.; RAMOS, R. L. D. **Boletim fepagro - Principais gramíneas produtoras de óleos essenciais**. Porto Alegre - RS, 2003.
- CECHINEL, M. A. P. et al. Removal of metal ions from a petrochemical wastewater using brown macro-algae as natural cation-exchangers. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 1–15, 2016.
- ÇELEKLI, A.; BOZKURT, H. Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina platensis*: Kinetic and equilibrium studies. **Desalination**, v. 275, n. 1–3, p. 141–147, 2011.
- CEMPEL, M.; NIKEL, G. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 3, p. 375–382, 2006.
- CÉSAR, J.; PAOLI, M.-A. DE; ANDRADE, J. C. DE. A Determinação da Densidade de Sólidos e Líquidos. **Chemkeys - Liberdade para aprender**, p. 1–8, 2004.
- CHAO, H. P.; CHANG, C. C.; NIEVA, A. Biosorption of heavy metals on *Citrus maxima* peel, passion fruit shell, and sugarcane bagasse in a fixed-bed column. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3408–3414, 2014.
- CHAO, S. C.; YOUNG, D. G.; OBERG, C. J. Screening for inhibitory activity of essential oils on selected bacteria, fungi and viruses. **Journal of Essential Oil Research**, v. 12, n. 5, p. 639–649, 2011.
- CHATTERJEE, S.; SIVAREDDY, I.; DE, S. Adsorptive removal of potentially toxic metals (cadmium, copper, nickel and zinc) by chemically treated laterite: Single and multicomponent batch and column study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 3273–3289, 2017.
- CHEN, J. P.; YANG, L. Chemical modification of *Sargassum* sp. for prevention of organic leaching and enhancement of uptake during metal biosorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 26, p. 9931–9942, 2005.

CHENG, D.; PETERS, E. A. J. F. (FRANK); KUIPERS, J. A. M. (HANS). Performance study of heat and mass transfer in an adsorption process by numerical simulation. **Chemical Engineering Science**, v. 160, p. 335–345, 2017.

CHIBAN, M. et al. Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly *Carpobrotus edulis* plant. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 82, n. 2, p. 267–276, 2011.

CHINNARASU, C. et al. Natural antioxidant fine particles recovery from *Eucalyptus globulus* leaves using supercritical carbon dioxide assisted processes. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 101, p. 161–169, 2015.

CHOJNACKA, K.; CHOJNACKI, A.; GÓRECKA, H. Biosorption of Cr^{3+} , Cd^{2+} and Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: Kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. **Chemosphere**, v. 59, n. 1, p. 75–84, 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA 430/2011** **Diário Oficial da União** Brasil, 2011. Disponível em:

<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA. **Florestas plantadas: oportunidades e desafios da indústria brasileira de celulose e papel no caminho da sustentabilidade** Associação Brasileira de Celulose e Papel - **BRACELPA**. Brasília: . Disponível em:

<http://www.bracelpa.org.br/bra2/sites/default/files/public/CNI/BRACELPA_RIO20_web.pdf>.

COSTA, F.; TAVARES, T. Bioremoval of Ni and Cd in the presence of diethylketone by fungi and by bacteria – A comparative study. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 120, p. 115–123, 2017.

COSTA, J. F. DE S. S. et al. Application of the Nernst-Planck approach to lead ion exchange in Ca-loaded *Pelvetia canaliculata*. **Water Research**, v. 44, n. 13, p. 3946–3958, 2010.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 30, n. 1, p. 38–70, 2005.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.

CRUZ-OLIVARES, J. et al. Modeling of lead (II) biosorption by residue of allspice in a fixed-bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 21–27, 2013.

CRUZ, M. A. S. **Avaliação da geoquímica dos sedimentos superficiais**

das nascentes do Rio Subaé - BA. Universidade Estadual de Feira de Santana, 2012.

DAŹBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, n. 18, p. 4311–4330, 2003.

DELESPAUL, Q.; BILLERBECK, V.; ROQUES, C. The Antifungal Activity of Essential Oils as Determined by Different Screening Methods. **Journal essential oil resear**, v. 12, p. 256–266, 2000.

DELIYANNI, E. A. et al. Activated carbons for the removal of heavy metal ions: A systematic review of recent literature focused on lead and arsenic ions. **Open Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 699–708, 2015.

DENG, L. et al. Sorption and desorption of lead (II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 220–225, 2007.

DENIZ, F.; KARABULUT, A. Biosorption of heavy metal ions by chemically modified biomass of coastal seaweed community: Studies on phycoremediation system modeling and design. **Ecological Engineering**, v. 106, p. 101–108, 2017.

DESAI, M. A.; PARIKH, J.; DE, A. K. Modelling and optimization studies on extraction of lemongrass oil from *Cymbopogon flexuosus* (Steud.) Wats. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 5, p. 793–803, 2014.

DING, Z. et al. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, p. 239–245, 2016.

DITTERT, I. M. et al. Adding value to marine macro-algae *Laminaria digitata* through its use in the separation and recovery of trivalent chromium ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 193–194, p. 348–357, 2012.

DIYA'UDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, n. 2, p. 95–105, 2011.

DOMINGUES, R. M. A. et al. High value triterpenic compounds from the outer barks of several *Eucalyptus* species cultivated in Brazil and in Portugal. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 158–164, 2011.

DURUIBE, J.; OGWUEGBU, M. Heavy metal pollution and human

- biotoxic effects. **Journal of Physical ...**, v. 2, n. 5, p. 112–118, 2007.
- EL-NAAS, M. H.; SURKATTI, R.; AL-ZUHAIR, S. Petroleum refinery wastewater treatment: A pilot scale study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 14, p. 71–76, 2016.
- EL-SADAAWY, M.; ABDELWAHAB, O. Adsorptive removal of nickel from aqueous solutions by activated carbons from doum seed (*Hyphaenethebaica*) coat. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, n. 2, p. 399–408, 2014.
- ELINDER, C. G. et al. **Biological Monitoring of Metals**. Geneva: World Health Organization.
- ELKADY, M. F.; MAHMOUD, M. M.; ABD-EL-RAHMAN, H. M. Kinetic approach for cadmium sorption using microwave synthesized nano-hydroxyapatite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 3, p. 1118–1129, 2011.
- ERDOĞAN, S. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1324–1331, 2005.
- ESMAEILI, HOSSEIN; FOROUTAN, R. F. M. Equilibrium and kinetic studies of Pb (II) biosorption from aqueous solution using shrimp peel Equilibrium and kinetic studies of Pb (II) biosorption from aqueous solution using shrimp peel. **International Research Journal of Applied and Basic Sciences**, v. 9, n. November, p. 1954–1965, 2016.
- FARHAN, S. N.; KHADOM, A. A. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by *Saccharomyces Cerevisiae*. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 119–130, 2015.
- FAROOQ, U. et al. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 14, p. 5043–5053, 2010.
- FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.
- FEDOROV, A. G.; VISKANTA, R. Analysis of transient heat/mass transfer and adsorption/desorption interactions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 42, n. 5, p. 803–819, 1999.
- FENG, D.; ALDRICH, C. Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga *Ecklonia maxima*. **Hydrometallurgy**, v. 73, n. 1–2, p. 1–10, 2004.
- FERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. A.; ANGOSTO, J. M.; AVILÉS, M. D. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous medium with opuntia biomass. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1–8, 2014.
- FIGUEIRA, M. M.; VOLESKY, B.; MATHIEU, H. J. Instrumental analysis

- study of iron species biosorption by Sargassum biomass. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 11, p. 1840–1846, 1999.
- FONTES, G. A.; FONTES, K. A. A Indústria Do Petróleo No Brasil: Aspectos Históricos E Jurídicos Acerca Da Flexibilização Do Seu Monopólio. **Revista Científica Da Escola de Direito: Juris Rationis**, v. 6, p. 73–80, 2013.
- FOUREST, E.; CANAL, C.; ROUX, J. C. Improvement of heavy metal biosorption by mycelial dead biomasses (*Rhizopus arrhizus*, *Mucor miehei* and *Penicillium chrysogenum*): pH control and cationic activation. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 14, n. 4, p. 325–332, 1994.
- FREITAS, O. M. M. DE. **Eliminação de iões metálicos em solução aquosa por biossorção em macroalgas marinhas**. [s.l.] Universidade do Porto, 2007.
- FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407–418, 2011.
- GABALLAH, I. et al. Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 28, n. 1, p. 13–23, 1997.
- GADD, G. M. Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 84, n. 1, p. 13–28, 2009.
- GALUN M., GALUN E., SIEGEL B., KELLER P., LEHR H., S. S. M. Removal of metal ions from aqueous solution by *Penicillium* biomass: kinetic and uptake parameters. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 33, n. 1987, p. 359–371, 1986.
- GAUTAM, R. K. et al. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 239–259, 2014.
- GHODBANE, I. et al. Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. **Journal of hazardous materials**, v. 152, n. 1, p. 148–58, 21 mar. 2008.
- GHOSAL, P. S.; GUPTA, A. K. Development of a generalized adsorption isotherm model at solid-liquid interface: A novel approach. **Journal of Molecular Liquids**, v. 240, p. 21–24, 2017.
- GOURDON, R. et al. Comparison of cadmium biosorption by gram-positive and gram-negative bacteria from activated sludge significantly with pH in both cases. **Biotechnology Letters**, v. 12, n. 2, p. 839–842, 1990.

- GRASSI, M. T.; SHI, B.; ALLEN, H. E. Partition of Copper between Dissolved and Particulate Phases Using Aluminum Oxide as an Aquatic Model Phase: Effects of pH, Solids and Organic Matter. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, n. 5, p. 516–524, 2000.
- GUPTA, A. K. et al. Phytoremediation using aromatic plants: A sustainable approach for remediation of heavy metals polluted sites. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 18, p. 10115–10116, 2013.
- GUPTA, V. K. et al. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste. **Water Research**, v. 37, n. 16, p. 4038–4044, 2003.
- GUPTA, V. K.; RASTOGI, A. Biosorption of lead (II) from aqueous solutions by non-living algal biomass *Oedogonium* sp. and *Nostoc* sp.-A comparative study. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 64, n. 2, p. 170–178, 2008a.
- GUPTA, V. K.; RASTOGI, A. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 759–766, 2008b.
- GUZMÁN, P. et al. Chemical and structural analysis of *Eucalyptus globulus* and *E. camaldulensis* leaf cuticles: a lipidized cell wall region. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, n. September, p. 1–13, 2014.
- HACKBARTH, F. V. **Remoção de Metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha *Pelvetia Canaliculata* como adsorvente**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014a.
- HACKBARTH, F. V. **Remoção de metais de efluentes petroquímicos utilizando biomassa de macroalga marinha *Pelvetia canaliculata* como adsorvente**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2014b.
- HACKBARTH, F. V. et al. Ion exchange prediction model for multi-metal systems obtained from single-metal systems using the macroalga *Pelvetia canaliculata* (Phaeophyceae) as a natural cation exchanger. **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 694–705, 2015.
- HAMEED, B.; DIN, A.; AHMAD, A. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 819–825, 2007.
- HAN, X. et al. Effects of anion species and concentration on the removal of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, n. 2–3, p. 615–620, 2008.
- HANZLÍK, J. et al. Multi-component adsorption of Ag(I), Cd(II) and Cu(II) by natural carbonaceous materials. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2178–2184, 2004.
- HASAR, H. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated

- carbon prepared from almond husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, n. 1, p. 49–57, 2003.
- HAWARI, A. H.; MULLIGAN, C. N. Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 4, p. 692–700, 2006.
- HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 67–78, 2014.
- HEGAZI, H. A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. **HBRC Journal**, v. 9, n. 3, p. 276–282, 2013.
- HO, Y. S. Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: A comparison of linear and non-linear methods. **Water Research**, v. 40, p. 119–125, 2006.
- HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 470–490, 2013.
- HUANG, C.; CHUNG, Y. C.; LIOU, M. R. Adsorption of Cu(II) and Ni(II) by pelletized biopolymer. **Journal of Hazardous Materials**, v. 45, n. 2–3, p. 265–277, 1996.
- IGBERASE, E.; OSIFO, P. Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 340–347, 2015.
- IGWE, C. J.; OGUNWE, N. D.; ABIA, A. A. Competitive adsorption of Zn (II), Cd(II) AND Pb(II) ions from aqueous and non-aqueous solution by maize cob and husk. **African Journal of Biotechnology**, v. 4, n. 10, p. 1113–1116, 2005.
- ISMAIEL, A. A.; AROUA, M. K.; YUSOFF, R. Palm shell activated carbon impregnated with task-specific ionic-liquids as a novel adsorbent for the removal of mercury from contaminated water. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 306–314, 2013.
- ISMAIL, Z.; BEDDRI, A. M. Potential of water hyacinth as a removal agent for heavy metals from petroleum refinery effluents. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 199, n. 1–4, p. 57–65, 2009.
- ISMAN, M. B. Plant essential oils for pest and disease management. **Crop Protection**, v. 19, n. 8–10, p. 603–608, 2000.
- ISRAEL, A. U. et al. Effluents and Solid Waste Analysis in a Petrochemical Company- A Case Study of Eleme Petrochemical Company Ltd, Port

- Harcourt, Nigeria. **E-Journal of Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 74–80, 2008.
- JANTAN, I. et al. Evaluation of smoke from mosquito coils containing Malaysian plants against *Aedes aegypti*. **Fitoterapia**, v. 70, n. 3, p. 237–243, 1999.
- JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, v. 68, p. 167–182, 2003.
- JHA, I. N.; IYENGAR, L.; RAO, A. V. S. P. Removal of Cadmium using chitosan. **J. Environ. Engineering**, v. 114, n. 4, p. 962–974, 1988.
- JOHNSON, T. A. et al. Agricultural and agro-processing wastes as low cost adsorbents for metal removal from wastewater: A review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 67, n. 9, p. 647–658, 2008.
- KADUKOVÁ, J.; VIRČÍKOVÁ, E. Comparison of differences between copper bioaccumulation and biosorption. **Environment International**, v. 31, n. 2, p. 227–232, 2005.
- KAKARAPARTHI, P. S. et al. Changes in the essential oil content and composition of palmarosa (*Cymbopogon martini*) harvested at different stages and short intervals in two different seasons. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 348–354, 2015.
- KALABOKAS, P. D. et al. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 14, p. 2545–2555, 2001.
- KAMOGA, O. L. M.; KIRABIRA, J. B.; BYARUHANGA, J. K. **The Potential of Cymbopogon nardus in the Production of Pulp for Paper Industry**. International Conference on Computing, Mechanical and Electronics Engineering. **Anais...**2015
- KANG, S. Y. et al. Competitive adsorption characteristics of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cr^{3+} by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. **Chemosphere**, v. 56, n. 2, p. 141–147, 2004.
- KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: effect of pretreatment. **Bioresource Technology**, v. 63, p. 109–113, 1998.
- KARIUKI, Z.; KIPTOO, J.; ONYANCHA, D. Biosorption studies of lead and copper using rogers mushroom biomass '*Lepiota hystrix*'. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 62–70, 2017.
- KARTHIKEYAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R.; IYER, C. S. P. Evaluation of the marine algae *Ulva fasciata* and *Sargassum* sp. for the biosorption of Cu(II) from aqueous solutions. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 2, p. 452–455, 2007.
- KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Optimized correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 23, p. 5819–5829, 2000.

- KOBYA, M. et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 13, p. 1518–1521, 2005.
- KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 353–363, 2017.
- KONGSUWAN, A.; PATNUKAO, P.; PAVASANT, P. Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 4, p. 465–470, 2009.
- KOUL, O.; WALIA, S.; DHALIWAL, G. S. Essential oils as green pesticides: Potential and constraints. **Biopesticides International**, v. 4, n. 1, p. 63–84, 2008.
- KRISHNA, R. H.; SWAMY, A. Investigation on the effect of particle size and adsorption kinetics to removal of hexavalent chromium from the aqueous solutions using low cost sorbent. **European Chemical Bulletin**, v. 1, n. 7, p. 258–262, 2012.
- KU, Y.; JUNG, I. L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 135–142, 2001.
- KUMAR, R.; SRIVASTAVA, M.; DUBEY, N. K. Evaluation of Cymbopogon martinii oil extract for control of postharvest insect deterioration in cereals and legumes. **Journal of Food Protection**, v. 70, n. 1, p. 172–178, 2007.
- LĂCĂTUȘU, R. et al. Soil-plant-man relationships in heavy metal polluted areas in Romania. **Applied Geochemistry**, v. 11, n. 1–2, p. 105–107, 1996.
- LALKO, J.; API, A. M. Citral: Identifying a threshold for induction of dermal sensitization. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 52, n. 1, p. 62–73, 2008.
- LEE, S. T. et al. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. **Polymer**, v. 42, p. 1879–1892, 2001.
- LHAN, S. İ. et al. Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass. **Trakya Üniv Fen Bil Derg.**, v. 5, n. 1, p. 11–17, 2004.
- LI, Q. et al. Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 22, n. 1, p. 163–167, 2008.
- LIN, T. Y. et al. Volatile organic compound concentrations in ambient air of

- Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 25, p. 4111–4122, 2004.
- LIU, D. et al. Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Soy Protein Hollow Microspheres. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 32, p. 11036–11044, 2013.
- LIU, X.; LEE, D.-J. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 24–31, 2014.
- LONG, Y. et al. Packed bed column studies on lead(II) removal from industrial wastewater by modified *Agaricus bisporus*. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 457–463, 2014.
- LU, W. BIN et al. Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy-metal resistance. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 80–86, 2006.
- MANVITHA, K.; BIDYA, B. Review on pharmacological activity of *Cymbopogon citratus*. **International Journal of Herbal Medicine**, v. 1, n. 6, p. 5–7, 2014.
- MARCUS, Y. **Ions in a solution and their Solvation**. first ed. New Jersey, 2016.
- MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.
- MATOUQ, M. et al. The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by *Moringa* pods. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 775–784, 2015.
- MCCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 4th. ed. 1998.
- MCLAUGHLIN, M. J.; PARKER, D. R.; CLARKE, J. M. Metals and micronutrients - Food safety issues. **Field Crops Research**, v. 60, n. 1–2, p. 143–163, 1999.
- MEHTA, S. K. K.; TRIPATHI, B. N. N.; GAUR, J. P. P. Kinetics of adsorption and uptake of Cu²⁺ by *Chlorella vulgaris*: Influence of pH, temperature, culture age and cations. **Journal Environment Science and Health**, v. 36, n. 4, p. 443–450, 2000.
- MEITEI, M. D.; PRASAD, M. N. V. Lead (II) and cadmium (II) biosorption on *Spirodela polyrrhiza* (L.) Schleiden biomass. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 200–207, 2013.
- MEUNIER, N. et al. Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. **Bioresource Technology**, v. 90, n. 3, p. 255–263, 2003.
- MEYER, P. S.; BERNI, M. D.; MANDUCA, P. The oil industry in Brazil: Evaluation of Historic Design Company PETROBRÁS. **ENIAC Pesquisa**,

- Guarulhos (SP)**, v. 1, n. 2, p. 124–143, 2012.
- MISHRA, V.; BALOMAJUMDER, C.; AGARWAL, V. K. Zn(II) ion biosorption onto surface of eucalyptus leaf biomass: Isotherm, Kinetic, and mechanistic modeling. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 38, n. 11, p. 1062–1073, 2010.
- MIZZOURI, N. S.; SHAABAN, M. G. Kinetic and hydrodynamic assessment of an aerobic purification system for petroleum refinery wastewater treatment in a continuous regime. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 83, p. 1–9, 2013.
- MOHAN, D.; SINGH, K. P. Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste. **Water Research**, v. 36, n. 9, p. 2304–2318, 2002.
- MOREIRA, D. R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de Galvonoplastia**. [s.l.] Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUC-RS, 2010.
- MOUFLIH, M.; AKLIL, A.; SEBTI, S. Removal of lead from aqueous solutions by activated phosphate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, n. 1–3, p. 183–188, 2005.
- MURALEEDHARAN, T. R. Mechanism of Biosorption of Copper(II) by *Ganoderma lucidum*. **Biotechnology and bioengineering**, v. 35, n. 11, p. 320–325, 1990.
- MURPHY, V.; HUGHES, H.; MCLOUGHLIN, P. Cu(II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae. **Water Research**, v. 41, n. 4, p. 731–740, 2007.
- NAGASHETTI, V. et al. Biosorption of Heavy Metals from Soil by *Pseudomonas Aeruginosa*. **International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)**, v. 2, n. 6, p. 22–24, 2013.
- NAMASIVAYAM, C.; KADIRVELU, K. Uptake of mercury (II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural solid by-product: coirpith. **Carbon**, v. 37, n. 1, p. 79–84, 1999.
- NASEEM, R.; TAHIR, S. S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3982–3986, 2001.
- NETHAJI, S. et al. Adsorption of Malachite Green dye onto activated carbon derived from *Borassus aethiopum* flower biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 271–280, 2010.
- NETPAE, T. Cd²⁺ Biosorption by pretreatment biomass of highly Cadmium resistant *Fungus humicola* sp. **Electronic Journal of Biology**, v.

11, n. 1, p. 13–16, 2015.

NIU, H. et al. Removal of lead from aqueous solutions by *Penicillium* biomass. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 42, n. 6, p. 785–787, 1993.

NUHOGLU, Y.; MALKOC, E. Thermodynamic and kinetic studies for environmentally friendly Ni(II) biosorption using waste pomace of olive oil factory. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 8, p. 2375–2380, 2009.

OLIVEIRA, F. C. M. **Caracterização dos resíduos industriais gerados no processo de extração de óleos essenciais por arraste a vapor**. [s.l.] Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2015.

OLIVER, M. Soil and human health: a review. **European Journal of Soil Science**, v. 48, p. 573–592, 1997.

ORHAN, Y.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. The Removal of Heavy Metals by Using Agricultural Wastes. **Water Science & Technology**, v. 28, n. 2, p. 247–255, 1993.

ORODU, V. E.; OLISEDEME, S.; OKPU, R. C. Removal of heavy metals from aqueous solutions using Snail Shell Powder as available adsorbent. **International Journal of Science and Technology**, v. 3, n. 7, p. 422–428, 2014.

ORTIZ NETO, J. B.; COSTA, A. J. D. A Petrobrás e a exploração de petróleo offshore no Brasil: um approach evolucionário. **Revista Brasileira de Economia**, v. 61, n. 1, p. 95–109, 2007.

OSAWA, T.; NAMIKI, M. A novel type of antioxidant isolated from leaf was of Eucalyptus leaves. **Agricultural and Biological Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 735–739, 1981.

OSMAN, M. S. E BANDYOPADHYAY, M. Bioseparation of lead (II) ions from wastewater by using a Fungus *P. Ostreatus*. **Journal of Civil Engineering**, v. 27, p. 183–196, 1999.

OSSAI, C. I. et al. **SPE 122497 Industrial Operations and Water Quality: A Case Study of UTU River Pollution by Oil Production Activities**. Society of petroleum engineers. **Anais...**2009

OVES, M.; KHAN, M. S.; ZAIDI, A. Biosorption of heavy metals by *Bacillus thuringiensis* strain OSM29 originating from industrial effluent contaminated north Indian soil. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 20, n. 2, p. 121–129, 2013.

PADMAVATHY, V. Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3100–3109, 2008.

PALMER, S. et al. The effects of lead sources on oral bioaccessibility in soil and implications for contaminated land risk management. **Environmental Pollution**, v. 198, p. 161–171, 2015.

- PANDEY, A. K.; RAI, M. K.; ACHARYA, D. Chemical composition and antimycotic activity of the Essential Oils of Corn Mint (*Mentha arvensis*) and Lemon Grass (*Cymbopogon flexuosus*) against human pathogenic fungi. **Pharmaceutical Biology**, v. 41, n. 6, p. 421–425, 2003.
- PANDEY, J. et al. Palmarosa [*Cymbopogon martinii* (Roxb.) Wats.] as a putative crop for phytoremediation, in tannery sludge polluted soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 296–302, 2015.
- PANDEY, P. K. et al. Biosorptive removal of Ni(II) from wastewater and industrial effluent. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 4, n. 4, p. 332–339, 2007.
- PAVASANT, P. et al. Biosorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, and Zn²⁺ using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 18, p. 2321–2329, 2006.
- PEREIRA, L. et al. Identification of selected seaweed polysaccharides (phycocolloids) by vibrational spectroscopy (FTIR-ATR and FT-Raman). **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 7, p. 1903–1909, 2009.
- PETTERS, J. G.; THEODOULOU, S. L. Corrosion 2005. **Corrosion**, v. 32, n. 05457, p. 1–13, 2005.
- PRASAD, M. N. V.; FREITAS, H. Removal of toxic metals from solution by leaf, stem and root phytomass of *Quercus ilex* L. (holly oak). **Environmental Pollution**, v. 110, n. 2, p. 277–283, 2000.
- PRASHARA, A. et al. Antimicrobial action of palmarosa oil (*Cymbopogon martinii*) on *Saccharomyces cerevisiae*. **Phytochemistry**, v. 63, n. 5, p. 569–575, 2003.
- PUTRO, J. N. et al. Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose – Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 246, p. 166–177, 2017.
- QAISER, S.; SALEEMI, A. R.; AHMAD, M. M. Heavy metal uptake by agro based waste materials. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 3, p. 409–416, 2007.
- QAISER, S.; SALEEMI, A. R.; UMAR, M. Biosorption of lead(II) and chromium(VI) on groundnut hull: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 12, n. 4, 2009.
- RAJAMOHAN, N. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the removal of Aluminum by modified *Eucalyptus camaldulensis* barks. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, n. 2, p. 409–415, 2014.
- RAKSHAE, R.; KHOSRAVI, M.; GANJI, M. T. Kinetic modeling and

thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1–3, p. 120–129, 2006.

RAMALHO, A. **Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu²⁺, Zn²⁺, Fenol e BTEX em Água Produzida**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, 2008.

RAO, B. R. R. et al. Chemical profiles of primary and secondary essential oils of palmarosa (*Cymbopogon martinii* (Roxb.) Wats var. *motia* Burk.). **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 1, p. 121–127, 2005.

RATTAN, R. K. et al. Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater — a case study. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 109, p. 310–322, 2005.

RAUNGSOMBOON, S. et al. Production, composition and Pb²⁺ adsorption characteristics of capsular polysaccharides extracted from a cyanobacterium *Gloeocapsa gelatinosa*. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3759–3766, 2006.

REDDY, D. H. K. et al. Biosorption of Ni(II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. **Desalination**, v. 268, n. 1–3, p. 150–157, 2011.

RODRIGUES, J. **Contributo para o estudo das principais tecnologias de tratamento utilizadas no tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera**. Universidade de Nova Lisboa, 2008.

ROMERA, E. et al. Comparative study of biosorption of heavy metals using different types of algae. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 17, p. 3344–3353, 2007.

ROY, D.; GREENLAW, P. N.; SHANE, B. S. *Journal of Environmental Science and Health . Part A : Environmental Science and Engineering and Toxicology : Toxic / Hazardous Substances and Environmental Engineering* Adsorption of methyl - ethyl ketone vapor onto zeolites. **Journal of Environmental Science and Health**, v. A28, n. 1, p. 37–50, 1993.

RUTHVEN, D. **Principles of adsorption and Principles of adsorption and adsorption proesses**. New York: [s.n.].

SALARI, M. H. et al. Antibacterial effects of *Eucalyptus globulus* leaf extract on pathogenic bacteria isolated from specimens of patients with respiratory tract disorders. **Clinical Microbiology and Infection**, v. 12, n. 2, p. 178–196, 2006.

SANKPAL, S. T.; NAIKWADE, P. V. Heavy metal concentration in effluent discharge of pharmaceutical industries. **Science Research Reporter**, v. 2, n. 1, p. 88–90, 2012.

SANTANA, D. **Extração de metais pesados de efluentes da indústria do petróleo utilizando derivados de óleos vegetais como extratantes**.

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, 2008.

SANTOS YABE, M. J.; DE OLIVEIRA, E. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances in Environmental Research**, v. 7, n. 2, p. 263–272, 2003.

SCARPINELLA, G. D. **Reflorestamento no Brasil e o Protocolo de Quioto**. Universidade de São Paulo - USP, 2002.

SCHANEBERG, B. T.; KHAN, I. A. Comparison of extraction methods for marker compounds in the essential oil of lemon grass by GC. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 6, p. 1345–1349, 2002.

SCHAUMLÖFFEL, D. Nickel species: Analysis and toxic effects. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 26, n. 1, p. 1–6, 2012.

SCHIEWER, S.; BALARIA, A. Biosorption of Pb²⁺ by original and protonated citrus peels: Equilibrium, kinetics, and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 146, n. 2, p. 211–219, 2009.

SCHIEWER, S.; PATIL, S. B. Modeling the effect of pH on biosorption of heavy metals by citrus peels. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 8–17, 2008.

SCHRODER, J. L. et al. Soil contamination and bioaccumulation of inorganics on petrochemical sites. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 19, n. 8, p. 2066–2072 ST–Soil contamination and bioaccumula, 2000.

SEIXAS, P. T. L. **Efeito da adubação mineral na produção de biomassa, teor e composição do óleo essencial e fungitoxicidade In Vitro do Capim-Citronela**. Universidade Federal do Tocantins - UFT, 2012.

SELATNIA, A. et al. Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v. 19, n. 2, p. 127–135, 2004.

SHARMA, P. R. et al. Anticancer activity of an essential oil from *Cymbopogon flexuosus*. **Chemico-Biological Interactions**, v. 179, n. 2–3, p. 160–168, 2009.

SHCHERBAN, N. D. et al. New insights in evaluation of acid sites in micro-mesoporous zeolite-like materials using potentiometric titration method. **Applied Catalysis A: General**, v. 543, p. 34–42, 2017.

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, n. 1, p. 131–141, 2004.

SICAR, S. et al. Why Does the Linear Driving Force Model for Adsorption Kinetics Work? **Adsorption**, v. 6, n. 2, p. 137–147, 2000.

- SILVA-FERNANDES, T. et al. Biorefining strategy for maximal monosaccharide recovery from three different feedstocks: EUCALYPTUS residues, wheat straw and olive tree pruning. **Bioresource Technology**, v. 183, n. February, p. 203–212, 2015.
- SILVA, A. et al. Remoção de íons chumbo (Pb²⁺) de efluentes sintéticos através de adsorção em vermiculita revestida com quitosana. **Revista Librelato**, v. 12, n. 17, p. 01-106, 2011.
- SIMATE, G. S.; NDLOVU, S. The removal of heavy metals in a packed bed column using immobilized cassava peel waste biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 635–643, 2015.
- SIMBUN, N. F. A. **Fabrication of bacterial cellulose, chitosan and essential oil biocomposite for antimicrobial effect noor faridatul akhamar simbun universiti malaysia pahang**. Universiti Malaysia Pahang, 2010.
- SINGH, T. S.; PANT, K. K. Experimental and modelling studies on fixed bed adsorption of As(III) ions from aqueous solution. **Separation and Purification Technology**, v. 48, n. 3, p. 288–296, 2006.
- SMITHA, G. R.; RANA, V. S. Variations in essential oil yield, geraniol and geranyl acetate contents in palmarosa (*Cymbopogon martinii*, Roxb. Wats. var. motia) influenced by inflorescence development. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 150–160, 2015.
- SONG, T. et al. Biosorption of cadmium ions from aqueous solution by modified *Auricularia Auricular* matrix waste. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 1023–1031, 2017.
- SOUZA, R. **Avaliação da adsorção de íons de Níquel em quitosana e em esferas de quitosana**. Universidade Estadual de Goiás - UEG, 2014.
- SURESH KUMAR, K. et al. Microalgae - A promising tool for heavy metal remediation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 113, p. 329–352, 2015.
- SUZAKI, P. Y. R. et al. Phenomenological mathematical modeling of heavy metal biosorption in fixed-bed columns. **Chemical Engineering Journal**, v. 326, p. 389–400, 2017.
- SUZUKI, Y.; KAMETANI, T.; MARUYAMA, T. Removal of heavy metals from aqueous solution by nonliving *Ulva* seaweed as biosorbent. **Water Research**, v. 39, n. 9, p. 1803–1808, 2005.
- SVECOVA, L. et al. Cadmium, lead and mercury biosorption on waste fungal biomass issued from fermentation industry. I. Equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 1, p. 142–153, 2006.
- SWADDIWUDHIPONG, W. et al. Progress in cadmium-related health effects in persons with high environmental exposure in northwestern Thailand: A five-year follow-up. **Environmental Research**, v. 112, p. 194–

198, 2012.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. **Desalination**, v. 225, n. 1–3, p. 13–28, 2008.

TAN, Z. et al. Removal of elemental mercury by bamboo charcoal impregnated with H₂O₂. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1471–1475, 2011.

TANGAHU, B. V. et al. A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2011, 2011.

TÜRKDOĞAN, M. K. et al. Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 13, n. 3, p. 175–179, 2003.

UZOEKWE, S. ; OGHOSANINE, F. . The Effect of refinery and Petrochemical Effluent on water quality of Ueji Creek Warri, Southern Nigeria. **Ethiopian Journal of Environmental Studies and Management**, v. 4, n. 2, p. 107–116, 2011.

VÁZQUEZ, G. et al. Removal of cadmium and mercury ions from aqueous solution by sorption on treated Pinus pinaster bark: Kinetics and isotherms. **Bioresource Technology**, v. 82, n. 3, p. 247–251, 2002.

VÁZQUEZ, G. et al. Equilibrium and kinetic modelling of the adsorption of Cd²⁺ ions onto chestnut shell. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 855–860, 2009.

VEGLIO', F.; BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, n. 3, p. 301–316, 1997.

VENGRIS, T.; BINKIENE, R.; SVEIKAUSKAITE, A. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. **Applied Clay Science**, v. 18, n. 3–4, p. 183–190, 2001.

VERMA, S. K. et al. Varietal effect on germination parameter at controlled and uncontrolled temperature in Palmarosa (*Cymbopogon martinii*). **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 696–699, 2010.

VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 12, p. 1411–1419, 2006.

VILAR, V. **Remoção de Iões Metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extracção de Agar**. Universidade do Porto, 2006.

VILAR, V. J. P. et al. Biosorption of copper by marine algae *Gelidium* and algal composite material in a packed bed column. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5830–5838, 2008.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R.

Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste. **Water Research**, v. 40, n. 2, p. 291–302, 2006.

VILAR, V. J. P.; BOTELHO, C. M. S.; BOAVENTURA, R. A. R. Kinetics and equilibrium modelling of lead uptake by algae *Gelidium* and algal waste from agar extraction industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 396–408, 2007.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: Biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2–3, p. 203–216, 2001.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4017–4029, 2007.

WAKE, H. Oil refineries: A review of their ecological impacts on the aquatic environment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 62, n. 1–2, p. 131–140, 2005.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 10, p. 3935–3948, 2008.

WANG, F. Y.; WANG, H.; MA, J. W. Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent-Bamboo charcoal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 300–306, 2010.

WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. **Biotechnology Advances**, v. 24, n. 5, p. 427–451, 2006.

WANG, J.; HUANG, C. P.; ALLEN, H. E. Modeling heavy metal uptake by sludge particulates in the presence of dissolved organic matter. **Water Research**, v. 37, n. 20, p. 4835–4842, 2003.

WANG, Q. et al. Adverse health effects of lead exposure on children and exploration to internal lead indicator. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 23, p. 5986–5992, 2009.

WANG, T. et al. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 466–467, p. 210–213, 2014.

WANNISSORN, B.; JARIKASEM, S.; SOONTORNTANASART, T. Antifungal activity of lemon grass oil and lemon grass oil cream. **Phytotherapy Research**, v. 10, n. 7, p. 551–554, 1996.

WASE J., FORSTER, C. **Biosorbents for metal ions**. 1. ed. Birmingham, T. Francis, 2003..

WHITE, D. A. et al. Managing for water-use efficient wood production in *Eucalyptus globulus* plantations. **Forest Ecology and Management**, v. 331, p. 272–280, 2014.

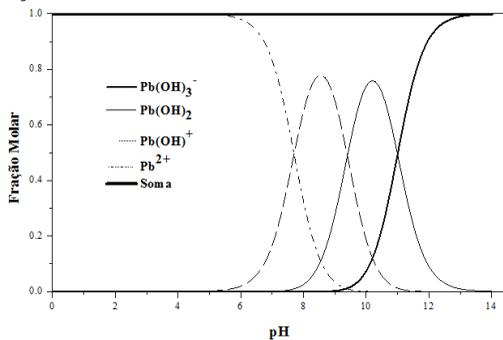
XU, Z.; CAI, J.; PAN, B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in

- aqueous systems. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, v. 14, n. 3, p. 155–176, 2013.
- YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on *Mucor rouxii*. **Water SA**, v. 26, n. 1, p. 119–123, 2000.
- YIMER, S.; MANOHARAN; SAHU, O. Extraction of essential oil from Eucalyptus Leaves as antibacterial application on Cotton Woven Fabric. **International Journal of bacteriology, Virology and Immunology**, v. 1, n. 1, p. 001–007, 2014.
- YUN, Y. et al. Biosorption of trivalent Chromium on the brown seaweed biomass iosorption of trivalent Chromium on the brown seaweed biomass. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 21, p. 4353–4358, 2001.
- ZAWANI, Z.; LUQMAN, A.; THOMAS, C. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies: Adsorption of Remazol Black 5 on the Palm Kernel Shell Activated Carbon (PKS-AC). **European Journal of Scientific Research**, v. 37, n. 1, p. 1450–216, 2009.
- ZHANG, G. et al. Adsorption for Metal Ions of Chitosan Coated Cotton Fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, p. 2321–2327, 2008.
- ZHANG, L. M.; CHEN, D. Q. An investigation of adsorption of lead(II) and copper(II) ions by water-insoluble starch graft copolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 205, n. 3, p. 231–236, 2002.
- ZHUANG, Z. et al. Effects of cyclodextrin on the morphology and reactivity of iron-based nanoparticles using Eucalyptus leaf extract. **Industrial Crops and Products**, v. 69, p. 308–313, 2015.
- ZUO, X. et al. Biosorption of copper, zinc and cadmium using sodium hydroxide immersed *Cymbopogon schoenanthus* L. Spreng (lemon grass). **Ecological Engineering**, v. 49, p. 186–189, 2012.

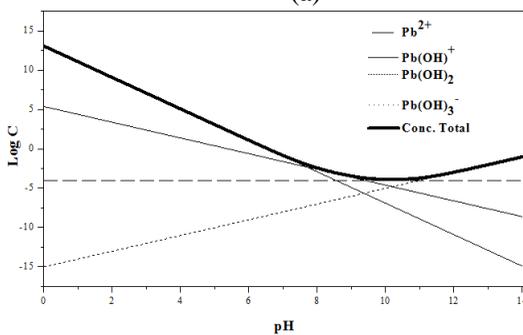
APÊNDICES

APÊNDICE A - DISSOCIAÇÕES DAS ESPÉCIES CHUMBO, CÁDMIO E NÍQUEL EM SOLUÇÃO AQUOSA.

Figura A.1 – (a) Diagrama de especiação e (b) diagrama de solubilidade do íon chumbo em solução.

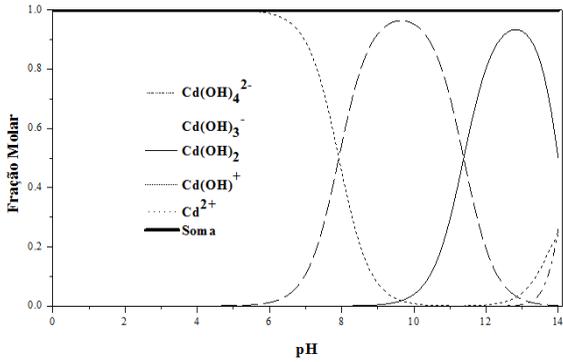


(a)

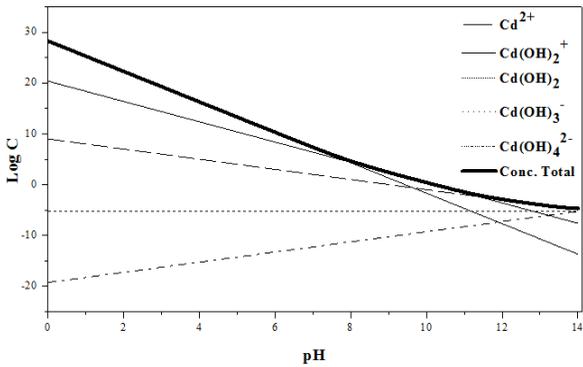


(b)

Figura A.2 - (a) Diagrama de especiação e (b) diagrama de solubilidade do íon cádmio em solução.

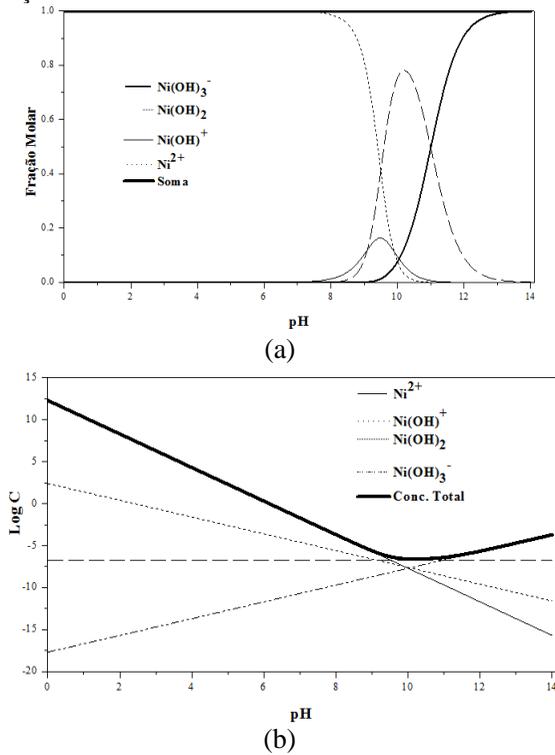


(a)



(b)

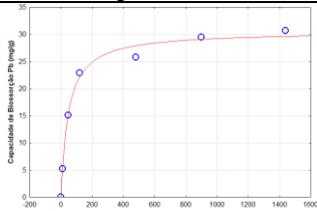
Figura A.3 - (a) Diagrama de especiação e (b) diagrama de solubilidade do íon níquel em solução.



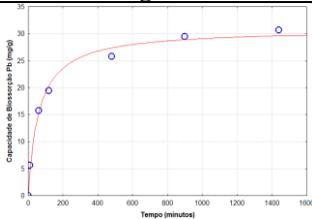
APÊNDICE B - AJUSTE DOS MODELOS DE PSEUDO-PRIMEIRA E PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA AS CINÉTICAS EM BATELADA.

Figuras B.1 – Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o Pb^{2+} , utilizando o resíduo da folha de eucalipto como biossorvente. Condições experimentais: $[B] = 1 \text{ g/L}$; $DP = 2,58 \text{ mm}$; $[Pb^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$.

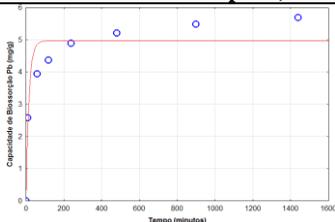
Pseudo-primeira ordem



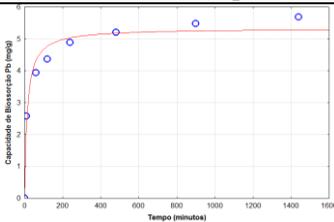
Pseudo-segunda ordem



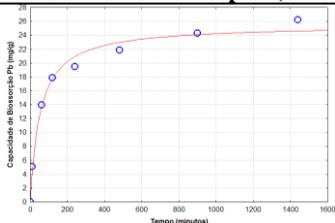
Sem tratamento - pH 3,8



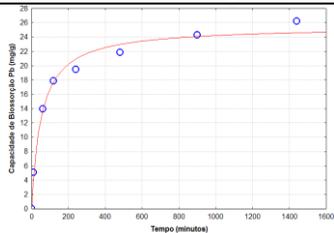
Sem tratamento - pH 3,8



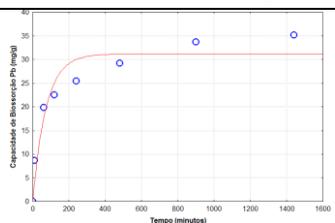
Sem tratamento - pH 2,0



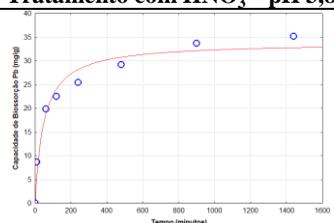
Sem tratamento - pH 2,0



Tratamento com HNO₃ - pH 3,8



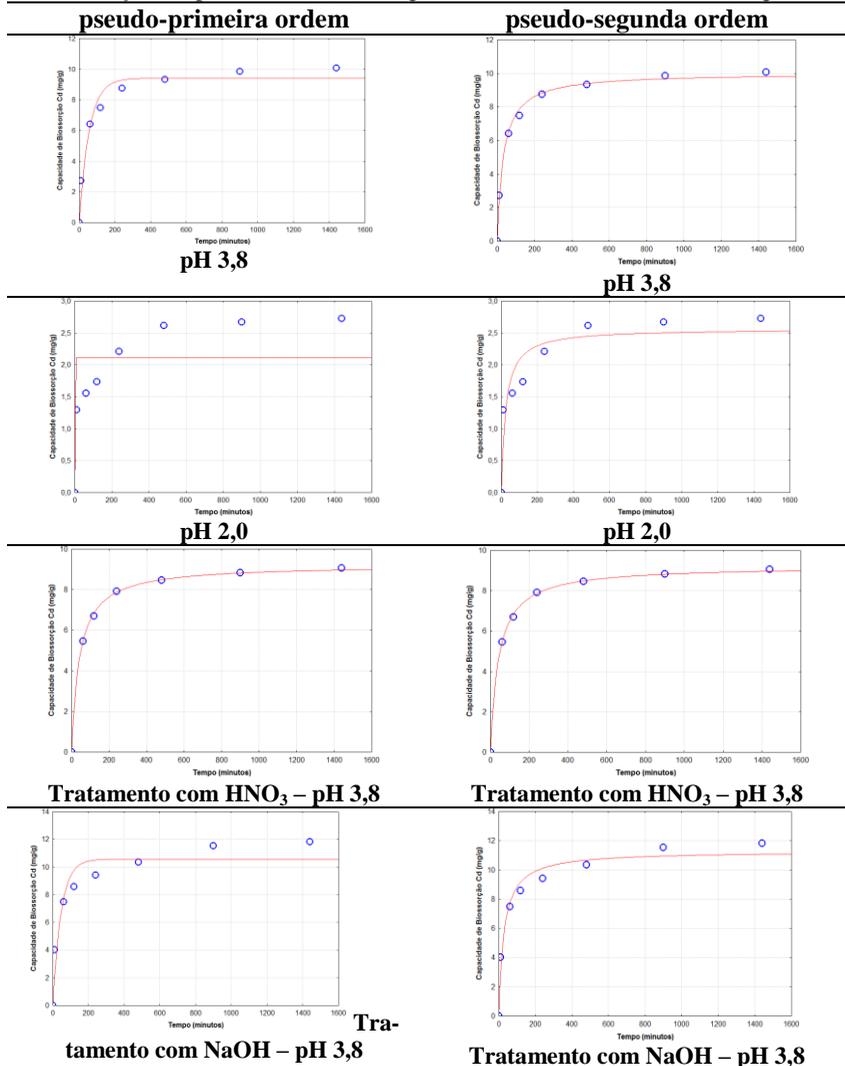
Tratamento com HNO₃ - pH 3,8



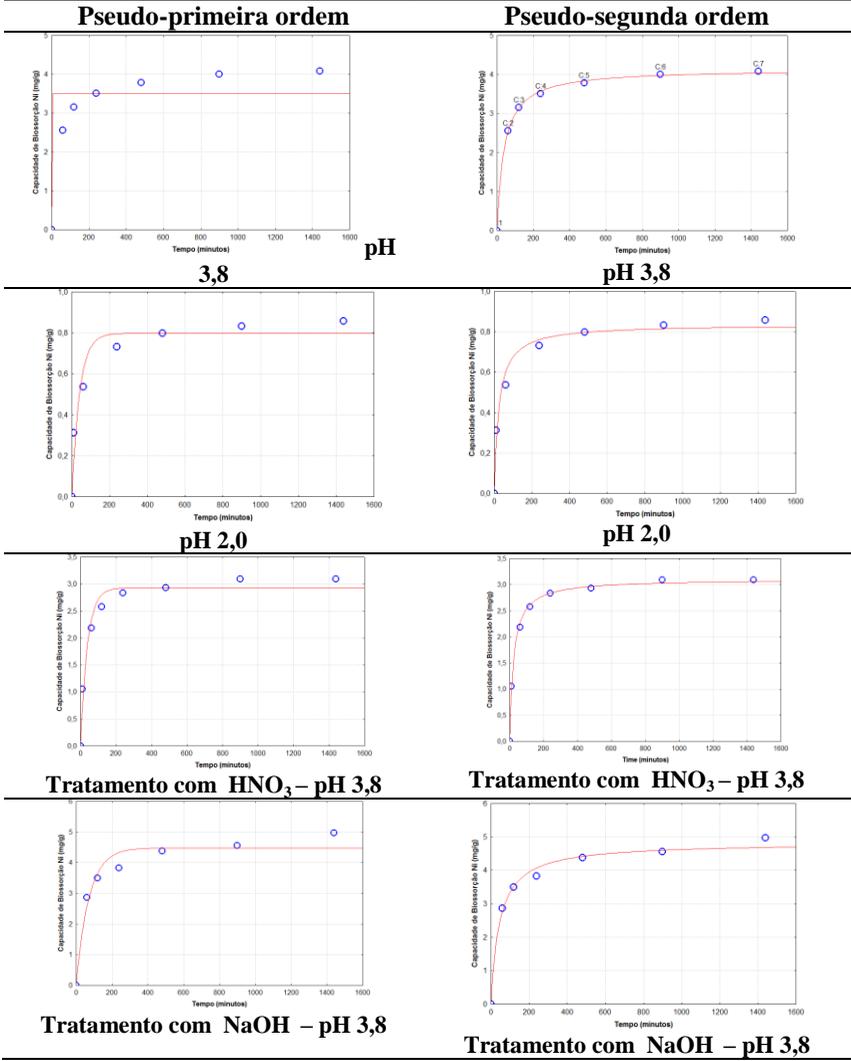
Tratamento com NaOH - pH 3,8

Tratamento com NaOH - pH 3,8

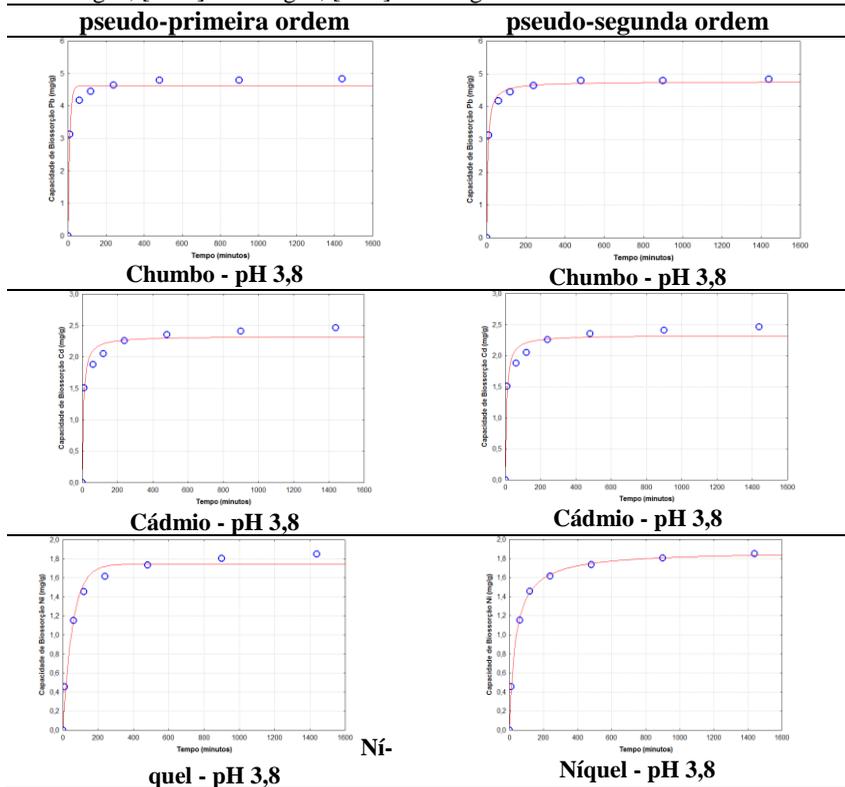
Figuras B.2 – Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o Cd^{2+} , utilizando o resíduo da folha de eucalipto como biossorvente. Condições experimentais: $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$; $[\text{Cd}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$;



Figuras B.3 – Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o Ni^{2+} , utilizando o resíduo da folha de eucalipto como biossorvente. Condições experimentais: [B] = 1 g/L; DP = 2,58 mm; $[Ni^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$;



Figuras B.4 – Ajuste dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , utilizando carvão ativado de casca de coco como adsorvente. Condições experimentais: $[\text{B}] = 1 \text{ g/L}$; $\text{DP} = 2,58 \text{ mm}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $[\text{Cd}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$; $[\text{Ni}^{2+}] = 50 \text{ mg/L}$.



APÊNDICE C - DIGESTÃO DA BIOMASSA DO RESÍDUO DA FOLHA DE EUCALIPTO.

A partir da Tabela C.1 pode-se verificar a composição da biomassa do resíduo da folha de eucalipto após a extração de óleos essenciais em termos de quantidade de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Percebe-se uma quantidade razoável dos metais sódio (Na^+), potássio (K^+), cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) presentes na superfície da folha.

Estes metais possibilitam o mecanismo de troca iônica no processo de biossorção, onde podem ser trocados na superfície da folha pelos metais contaminantes estudados (chumbo, cádmio e níquel).

Tabela C.1 – Elementos metálicos presentes no resíduo da folha de eucalipto obtidos por digestão.

Metais	(mg/g)	(mmol/g)
Sódio (Na)	0,954	0,041
Cálcio (Ca)	3,831	0,095
Potássio (K)	10,512	0,268
Magnésio (Mg)	3,032	0,124

Através da Tabela C.1, pode-se observar que a biomassa apresenta em sua estrutura metais alcalino e alcalino-terrosos que podem funcionar como trocadores de íons. Dessa forma, torna-se interessante no desenvolvimento de trabalhos futuros a avaliação de modelos de troca iônica e monitoramento desses cátions no processo de biossorção.

Mishra, Balomajumder e Agarwal (2010) obtiveram que a composição da folha de eucalipto é 56,67 % de carbono, 38,15% de oxigênio, 1,42% de sódio, 0,17% de magnésio, 0,46% de cálcio e 1,40% de potássio e o restante composto por outros compostos em menor proporção, demonstrando que existe na composição da biomassa metais alcalinos e alcalinos terrosos.

ANEXOS

ANEXO A – CROMATOGRAFIA GASOSA DOS ÓLEOS ESSENCIAIS DAS FOLHAS DE CITRONELA, CIDREIRA E EUCALIPTO.

Figura A.1 – Resultado da Análise de Cromatografia Gasosa do óleo essencial de Citronela


 UNIVERSIDADE REGIONAL DO NORDESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
 Reconhecida pela Portaria Ministerial n.º 427 de 28/06/85 – D.O.U. 01/07/85, Regularizada pela Portaria Ministerial n.º 1026 de 10/11/92 – D.O.U. 11/11/92 e n.º 419 de 27/05/94 – D.O.U. 30/05/94

Central Analítica
 Registro CRQ 5ª Região 4.022
 Certificado de Cadastro FEPAM Nº 34/2005DL
 DeBQ - Departamento de Biologia e Química

RELATÓRIO DE ANÁLISE Nº 0010/07

SOLICITANTE UNIOLEOS - Polo Oleoquímico – Três Passos - Dago Zaçonel

ENDEREÇO Av. Farroupilha, 1850 – Padre Gonzales – Três Passos - RS

TIPO DE ANÁLISE Oleo Essencial

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA Citronela

NÚMERO DA AMOSTRA 16

DATA E HORA DE RECEBIMENTO 22/05/07

PERÍODO DE REALIZAÇÃO DA ANÁLISE 23/05/07 a 31/05/07

DATA DE EMISSÃO DO RELATÓRIO 01/06/07

ANÁLISE	UNIDADE	RESULTADO	MÉTODO
Citronelal	%	46,80	Cromatografia Gasosa
Citronelol	%	11,10	Cromatografia Gasosa
Geraniol	%	15,45	Cromatografia Gasosa
Outros Compostos	%	26,65	Cromatografia Gasosa

OBS.: A amostra foi coletada e enviada a Central Analítica pelo requerente.


 Anagilda Bédamin Gobo
 CRQ 5ª Região Nº 05100879

É proibida a reprodução total ou parcial deste documento, sem a autorização formal deste laboratório.
 Este relatório é válido exclusivamente para a(s) amostra(s) analisada(s) descrita(s), nas condições especificadas, no momento da análise.

CAMPUS UJUÍ - Rua do Comércio, 3500 - Caixa Postal 580 CEP 98700-000 Fone: (51) 3332 3442 E-mail: gqab@unijui.tche.br
 FIDENE - Fundação de Integração, Desenvolvimento e Educação do Nordeste do Estado - MANTENEDORA

Página 1 de 1

Figura A.2 - Resultado da Análise de Cromatografia Gasosa do óleo essencial de Cidreira.


 UNIVERSIDADE REGIONAL DO NOROESTE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL
 Reconhecida pela Portaria Ministerial n.º 487 de 28/08/85 - D.O.U. 01/07/85, Registrada pelas Portarias
 Ministeriais n.º 1628 de 10/11/93 - D.O.U. 11/11/93 e n.º 819 de 27/05/94 - D.O.U. 30/05/94

Central Analítica
 Registro CRQ 5º Região 4.022
 Certificado de Cadastro FEPAM Nº 34/2005DL
 DeBQ - Departamento de Biologia e Química

RELATÓRIO DE ANÁLISE Nº 0009/07

SOLICITANTE UNIOLEOS - Pólo Oleoquímico – Três Passos - Lenz 1

ENDEREÇO Av. Farroupilha, 1850 – Padre Gonzales – Três Passos - RS

TIPO DE ANÁLISE Óleo Essencial.

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA *Capim Limão (Cymbopogon flexuosos)*

NÚMERO DA AMOSTRA 14 Cromatograma/cent054

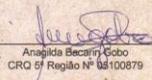
DATA E HORA DE RECEBIMENTO 27/04/04

PERÍODO DE REALIZAÇÃO DA ANÁLISE 02/05/07 a 03/05/07

DATA DE EMISSÃO DO RELATÓRIO 04/05/07

ANÁLISE	UNIDADE	RESULTADO	MÉTODO
Mirceno	%	1,21	Cromatografia Gasosa
Neral	%	33,89	Cromatografia Gasosa
Geraniol	%	1,19	Cromatografia Gasosa
Geranial	%	45,40	Cromatografia Gasosa
Outros Compostos	%	18,31	Cromatografia Gasosa

OBS.: A amostra foi coletada e enviada a Central Analítica pelo requerente.


 Anaílda Becarin Sobó
 CRQ 5ª Região Nº 03100879

É proibida a reprodução total ou parcial deste documento, sem a autorização formal deste laboratório.
 Este relatório é válido exclusivamente para a(s) amostra(s) analisada(s) descrita(s), nas condições especificadas, no momento da análise.
 CAMPUS LJUI - Rua do Comércio, 3000 - Caixa Postal 560 CEP 98700-000 Fone:0xx (55) 3332 0442 E-mail: sgatb@unijui.tche.br
 FIDENE - Fundação de Integração, Desenvolvimento e Educação do Noroeste do Estado - MANTENEDORA

Página 1 de 1

Figura A.3 - Resultado da Análise de Cromatografia Gasosa do óleo essencial de Eucalipto.


UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
INSTITUTO DE BIOTECNOLOGIA
LABORATORIO DE ÓLEOS ESSENCIAIS

CERTIFICADO DE ANÁLISE QUÍMICA	Nº: 03/05
---------------------------------------	-----------

Nome e Endereço do Solicitante: Volnei Viau
Produto: Óleo essencial de *Eucalypto globulus* lote 29/10/04
Origem da matéria vegetal: Três passos
Responsável pela análise: ANA C. Data da análise: 18 de março de 2005.

Análises Realizadas
- Cromatografia gasosa realizada em Cromatógrafo Gasoso HP 6890 em coluna HP-Innowax. As amostras foram diluídas em hexano na proporção de 1:10 para a determinação da composição química percentual;

Resultados:
- **Cromatografia gasosa:** 14,68% α -pineno; 0,71% β -pineno; 0,25% sabineno; 0,74% mircenos; 6,11% limoneno; 67,91% 1,8-cineol.

Observações:
Ausência de contaminantes e adulterantes. Os dados contidos neste documento têm significação restrita e se aplicam exclusivamente à amostra ensaiada.

Ana Cristina Atti dos Santos
Ana Cristina Atti dos Santos
Responsável Técnico
CAXIAS-302072
Caxias do Sul, 6 de abril de 2005.