

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

NAYARA CRISTINA ROMANO SILVA

**UTILIZAÇÃO DA CASCA DE BANANA COMO BIODSORVENTE
PARA A ADSORÇÃO DE CHUMBO (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
2014

NAYARA CRISTINA ROMANO SILVA

**UTILIZAÇÃO DA CASCA DE BANANA COMO BIODSORVENTE
PARA A ADSORÇÃO DE CHUMBO (II) EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para a graduação do Curso Superior de Engenharia Ambiental da Coordenação de Ambiental - COEAM da Universidade Tecnológica Federal do Paraná câmpus Campo Mourão - PR, como requisito para obtenção do título de Engenheira Ambiental.

Orientadora: Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

Co-orientadora: Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig

CAMPO MOURÃO
2014



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Diretoria de Graduação e Educação Profissional
Departamento Acadêmico de Ambiental - DAAMB
Curso de Engenharia Ambiental



TERMO DE APROVAÇÃO

UTILIZAÇÃO DA CASCA DE BANANA COMO BIORSORVENTE PARA
ADSORÇÃO DE CHUMBO EM SOLUÇÃO AQUOSA

por

NAYARA CRISTINA ROMANO SILVA

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado em 07 de agosto de 2014 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Nelson Consolin Filho

Profa. Dra Karina Querne de Carvalho Passig

Prof. Dr. Fernando Hermes Passig

Profa. Dra. Sônia Barbosa de Lima

O Termo de Aprovação assinado consta no Departamento Acadêmico de Ambiental do campus.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me ajudado a concluir essa etapa tão importante em minha vida, me dando força, proteção em todos os momentos que eu estive longe da minha família, me ensinando diferentes responsabilidades. Ele, em quem eu sempre busquei apoio.

Aos meus queridos pais, Yara Romano Silva e Edgard Carrera Silva por todo apoio emocional e financeiro durante a minha graduação, ao meu querido avô Luiz Antônio Romano por todos os ensinamentos, ao meu irmão Lucas Romano Silva por toda confiança. A minha tia Edmara Romano por toda ajuda e colaboração. O meu eterno amor, carinho e gratidão.

A minha querida e amada avó Maria Ineide Georgetto Romano (in memóriam) por todo amor, zelo e carinho a quem eu dedico inteiramente este trabalho.

A minha orientadora Profa. Dra. Morgana Suszek Gonçalves e minha coorientadora Profa. Dra. Karina Querne de Carvalho Passig pela orientação, atenção, compreensão, preocupação e prontidão sempre. A Profa. Dra. Cristiane Kreutz e Prof. Dr. Nelson Consolin Filho por toda paciência de ler, corrigir e aconselhar a elaboração do trabalho.

Ao Henrique Bettoni Kawás, meu companheiro, amigo, cúmplice, por toda a paciência, todas as palavras de incentivo quando tudo parecia não dar certo, de amor, de tranquilidade e confiança, sempre dizendo o quão eu era capaz de realizar meus sonhos e desejos.

As minhas irmãs eternas de coração, Fernanda Borges e Mônica Carminatti Scariotto, onde dividi 3 anos de convivência com muitas manias e risadas, muita criatividade para 3 meninas juntas. Não consigo explicar o amor e a saudade que tenho de vocês no meu dia a dia.

As minhas amigas Andréia de Freitas Gouveia e Jéssica Vandresen Santana por caminharmos juntas na mesma direção, com alguns desentendimentos que não duravam muito tempo, por todas as risadas e muito choro. Somos muito diferentes, mas nossa amizade e confiança é capaz de passar por cima de tudo, o meu muito obrigado por esses 5 anos ao lado de vocês.

As companheiras do meu dia a dia hoje, Rhayslla Junca e Jéssica Lozovei por compartilharem comigo varias experiências e me ajudarem muito nessa reta final do trabalho, Obrigado meninas.

A todos os professores da coordenação de Engenharia Ambiental da UTFPR, pela orientação, suporte e aprendizado para a minha formação.

A UTFPR campus Campo Mourão pelo apoio de equipamentos e materiais, ao Edison Barbosa da Cunha da UNIOESTE pelas análises das amostras, a Patrícia Balestrin, Felipe Rangel Neves, Barbara Formica e André Guilherme da UTFPR campus Curitiba pelo auxílio e interpretação, o meu muito obrigado.

SILVA, Nayara C. R. **Utilização da casca de banana como bioissorvente para a adsorção de chumbo (II) em solução aquosa**. 2014 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

RESUMO

A poluição por metais pesados vem se tornando um grave problema ambiental, diante disso o uso de materiais bioissorventes para remoção desses metais em efluentes aparece como um método alternativo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da casca de banana do tipo nanica (*Musa paradisiaca*) na bioissorção de íons chumbo em solução aquosa. As cascas de banana nanica foram secas em estufa com recirculação de ar, trituradas, peneiradas (35 mesh) para obter partículas de 500 µm e caracterizadas quanto ao pH (5,93), teor de umidade (12,66%), teor de matéria orgânica (74,07%), carbono orgânico total (41,14%), teor de cinzas (13,26%) e chumbo (0,075 mg/L). O material passou por extração Soxhlet para a retirada de hemi-celuloses, e determinou-se o ponto de carga zero e a espectroscopia da região do infravermelho. Os testes cinéticos foram realizados com pH natural da solução, 3,5 e 6,5 com remoção de chumbo 80,71%, 48,40% e 75,70% respectivamente. A remoção de chumbo ocorreu com mais intensidade nos primeiros 10 minutos e o tempo ótimo de remoção para todos os pHs foi de 80 minutos. A cinética que melhor descreve a adsorção do chumbo foi o modelo de pseudo-primeira ordem devido a proximidade dos valores de q calculado e experimental. Os resultados das isotermas foram ajustados para os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich, e o que melhor descreveu o processo de adsorção foi o modelo de Freundlich apresentando um coeficiente de determinação de 0,9705.

Palavras-chave: Metais pesados. Casca de banana. Adsorção. Isotermas.

SILVA, Nayara C.R. **Using banana peels as biosorbent for the adsorption of lead (II) in aqueous solution.** 2014 45 f. Completion of course work (Bachelor of Environmental Engineering) - Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2014

ABSTRACT

The heavy metal pollution is becoming a serious environmental problem, therefore, the use of biosorbents materials for removal of heavy metals in effluents appears as an alternative method. The objective of this study was to examine the efficiency of the dwarf banana peel (*Musa paradisiacal*) on biosorption of lead ions in aqueous solution, as an alternative to the use of conventional adsorbents dwarf banana peels were dried in an oven with air recirculation, crushed, sieved (35 mesh) for particles of 500 micrometre characterized for pH (5.93), moisture content (12.66%), content organic matter (74.07%), total organic carbon (41.14%) and ash content (13.26%). The material passed through a Soxhlet extraction for hemi-celluloses removal, and settled the zero charge point, and the spectroscopy of infrared region. Kinetic tests were conducted using the solution with natural pH, 3.5 and 6.5, with lead removal of 80.71%, 48.40% and 75.70%, respectively. The lead removal occurred more intensively in the first 10 minutes, and the optimum removal time for all PHs was 80 minutes. The kinetics that best describes the lead adsorption was the pseudo-first order model, due to the closeness between the q values calculated and experimental. The results of the isotherms were fitted to the mathematical models of Langmuir and Freundlich, and what best described the adsorption process was the Freundlich model, showing a correlation coefficient of 0.9705.

Keywords: Heavy metals. Banana peel. Adsorption. Isotherms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Espectros de infravermelho da casca de banana após a extração das hemi-celuloses.	22
Figura 2 – Ponto de carga zero do material biossorvente.	24
Figura 3 – Gráfico do percentual de remoção de íons chumbo (II) por adsorção através da casca de banana em ph 3,5, 5,36 (natural) e 6.5.	25
Figura 4 – Adsorção de íons Pb (II) através da casca de banana para o pH natural (5,36).	26
Figura 5 – Representação gráfica do modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem) para o processo de biossorção do íon Pb^{+2} com a casca de banana.	28
Figura 6 – Representação gráfica do modelo de Lagergren (pseudo-segunda ordem) em função de t/q_t e tempo para o processo de biossorção de Pb^{+2} empregando a biomassa de casca de banana.	29
Figura 7 – Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de chumbo(II) em casca de banana.	31
Figura 8 – Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de chumbo (II) pela casca de banana. Logaritmo da concentração de chumbo (II) no equilíbrio por logaritmo da quantidade biossorvida do material no equilíbrio.	32
Figura 9 – Isotermas de biossorção do chumbo (II) em casca de banana estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	3
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3 REVISÃO DE LITERATURA	7
3.1 METAIS PESADOS.....	7
3.2 CHUMBO	8
3.3 ADSORÇÃO.....	9
3.4 CARVÃO ATIVADO	10
3.5 ADSORVENTES ALTERNATIVOS	11
3.6 MODELOS CINÉTICOS	12
3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	13
3.8 ESTUDO DE CASO	14
4 MATERIAL E MÉTODOS	16
4.1 PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE E SOLUÇÕES.....	16
4.2 EXTRAÇÃO SOXHLET	16
4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	17
4.4 PONTO DE CARGA ZERO	17
4.5 ESTUDO CINÉTICO	18
4.6 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO	19
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE	21
5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	21
5.3 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)	23
5.4 ESTUDO CINÉTICO	24
5.5 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO	30
6 CONCLUSÃO	35
REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, a preocupação com o ambiente vem se intensificando cada vez mais, devido ao crescimento industrial e urbano. Esse crescimento contribui diretamente com o aparecimento de substâncias tóxicas. Uma das principais degradações ao ambiente é a poluição do tipo química, decorrente de despejos gerados nos processos industriais.

A poluição é definida como a alteração direta ou indireta da qualidade ambiental resultante de atividades que prejudiquem a saúde, segurança e bem estar da população, desfavorece a biota e as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente de acordo com o Art. 3 da Lei nº 6.938 da Política Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1981).

A poluição química é derivada de compostos químicos com destaque para os metais pesados. Esses compostos são encontrados em diferentes concentrações no ambiente e não possuem potencial de degradação, ocasionando efeito negativo ao meio.

Os metais pesados estão recebendo maior atenção por serem encontrados de diversas formas na natureza e pela sua toxicidade. Os maiores agentes responsáveis pela poluição por metais pesados em corpos hídricos são as indústrias, entre elas as recicladoras de baterias automotivas, galvanoplastia, metalúrgicas, mineradoras e papel e celulose. Essas indústrias têm inserido grandes quantidades de metais pesados no ambiente causando um grande desequilíbrio ambiental.

Algumas amostras de efluentes, oriundos de indústrias de produção de chapas metálicas foram encontrados 94,4 mg/L de chumbo, sendo a concentração de íons preocupante devido a toxicidade desse metal (MATOS, et al., 1996). O chumbo, e é um veneno cumulativo, a principal alteração causada nos seres humanos é o saturnismo, que consiste em distúrbios no sistema nervoso central, perda de memória, deficiência nos músculos. No solo a contaminação ocorre quando a quantidade do metal exposto ao ambiente supera a capacidade da qual o solo consegue retê-lo, assim, uma vez presente na forma solúvel, poderá ser

absorvido pelas plantas ou lixiviado para camadas mais profundas, colocando em risco a qualidade de águas e na cadeia alimentar (MONTANHER, 2009).

Segundo Andrade (2001) o chumbo é um dos metais pesados mais utilizados industrialmente devido sua maleabilidade e sua resistência à corrosão. O chumbo tem sido estudado intensamente devido os seus danos nocivos à fauna, flora, contaminação de águas superficiais e subterrâneas, reservatórios de abastecimento de cidades, solos e à saúde dos seres humanos. De acordo com o CONAMA em sua Resolução 430 - determina que o valor de chumbo total para o lançamento de efluentes seja de 0,5 mg/L.

Os efluentes industriais podem apresentar diversas características específicas como patogenicidade, inflamabilidade, corrosividade, toxicidade dentre outras, exigindo tratamento específico para cada tipo de efluente. O tratamento de efluentes contendo metais pesados pode ser feito por troca iônica, adsorção, processos eletroquímicos, neutralização/precipitação química, oxidação ou redução.

A adsorção é um processo de separação que vem se destacando por ser um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes. Existem dois tipos de materiais adsorventes no processo de adsorção, o carvão ativado, o mais utilizado comercialmente e os materiais adsorventes alternativos, que vem sendo estudados.

O processo de biossorção para tratamento de efluentes é composto por interações eletrostáticas e formações de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais presentes no material, exibindo afinidade por determinado metal. Aplicações deste método têm demonstrado eficácia, baixo custo e possibilidade de utilização de biomassa que pode ser reutilizada no processo e os metais removidos recuperados (RODRIGUES et al., 2006).

O melhor desempenho da biossorção dependerá da escolha do material adsorvente. Estudos realizados indicam que cascas de frutas como casca de banana (CRUZ, 2009), bagaço de laranja (MONTANHER, 2009), casca de coco verde (PINO, 2005), casca de abacaxi e tangerina (BARROS, 2014) e madeira, constituídos de lignina, celulose, hemicelulose e com sítios ativos capazes de adsorverem metais, como grupos carbonilas, carboxilas, aminas e hidroxilas são indicados para obtenção de resultados satisfatórios.

O cultivo da banana no Brasil grande importância econômica, sendo esta a segunda fruta que se destaca em relação à área colhida, quantidade produzida e valor de produção e consumo, sendo o cultivo realizado por produtores de diferentes

portes (BORGES;SOUZA 2004). Por apresentarem essas características as cascas de banana (resíduos) têm potencial para serem utilizadas como material adsorvente alternativo na remoção do chumbo em efluentes industriais.

Segundo Cruz (2009) a casca de banana como material adsorvente para remoção de metais pesados demonstrou alta eficiência, cerca de 98,7%. Foram estudados cobre, zinco, cádmio e chumbo, porém a ordem de adsorção foi $Pb > Cd > Zn > Cu$. Estudos mais recentes de Buske (2012) demonstraram que a casca de banana também apresentou resultados satisfatórios, onde para 1 g de adsorvente, a capacidade de adsorção foi de: ferro (14,6 mg/g), alumínio (21 mg/g), cromo (17,6 mg/g) e manganês (13 mg/g) para tratamento de efluentes industriais líquidos contendo os metais pesados. Diante disso, neste estudo será testado o uso de casca de banana como material adsorvente para a remoção de chumbo (II), em uma solução aquosa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho de conclusão de curso foi avaliar a eficiência da casca de banana do tipo Nanica (*Musa paradisiaca*) na biossorção de íons chumbo em solução aquosa.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para o cumprimento do objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a remoção do chumbo da solução aquosa pela casca de banana através do estudo cinético.
- Determinar o pH e tempo ótimo de remoção do chumbo da solução aquosa pela casca de banana;
- Determinar as constantes cinéticas de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem de adsorção do chumbo e;
- Construir as isotermas de adsorção de acordo com os modelos de Freundlich e Langmuir.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 METAIS PESADOS

Os crescimentos da população associados à exploração de matérias-primas fósseis e minerais para atendimento da produção têm acarretado na geração de compostos não biodegradáveis e na necessidade de implantação de formas de tratamento de efluentes antes do lançamento no ambiente (MOREIRA,2004; MURANAKA, 2010).

Os compostos não biodegradáveis de maior destaque são os metais pesados, muitas vezes tóxicos e não compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com os esgotos sanitários. Sua toxicidade provoca alterações no sistema nervoso, digestivo, dores de cabeça, náuseas e acumulação ao longo da cadeia alimentar (AGUIAR; NOVAES 2002; MANAHAN, 2003). De acordo com CONAMA Resolução 430, só poderão ser lançados diretamente no corpo receptor, efluentes que obedeçam as condições e padrões previstos, para o chumbo o valor permitido é de 0,5 mg/L.

As principais fontes de poluição por metais pesados são efluentes industriais, principalmente da mineração e lavouras (AGUIAR; NOVAES, 2002), galvanoplastia (CRUZ, 2009) e curtumes (BUSKE, 2012). Dentre os metais, é importante destacar o chumbo que é utilizado em indústrias de munições, soldas e fundição, tintas e corantes, baterias e manufaturas de produtos químicos (HOMEM, 2001).

Os problemas ambientais gerados pelo aumento considerável dos descartes de efluentes industriais contaminados com metais pesados nos rios, mares e solo, aliados às leis ambientais cada vez mais rigorosas, estimularam as pesquisas para obtenção de métodos alternativos de baixo custo e mais eficientes no tratamento de águas e despejos contendo esses contaminantes (AGUIAR; NOVAES 2002).

3.2 CHUMBO

O chumbo é um dos principais metais não ferrosos, é um elemento químico de símbolo Pb com número atômico 82 e massa atômica igual a 207,2. Pertence ao grupo 14 da classificação periódica dos elementos químicos. O chumbo é encontrado no estado sólido à temperatura ambiente (ROCHA, 2009).

O chumbo tem a propriedade de absorver radiações de ondas curtas, tais como, emissões do rádio ou produzidas pelos raios-X. Em função destas características e da facilidade de se combinar com outros elementos, o chumbo é um dos metais de maior emprego na indústria moderna, tanto puro, quanto na forma de composto (FERNANDES et al., 2011).

Grande proporção do chumbo no ambiente é proveniente emissão veicular, principalmente na forma inorgânica. Os compostos inorgânicos do Pb estão presentes em uma variedade de produtos industriais e comerciais, incluindo plásticos, baterias, ligas, tintas, ligas metálicas, inseticidas, cabos elétricos materiais cerâmicos. O uso diversificado deste metal é atribuído à sua maleabilidade e resistência a corrosão (OLIVEIRA, 2002).

As principais vias de exposição da população geral ao chumbo são oral e inalatória. Mais de 80% do chumbo que ingressa diariamente no organismo é oriundo da ingestão de alimentos, sujeiras e poeiras contendo esse metal. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos, sendo o sistema nervoso central mais sensível, processos genéticos, crescimento, alterações renais, inativação de enzimas. Os principais efeitos da exposição ao chumbo inorgânico são: fraqueza, irritabilidade, astenia, náusea, dor abdominal com constipação e anemia (ROCHA, 2012; MOREIRA, 2004).

Para as plantas a toxicidade do chumbo causa redução do crescimento, folhagem deprimida, endurecimento do sistema radicular, inibe a fotossíntese, alteram o balanço hídrico (MERLINO, 2010). A presença desses íons nos efluentes ou em corpos hídricos representa riscos e alteração na qualidade das águas. Segundo a Resolução CONAMA 357/05, para águas doces, salobras e salinas classe I 0,01 mg/L de Pb total, classe II – águas salobras e salinas 0,21 mg/L Pb total, classe III – águas doces 0,033 mg/L de Pb total.

3.3 ADSORÇÃO

Alguns métodos convencionais para remoção de contaminantes em solos e águas, tais como fitorremediação, biorremediação, precipitação química, troca iônica e processo de adsorção com carvão ativado, nem sempre são considerados adequados e eficientes, por apresentarem custo elevado e tecnologia inacessível para as indústrias ou por gerarem grandes quantidades de resíduos.

Diante disso, práticas de adsorção utilizando materiais alternativos vêm sendo propostas para o tratamento visando metodologias simples e de baixo custo de operação (GONÇALVES, 2009)

Segundo Gonçalves (2001) adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar, na sua superfície, determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções. O sólido, chamado de adsorvente, mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças de ligação. Segundo Ruthven (1984) adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

A adsorção pode ser definida como acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se o material que se acumula em uma interface como adsorbato; adsorvente como a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula; adsortivo como o íon ou molécula em solução que tem potencial de ser adsorvido (SPOSITO, 1981).

A adsorção é um processo de separação aplicado na indústria química, petroquímica e bioquímica, de purificação e separação nas indústrias petrolífera, de alimentos, química fina e da biotecnologia. O processo de adsorção tem demonstrado ser eficaz e econômico no tratamento de efluentes com poluentes orgânicos, sendo necessário pesquisar materiais de baixo custo para serem utilizados no tratamento (MOREIRA; JOSÉ; SOARES, 2000).

O processo de adsorção depende dos fatores: natureza do adsorvente, adsorbato e condições de adsorção como a temperatura, polaridade do solvente,

velocidade de agitação, tamanho das partículas, pH da solução, dentre outros (FERNANDES, 2008; BARROS, 2012). A capacidade de adsorção é também determinada pelas características do material tais como área superficial específica, presença, tamanho e distribuição de poros, teor de cinzas, densidade e a natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície.

A bioadsorção é um tipo específico de adsorção caracterizada pela utilização de materiais de origem biológica como adsorventes na remoção de um soluto de efluentes. Este processo é comumente utilizado como método de tratamento de polimento, ou seja, quando o efluente já passou por alguma etapa de tratamento e contém baixas concentrações de metais, porém ainda acima dos limites estabelecidos nas legislações para descarte. Nessas condições, a bioadsorção tem eficiência superior à apresentada por outros processos de tratamento (BARROS, 2012)

3.4 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material utilizado há muito tempo, como adsorventes. Em relação ao tratamento de águas residuárias, a adsorção com carvão ativado é utilizada quando o efluente não é biodegradável ou quando contém compostos orgânicos (MURANAKA, 2010).

O carvão ativado é constituído por materiais carbonáceos de estrutura porosa, apresentando pequena presença de heteroátomos, principalmente oxigênio ligado a átomos de carbono. Podem ser produzidos a partir de matérias-primas com alto conteúdo carbonáceo como a madeira, coque de petróleo e casca e coco (SELOMULYA; MEEYOO; AMAL, 1999; MACEDO, 2005)

Esse material é caracterizado por possuir área superficial de 500 a 1500 m²/g de acordo com Soares (2001) e de 789,55 e 821,30 de acordo com Kurota et al.(2005) e porosidade altamente desenvolvida, o que lhe confere a capacidade de adsorver moléculas presentes nas fases líquida e gasosa (MACEDO,2005). De acordo com Soares (2001) os microporos possuem diâmetro menos que 2 nm, mesoporos entre 2 e 50 nm e macroporos maior que 50 µm.

A capacidade de adsorção, a característica estrutural, a estrutura dos poros e a natureza química conferem ao adsorvente uma grande área superficial, permitindo que sua superfície seja facilmente modificada por tratamento químico para melhorar suas propriedades (STROHER, 2010). Além dessas propriedades físicas incluem também, densidade do carvão, número de iodo, teor de umidade, teor de cinzas (SILVA, 2005).

3.5 ADSORVENTES ALTERNATIVOS

O carvão ativado é o adsorvente mais citado, porém, seu uso é restrito devido ao custo elevado. Com a finalidade de diminuir os custos do processo de tratamento, são feitas tentativas de encontrar adsorventes alternativos, que tenham menor custo (CIONEK, 2013).

No Brasil são produzidos os mais diversos subprodutos e resíduos agroindustriais como, por exemplo, bagaços de cana-de-açúcar (GURGEL, 2007), caju (MOREIRA et al., 2007), coco verde (PINO, 2005), casca de banana (CRUZ, 2009), bagaço de laranja (STROHER, 2008) dentre outras frutas em virtude do potencial agrícola do país. Entretanto, a disposição dos resíduos gerados nestes setores, está se transformando em problema ambiental, pois apesar de uma parte ser utilizada para fins diversos como a compostagem, uma grande quantidade ainda permanece sem utilização, depositados em lixões tornando-se um passivo ambiental ou diminuindo a vida útil dos aterros (CAMPOS, 2003).

Tais resíduos são constituídos basicamente por macromoléculas como substâncias húmicas e fúlvicas, lignina, celulose e proteínas, que possuem sítios ativos adsorptivos, como grupos carbonilas, carboxilas, amina e hidroxilas, capazes de adsorverem os metais (ARRUDA, 2003).

Um material adsorvente é capaz de interagir com grupos funcionais presentes nas moléculas de resíduos poluentes servindo para tratamento de efluentes têxteis, bem como para purificação de águas contaminadas por corantes, metais, agrotóxicos, dentre outros (LEMOS, 2012).

Uma das alternativas para tratamento de efluentes contendo metais pesados é a utilização da biomassa da casca da banana por apresentar substâncias químicas

como vitaminas, glicose e sacarose, que podem atuar como ligantes dos íons metálicos de efluentes líquidos (BUSKE, 2012). A casca de banana representa de 47 a 50% do peso total da fruta madura, e não tem aplicações de ordem industrial, sendo esporadicamente utilizada, de forma direta na alimentação humana e animal (CRUZ, 2009).

A composição da casca de banana é de 75% de água e 25% de matéria seca, sendo fonte de vitaminas A e C, potássio, cálcio, ferro, sódio, magnésio, zinco e cobre. A farinha da casca de banana apresenta teores elevados de material orgânico-mineral, contendo 35% de amido, 31% de açúcares totais, 65% de umidade, 13% de cinzas, 10% de lipídios e 8,80% de proteínas, material rico em grupos funcionais orgânicos capazes de interagir com íons metálicos (CRUZ, 2009).

O uso da casca de banana como adsorvente minimiza o impacto ambiental de duas formas, diminuindo a massa residual que muitas vezes torna-se um poluente pelo acúmulo e podem ser utilizadas como um método alternativo para tratamento de efluentes com metais pesados, sendo capaz de ser reutilizadas (BONIOLO, 2008).

3.6 MODELOS CINÉTICOS

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto e é dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. Os dados cinéticos de adsorção podem ser analisados usando os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem (FERNANDES, 2008).

O teste para reação de primeira ordem avalia a velocidade da reação com apenas um reagente em primeira ordem; o teste para reação de segunda ordem é semelhante ao de primeira ordem, mas investiga apenas as reações de segunda ordem. Há também o modelo de pseudo-primeira de Lagergren e pseudo-segunda ordem (LEVENSPIEL, 1999).

No modelo proposto por Lagergren é proposta uma equação da velocidade desenvolvida para prever a adsorção em sistemas líquidos-sólidos, baseado na capacidade de adsorção do sólido (GONÇALVES, 2003). Esse modelo é um dos

mais utilizados e que melhor se adequam aos dados experimentais porque o considera que a velocidade de ocupação dos sítios ativos é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material (MONTANHER, 2009). Por esse modelo cinético é possível descrever o processo de difusão que ocorre entre o adsorvato e a superfície do adsorvente (CIONEK, 2013).

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida. É coerente com um mecanismo em que a adsorção química é a etapa determinante da velocidade (FERNANDES, 2008). Este modelo prediz que o comportamento cinético é sobre toda faixa de tempo de adsorção (PINO, 2005).

3.7 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é a relação, entre a quantidade adsorvida e a pressão de equilíbrio de gás a temperatura constante. Pode ser definida como a curva que relaciona a quantidade adsorvida com a massa inicial de adsorvente a partir da concentração restante na fase fluida após o equilíbrio de adsorção (MURANAKA, 2009).

O estudo de um processo de adsorção de um dado adsorvente requer o conhecimento de informações de equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes em adsorver uma determinada molécula. A isoterma de adsorção é um método simples e prático de determinar o uso de um biossorvente para uma determinada aplicação. A isoterma de fase líquida mostra a distribuição do adsorvato (aquele que é adsorvido) entre a fase adsorvente e a fase da solução no equilíbrio (STROHER, 2010; SODRÉ, et al., 2001; JORDÃO, 2000; GOLIN, 2007).

Os modelos de isotermas de equilíbrio mais usuais para avaliação do comportamento da adsorção são os de Langmuir e o de Freundlich (BARROS, 2012; SUFFET; MCGUIRE, 1980).

O químico Irving Langmuir desenvolveu uma isoterma de equilíbrio relacionando a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Esse modelo de isoterma supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser

ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. A adsorção completa-se quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato. Para esse modelo a adsorção é constante, ou seja, a energia do adsorvido é a mesma em qualquer ponto da superfície e independente da presença de moléculas adsorvidas na vizinhança, sendo todos os pontos equivalentes (OLIVEIRA, 2011).

Diferentemente da isoterma de Langmuir, o modelo empírico proposto por Freundlich prevê que pode existir uma influência na adsorção de sítios ativos próximos e que pode ocorrer a adsorção de mais de uma molécula por sítio ativo. O modelo é representado por uma equação empírica que considera a existência de uma estrutura em multicamadas e não prevê a saturação da superfície baseada no processo de adsorção, corresponde a uma distribuição exponencial de vários sítios de adsorção com energias diferentes (BARROS, 2012).

3.8 ESTUDO DE CASO

O trabalho de CRUZ (2009) teve por objetivo testar a farinha de casca de banana natural e modificada com ácido cítrico como biossorvente na adsorção de íons cobre, zinco, cádmio e chumbo em solução aquosa. O material foi caracterizado por microscopia de varredura e FT-IR.

Os estudos de adsorção realizados com a farinha de banana natural e modificada foram realizados em batelada. Os testes foram realizados com pH de 5,0 e os valores das capacidades de adsorção da farinha de banana natural para cada íon foram de 11,77 (cobre), 13,06 (zinco), 15,34 (cádmio) e 34,16 (chumbo), o chumbo com maior capacidade de adsorção. Ambos os materiais apresentaram um tempo de saturação rápida, 20 min. Os resultados foram adequados aos modelos de Langmuir e Freundlich, mas o modelo que melhor explica o processo de adsorção é o Langmuir, devido aos altos valores encontrados nas correlações lineares.

Segundo Barros (2014) seu trabalho teve como objetivo propor um estudo de viabilidade do processo de adsorção na remoção de íons metálicos de chumbo II de efluentes, utilizando a casca de abacaxi como biomassa adsorvente.

Os resultados apresentaram 55% de remoção de chumbo através da casca do abacaxi. Entretanto para sua viabilização mais estudos deverão ser realizados tais como a influencia do pH, interferência de outros metais (BARROS, 2014).

Estudos foram realizados testando o bagaço da cana-de-açúcar como adsorvente alternativo e de baixo custo na remoção de chumbo. A metodologia utilizada consistiu no estudo cinético para a obtenção da curva cinética. Os resultados apresentaram um tempo e adsorção rápida, concluindo assim que o bagaço da cana-de-açúcar pode ser utilizado como biossorvente na purificação de efluentes contendo principalmente chumbo (SOUZA; SANTOS; SILVA, 2012).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PREPARO DO MATERIAL ADSORVENTE E SOLUÇÕES

As cascas de banana do tipo nanica (adsorventes) foram secas em estufa com recirculação de ar a 60°C por 96 h. O material seco obtido foi triturado em moinho de facas e peneirado em peneiras de diâmetro de abertura de 35 *mesh* para obtenção de uma fração composta de partículas de 500 µm.

Para caracterização do biossorvente foram determinado pH e teor de umidade e chumbo de acordo com metodologia adaptada de Tedesco et al., (1995) e teor de matéria orgânica, carbono orgânico total e teor de cinzas segundo metodologia adaptada de Kiehl e Porta (1989). As determinações foram feitas em triplicata.

As soluções contendo chumbo foram preparadas a partir da diluição de nitrato de chumbo em solução padrão 1000 mg.L⁻¹, e as devidas diluições (0, 5, 100, 150, 300, 450, 600, 750, 900, 1000) foram realizadas de acordo com as concentrações definidas em cada etapa experimental.

Esta etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Saneamento da UTFPR, campus Campo Mourão.

4.2 EXTRAÇÃO SOXHELT

As amostras trituradas de casca de banana foram submetidas ao processo de remoção dos extrativos, utilizando primeiramente o n-hexano como solvente durante um período de aproximadamente 12 horas, seguido de etanol com aproximadamente 48 horas e água destilada em um período aproximado de 96 horas, em extrator Soxhlet até que o solvente ficar incolor. Essa etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Solos da UTFPR câmpus Campo Mourão.

4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de adsorção da casca de banana na região do infravermelho foram obtidos em triplicata através do material biossorvente prensado no formato de pastilhas com KBr a 1% (em massa) e leitura em um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), marca SHIMADZU modelo IRAffinity-1. O espectro destaca os sítios ativos presentes no material biossorvente (casca de banana), através dos grupos funcionais presentes.

Essa etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Espectroscopia da UTFPR Câmpus Campo Mourão.

4.4 PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero (PCZ) é um parâmetro que indica o valor de pH no qual um determinado sólido apresenta carga igual a zero em sua superfície. Este parâmetro é importante porque permite prever a carga na superfície do adsorvente em função do pH.

Para a determinação do ponto de carga zero ou ponto isoelétrico foi utilizada metodologia adaptada de Zanella (2012).

A metodologia consiste em adicionar 3 g do material biossorvente (casca de banana) em 50 mL de água destilada em erlenmeyers de 250 mL variando pH (2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11 e 12), com solução de NaOH e HCl a 0,1 mol/L-1 em duplicata. Após período de uma hora em repouso, foram determinados os valores de pH em cada erlenmeyer.

Esta etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Saneamento da UTFPR câmpus Campo Mourão.

4.5 ESTUDO CINÉTICO

A avaliação da remoção do chumbo na solução aquosa por biossorção em cascas de banana com pH 3,5, pH natural da solução de 5,36 e pH de 6,5 foi realizada por meio de ensaios cinéticos, em regime de batelada com agitação constante em agitador Shaker de bancada a 250 rpm e 30°C.

Para esse estudo, 3 g de biossorvente foram adicionados em 1000 mL de solução contendo chumbo na concentração inicial de 100 mg.L⁻¹

Os ensaios cinéticos foram realizados no período de 4 h com coleta de alíquotas de 30 mL em intervalos de tempo pré-determinados (0, 5,10,15,20,25,30,40,50,60 80 100,120,140,160,180,210 e 240 min). Após a coleta, as amostras foram colocadas em tubos de falcom de 30 mL e centrifugadas durante 4 min. Após a centrifugação a solução foi retirada dos tubos com o auxílio de uma seringa de 100 mL e ao serem depositada em frascos de vidro de 50 mL foi utilizado um filtro de seringa (descartável) para impedir a passagem de algum sólido que estivesse na amostra. As amostras foram quantificadas quanto a quantidade de chumbo por Espectrofotometria de absorção atômica.

Os ensaios cinéticos foram realizados no Laboratório de Saneamento da UTFPR – câmpus Campo Mourão e as amostras coletadas foram encaminhadas ao Laboratório de Análises Agroambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) no câmpus de Cascavel para determinação das concentrações de chumbo a partir de espectrofotometria de absorção atômica em espectrofotômetro marca SHIMADZU modelo AA 6300.

A quantidade de chumbo adsorvido (q), em mg.g⁻¹, será calculada pela Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

em que, C_0 e C_e correspondem a concentração do íon chumbo inicial e no equilíbrio (mg.L⁻¹) respectivamente; V é o volume da solução aquosa em (L) e m é a quantidade de biossorvente usado em (g).

A eficiência de remoção do íon chumbo da solução aquosa, foi calculada a partir da Equação 2:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad (\text{Eq. 2})$$

Os resultados dos ensaios cinéticos foram analisados a partir dos modelos de pseudo-primeira de Lagergren e de pseudo-segunda ordem, de acordo com as Equações 3 e 4, respectivamente:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303}t \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

em que, q_e e q_t correspondem as quantidades bioissorvidas (mg.g^{-1}) pelo material no equilíbrio e no tempo t respectivamente, k_1 é a constante da taxa de bioissorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e k_2 é a constante da taxa de bioissorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

4.6 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

Para a construção das isotermas de bioissorção, foi utilizado 0,050 g de massa do material bioissorvente em 25 mL de solução aquosa contendo chumbo em diferentes concentrações iniciais (0, 50, 100, 150, 300, 450, 600, 750, 900 e 1000 mg.L^{-1}) em triplicata.

As amostras foram mantidas em banho Maria em agitação de 120 rpm a 30°C durante 4 h. Após essa etapa as mesmas foram submetidas a centrifugação a 6000 rpm durante 10 min. As alíquotas de 20 mL do sobrenadante foram analisado

quanto à quantidade residual de chumbo por espectrofotometria de absorção atômica.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich nas suas formas linearizadas de acordo com as Equações 5 e 6, respectivamente:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 6})$$

em que $q_{m\acute{a}x}$ capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}); b é a constante de biossorção (L.mg^{-1}); K_F e $\frac{1}{n}$ são as constantes da isoterma de Freundlich para a capacidade de biossorção e intensidade de biossorção, respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

A Tabela 1 apresenta a caracterização das cascas de banana de acordo com metodologias adaptadas de Tedesco et al (1995) e Kiel e Porta (1989).

Tabela 1 - Caracterização média do bioissorvente

Parâmetros	N	Média	DP	Mín	Máx
pH	3	5,93	0,25	5,76	6,23
Teor de umidade (%)	3	12,66	0,29	12,42	12,98
Teor de Matéria orgânica (%)	3	74,07	1,03	72,98	75,04
Carbono orgânico total (%)	3	41,14	0,57	40,54	41,68
Teor de Cinzas (%)	3	13,26	0,74	12,54	14,02
Chumbo (mg/L)	3	0,075	0,026	0,051	0,103

Fonte: Autoria própria.

Legenda: N – número de amostras; Média – valor médio; DP – desvio padrão; Mín – valor mínimo; Máx – valor máximo.

A extração em extrator Soxhlet foi realizada no material bioissorvente para retirar as hemi-celuloses que são solúveis em n-hexano, etanol e água destilada e que pudessem interferir no processo de bioissorção, restando apenas ligninas e celulose no material. A redução do peso das amostras foi de aproximadamente 55,52 %.

5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

No presente trabalho a espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para verificar quais grupos funcionais estavam presentes no material bioissorvente.

Na Figura 1 é apresentado o espectro da região do infravermelho para a casca de banana após o processo de extração das hemi-celuloses.

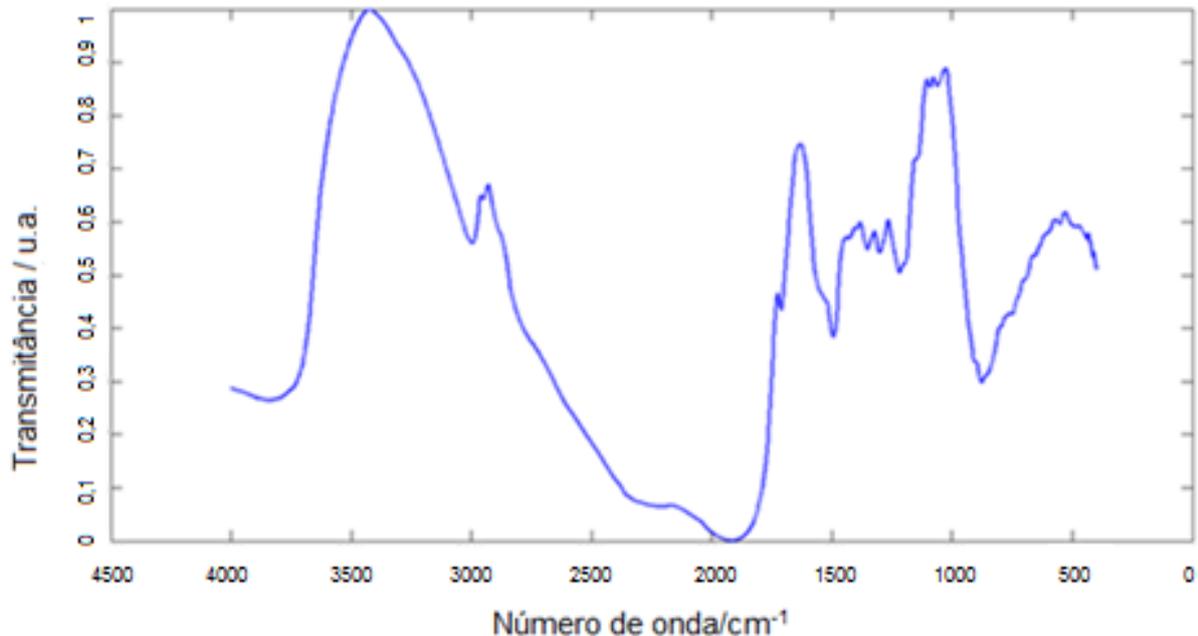


Figura 1 – Espectros de infravermelho da casca de banana após a extração das hemi-celuloses.

Os grupos funcionais encontrados estão próximos aos espectros da banda de valor máximo em 3348 cm^{-1} e absorbância de 1,0 atribuídos ao estiramento vibracional axial dos grupos O-H característicos da celulose de acordo com Cruz (2009), Gouveia (1999) e Boniolo; Yamaura; Monteiro (2008)

As bandas na região de 2967 a 2843 cm^{-1} podem ser relacionadas aos grupos CH-OH, -CH e -CH₂ de grupos alifáticos que também são característicos da estrutura da celulose, segundo Cruz(2009) e Gouveia (1999),

A banda em 1734 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de deformação axial de C=O em ácidos carboxílicos presentes na casca de banana (ácido pécico ou ácido cítrico) ou ésteres (CORTI, 2004; BONIOLO;YAMAURA;MONTEIRO, 2012)

A banda intensa em 1613 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração do estiramento do ânion -COO do grupo -C-O de ésteres ou éteres segundo Corti (2004) e Memon (2008). Neste trabalho também foi notado essa banda.

A banda em 1104 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramento ligados a grupos -S-OH ou -P=O de acordo com Corti (2004), também observada neste trabalho.

A banda em 884 cm^{-1} pode ser atribuída as deformações de aminas de acordo com Memon (2008).

A análise do espectro na região do infravermelho do material biossorvente mostra diversos grupos funcionais que sugerem a presença de celulose, lignina, ácido petíco, ácidos orgânicos pequenos, ésteres amílicos e proteínas.

Embora as cascas de banana terem passado pelo processo de extração Soxhlet para a retirada de hemi-celuloses, não foram observadas diferenças com o espectro de Cruz (2009) e Memon (2008) das cascas de banana natural antes da lavagem com solução de HCl.

5.3 PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Os processos de biossorção são fortemente dependentes do pH, que afeta a carga superficial do adsorvente, bem como o grau de ionização e as espécies do adsorvato (ELLIOTT; HUANG, 1981). Este fato justifica a investigação da eficiência da adsorção do chumbo em uma ampla faixa de pH, bem como a determinação do ponto de carga zero do adsorvente.

O ponto de carga zero para a casca de banana é mostrado na Figura 2. Os pontos de carga zero foram calculados com base na diferença do pH final menos o $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

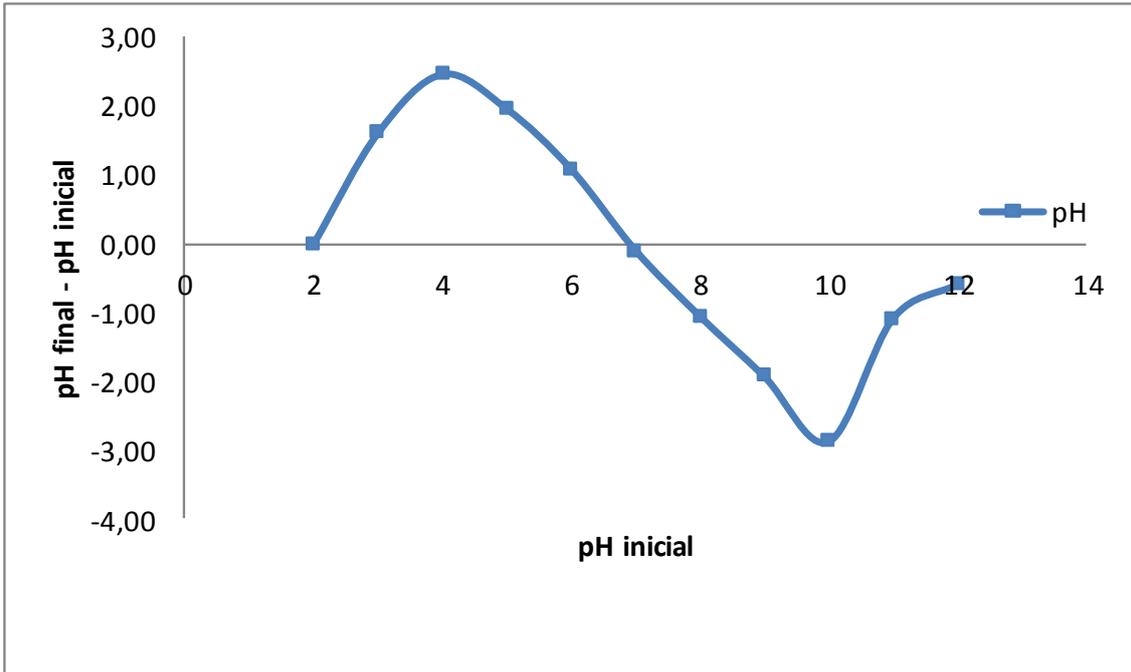


Figura 2 – Ponto de carga zero do material biossorvente.
Fonte: Autoria própria.

De acordo com o gráfico, o pH_{PCZ} da casca de banana é de 6,95, o que indica que abaixo desse valor o adsorvente apresenta uma carga superficial positiva, o que favorece a adsorção de ânions e acima desse valor a superfície se encontra carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.

5.4 ESTUDO CINÉTICO

A fim de observar a interferência da variação do pH na solução aquosa de nitrato de chumbo (II) na adsorção, os ensaios foram realizados com diferentes valores de pH 3,50; 5,36 (natural da solução) e 6,50. Nesse estudo a solução com o pH natural obteve melhores resultados, com remoção máxima de chumbo (II) de 81,71%. A remoção máxima alcançada nas soluções com pH 3,50 e 6,50 foram 48,40% e 75,70% respectivamente. Este resultado indica a possibilidade do uso da casca de banana na biossorção do íon chumbo (II) em solução aquosa, visando seu emprego em escala industrial no tratamento de efluentes contaminados por esse metal.

A Figura 3 apresenta o processo de adsorção de chumbo (II) na solução com pH natural, 3,5 e 6,5 e a Figura 4, apresenta o comportamento de adsorção do chumbo no pH natural.

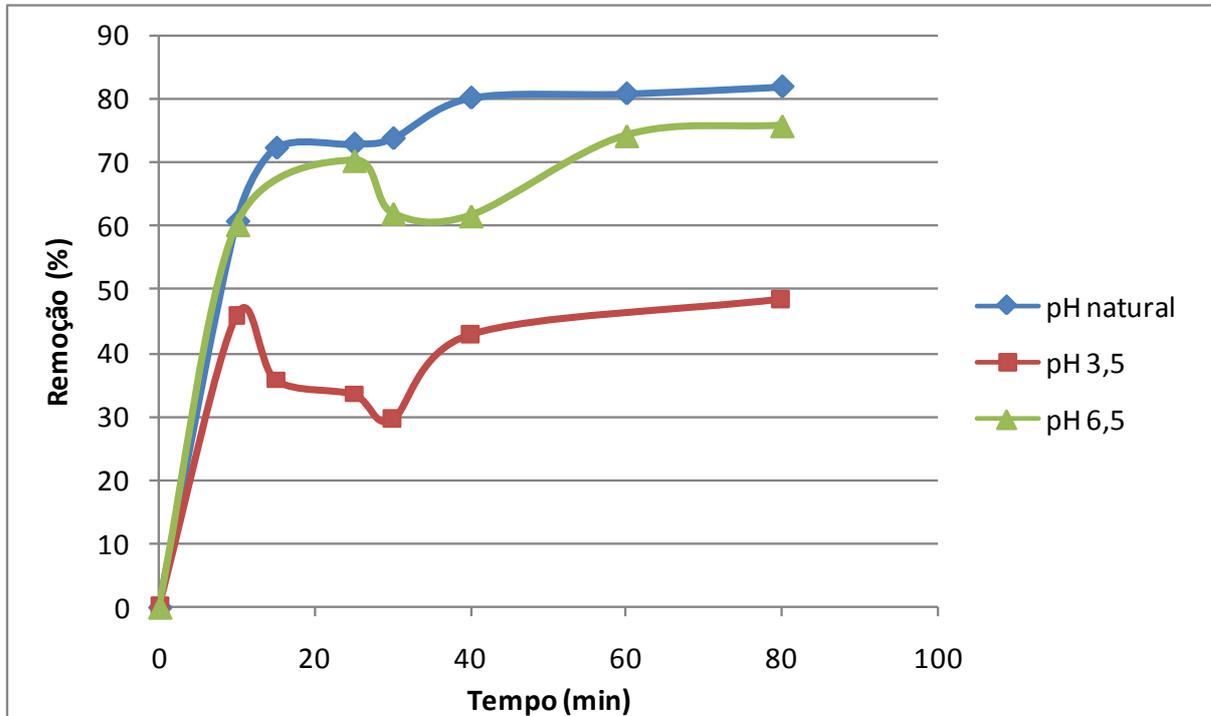


Figura 3 – Gráfico do percentual de remoção de íons chumbo (II) por adsorção através da casca de banana em pH 3,5, 5,36 (natural) e 6,5.

Fonte: Autoria própria.

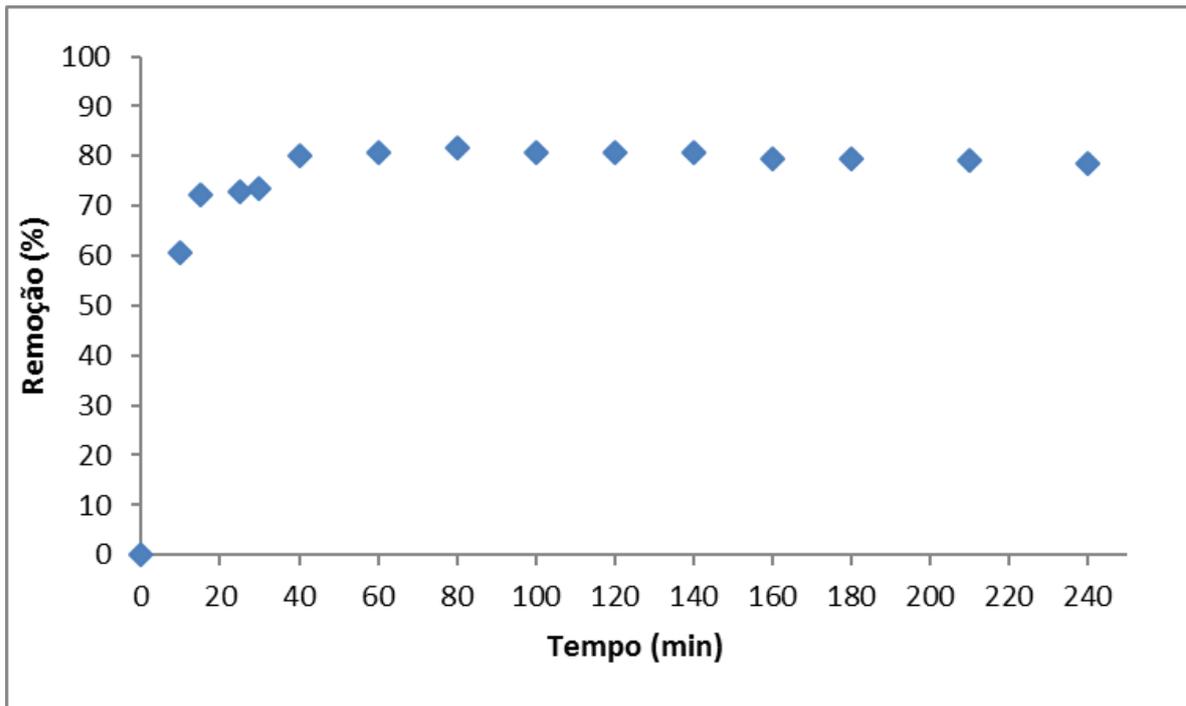


Figura 4 – Adsorção de íons Pb (II) através da casca de banana para o pH natural (5,36).
Fonte: Autoria própria.

De acordo com a Figura 4, o processo de adsorção acontece logo nos primeiros 10 minutos da reação de contato com a casca de banana e a solução aquosa contendo chumbo (II), posteriormente o processo atinge o equilíbrio, sendo que o tempo ótimo de remoção para o três valores de pH ocorreu aos 80 minutos.

Montanher (2009) obteve resultados semelhantes em relação ao tempo de sorção máxima, atingindo aos 5 minutos para a remoção de íons de Pb^{+2} utilizando como bioissorvente bagaço de laranja. O autor explica que esse fato ocorreu devido à quantidade elevada de sítios ativos no bagaço de laranja e sua afinidade com esse íon. Batista et al., (2012) verificou remoção de chumbo de 66,25% nos primeiros 5 minutos com a casca de tangerina e 80% nos primeiros 10 minutos com casca de abacaxi.

A rápida adsorção pode explicar o mecanismo de adsorção que para esse estudo é o físico, pois a adsorção máxima ocorre assim que a monocamada na superfície do adsorvente é saturada com os íons de Pb^{+2} , havendo afinidade entre o adsorbato e o adsorvente (MASSAROTTI et al., 2012).

Existem muitas condições além da variação do pH que podem interferir no comportamento da cinética de adsorção, como por exemplo, agitação do meio,

propriedades estruturais dos adsorventes (composição, carga superficial e área), quantidade de adsorvente, propriedades dos íons estudados, concentração inicial das espécies iônicas e mesmo a presença de outros íons metálicos que possam competir pelos sítios ativos disponíveis (ARICA et al., 2004).

O pH pode influenciar a bioadsorção dos íons metálicos pela competição entre o metal e os íons H^+ pelos sítios ativos. Adicionalmente, a dependência do pH na captação das espécies metálicas pela biomassa pode ser também justificada pela associação-dissociação de certos grupos funcionais tais como os grupos carboxilas (YALÇINKAYA et al., 2002; EVANS et al., 2002).

A influência da variação do pH em soluções contendo metais se assemelha em relação a adsorção do mesmo. O máximo de adsorção ocorre em torno do pH 5,0, em valores superiores a pH 5,5 começa a surgir um ligeiro decréscimo no valor da adsorção, isso pode ser explicado pela hidrólise de íons metálicos em solução com a formação de $Pb(OH)^+$, o que promove a redução da capacidade de adsorção, pela diminuição da carga formal do íon metálico. O pH é o parâmetro mais importante a ser avaliado na sorção de íons metálicos, porque afeta diretamente os sítios ativos do sorvente, ou seja, interferindo no processo de adsorção (CRUZ, 2009; MONTANHER, 2009; PINO, 2005).

De acordo com a Resolução 430/2011 do CONAMA que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluente, o limite máximo e chumbo total exigido para lançamento de efluentes é de 0,5 mg/L. Com isso devido ao rápido processo de adsorção observado, e com um tratamento em contínuo em colunas em série poderia se atingir os limites exigidos pela legislação vigente (PINO, 2005).

Os dados cinéticos foram ajustados aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem de Lagergren (Tabela 3) que descrevem a cinética de bioadsorção do íon Pb^{+2} , ou seja a taxa de adsorção. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram ajustados apenas para os resultados obtidos com o pH natural da solução, devido aos melhores resultados observados no processo de adsorção.

Na Figura 5 é apresentada a linearização do modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren para a bioadsorção do íon Pb^{+2} pela casca da banana.

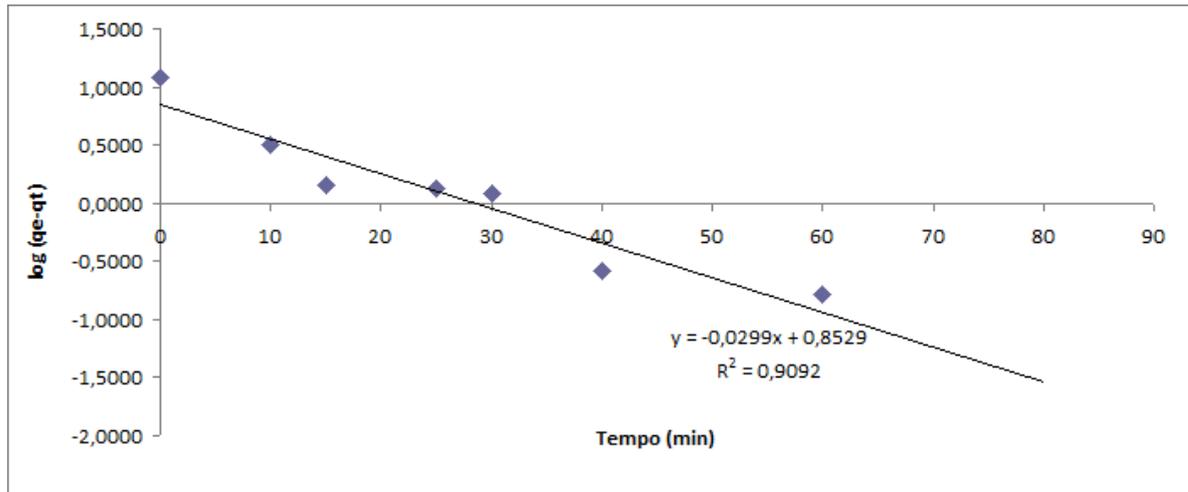


Figura 5 – Representação gráfica do modelo de Lagergren (pseudo-primeira ordem) para o processo de bioadsorção do íon Pb^{+2} com a casca de banana.
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 5 é possível notar o ajuste linear pelo coeficiente de determinação $R^2 = 0,9092$ próximo de 1, mesmo com pequeno desvio dos dados experimentais em relação aos resultados teóricos propostos pelo modelo.

Em diversos casos o modelo de pseudo-primeira ordem não se ajusta bem em todo o intervalo de tempo de contato e geralmente é aplicável durante a fase inicial do processo de adsorção (BARROS, 2014; AKSU, 2001).

Na Figura 6 é apresentado o modelo pseudo-segunda ordem onde foi avaliado o processo de bioadsorção.

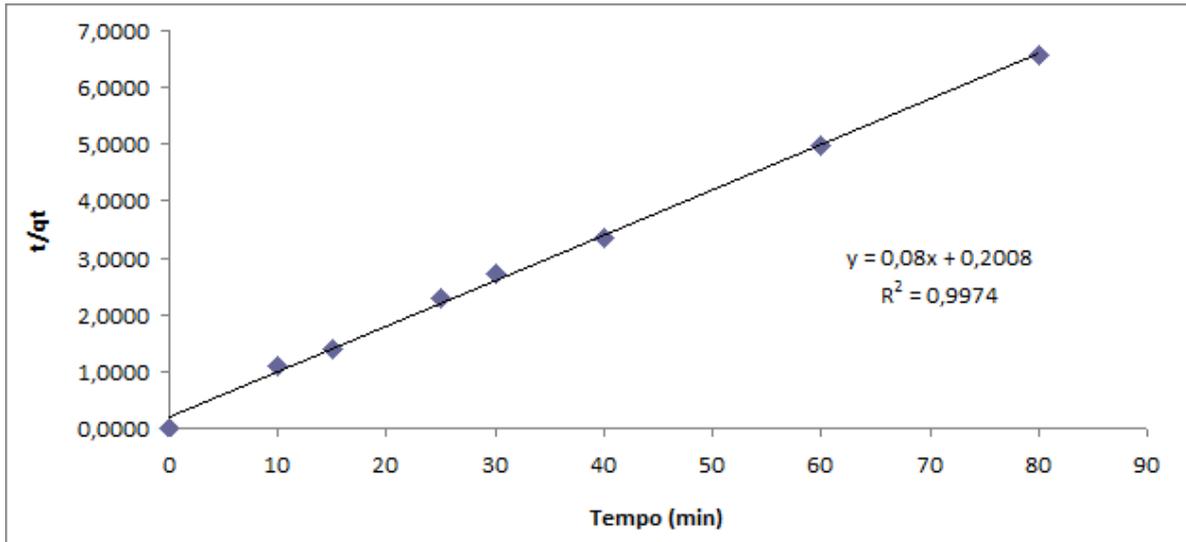


Figura 6 – Representação gráfica do modelo de Lagergren (pseudo-segunda ordem) em função de t/qt e tempo para o processo de bossorção de Pb^{+2} empregando a biomassa de casca de banana.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 6 é possível observar que o ajuste linear $R^2 = 0,9974$ apresentou um coeficiente de correlação próximo de 1,0. Na Tabela 3 é apresentado os resultados das constantes K_1 , K_2 , e q_e (calculado) e q_e (experimental).

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a remoção de Pb^{+2} através da casca e banana.

q_e (exp.) ($mg.g^{-1}$)	Pseudo-primeira-ordem			Pseudo-segunda-ordem		
	q_e (calc.) ($mg.g^{-1}$)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (calc.) ($mg.g^{-1}$)	K_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)	R^2
8,977	7,126889	0,06886	0,9092	12,5	0,031873	0,9974

Fonte: Autoria própria

Quando se compara os valores de capacidade de adsorção obtidos pelos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem com o valor obtido experimentalmente (q), observa-se que os valores do modelo de pseudo-primeira ordem se encontram mais próximos dos dados experimentais provavelmente por este ser um modelo mais aplicável na fase inicial da adsorção. Guo (2010) explica

em seu trabalho realizado com resíduos de laranja, que é necessário que os dados calculados de q_e (cal) devem estar em acordo com os dados experimentais de q_e (exp.), embora os coeficientes de determinação (R^2) tenham valores elevados.

Gou et al., (2010) obteve parâmetros da cinética do chumbo de pseudo-primeira ordem de K_1 de $0,0198 \text{ min}^{-1}$, R^2 0,9959, q_e (cal) de $14,45 \text{ mg.g}^{-1}$ e para pseudo-segunda ordem K_2 de $0,068 \text{ min}^{-1}$ e R^2 de 0,9997, q_e (cal) de $24,28 \text{ mg.g}^{-1}$, sendo o q_e (exp.) de $23,19 \text{ mg.g}^{-1}$. Diante disso o modelo pseudo-segunda ordem é o que melhor se ajusta para a adsorção de chumbo (II) através da casca de laranja.

Portanto o modelo que melhor descreve o comportamento do íon Pb^{+2} é o de pseudo-primeira ordem. Embora o valor do coeficiente de determinação do modelo pseudo-segunda ordem ser maior, os valores de q_e (cal) se aproximam mais do valor do q_e (exp.).

Barros (2012) notou melhor ajuste dos dados experimentais no processo de adsorção de íons Pb com macrófita aquática *Azolla pinnata*, pelo modelo de pseudo-primeira ordem onde K_1 de $0,102 \text{ min}^{-1}$ e R^2 de 0,988.

Montanher (2009) testou os dois modelos de Lagergren para verificar a ordem de reação do processo de sorção de íons metálicos no bagaço de laranja *in natura* e modificado. Os dados experimentais de sorção dos íons metálicos em função do tempo de contato com o bagaço de laranja *in natura* e modificado não se adequaram ao modelo de pseudo-primeira ordem. No entanto uma ótima concordância foi obtida quando esses dados foram aplicados ao modelo de pseudo-segunda ordem, onde K_2 de $278,5 \text{ min}^{-1}$ e R^2 de 1,000 para o bagaço *in natura* e K_2 de $0,36 \text{ min}^{-1}$ e R^2 de 1,000 para o bagaço de laranja modificado.

5.5 ISOTERMAS DE BIOSSORÇÃO

O uso dos modelos de Langmuir e Freundlich nos permite estudar os fenômenos de adsorção. Os resultados experimentais obtidos foram ajustados às isotermas de bioadsorção conforme os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich nas suas formas linearizadas, Figuras 7 e 8 respectivamente.

Os parâmetros obtidos pelo tratamento matemático dos dados experimentais das isotermas para as cascas de banana como bioissorvente nos modelos de Langmuir e Freudlich estão apresentados na Tabela 3.

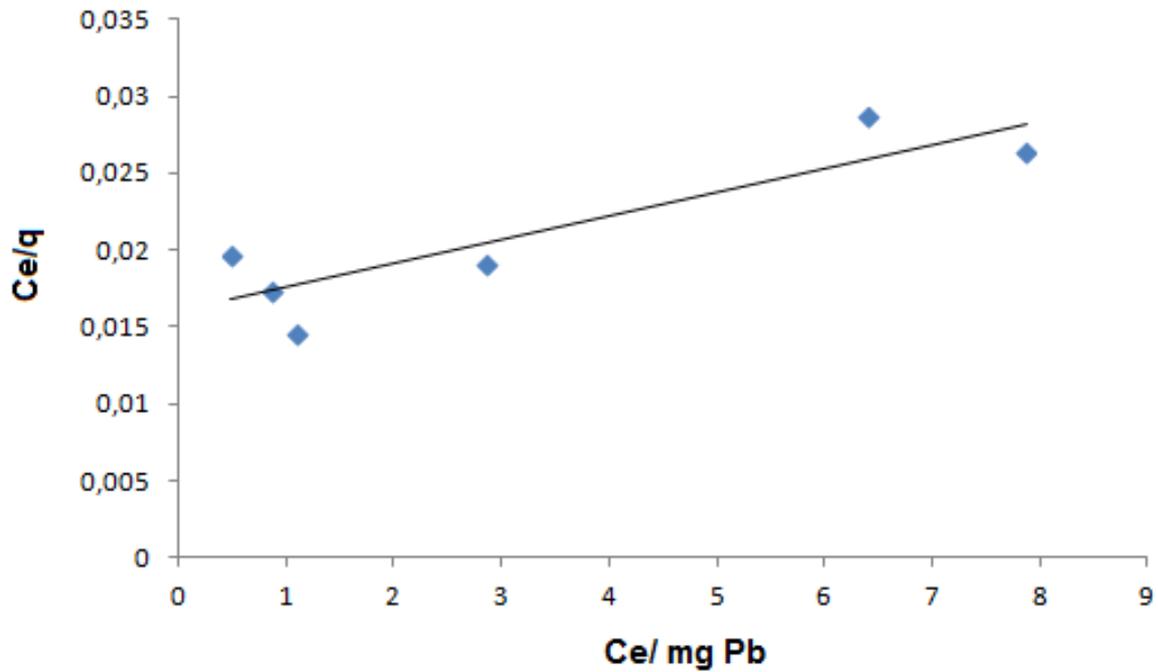


Figura 7 – Forma linear da isoterma de Langmuir para a adsorção de chumbo(II) em casca de banana.

Fonte: Autoria própria.

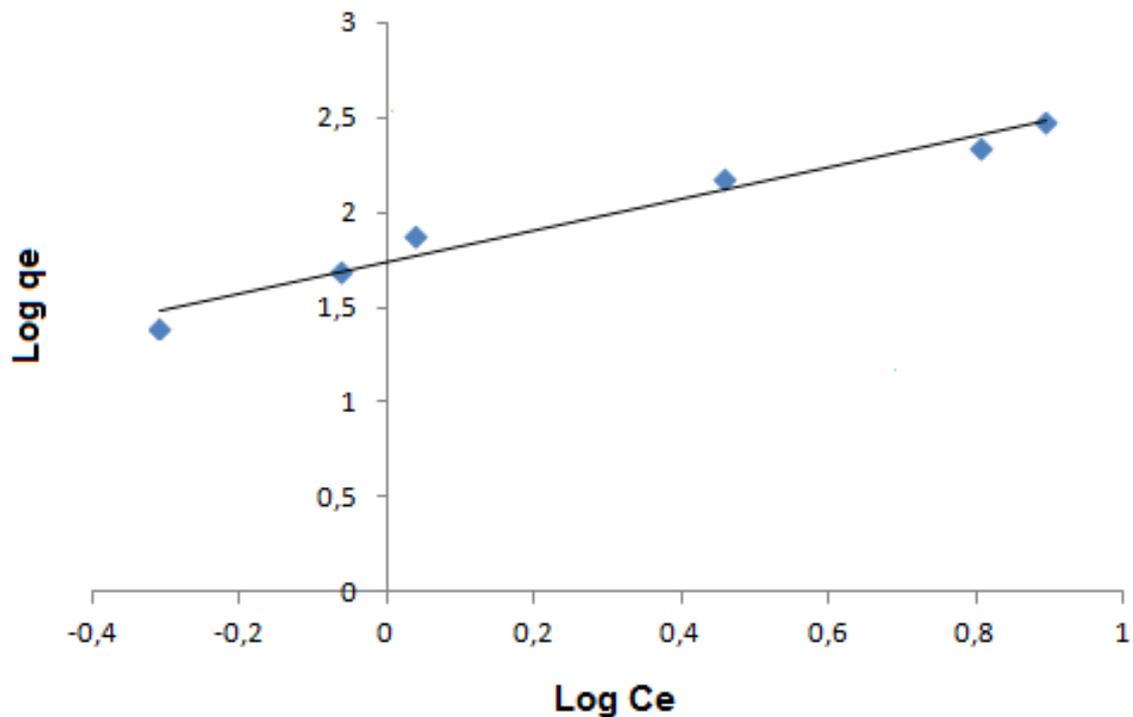


Figura 8 – Forma linear da isoterma de Freundlich para a adsorção de chumbo (II) pela casca de banana. Logaritmo da concentração de chumbo (II) no equilíbrio por logaritmo da quantidade bioadsorvida do material no equilíbrio.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 – Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para bioadsorção de chumbo (II) com casca de banana como bioadsorvente.

Modelos Matemáticos					
Langmuir			Freundlich		
$Q_{\text{máx}}$ (mg.g ⁻¹)	B (L.mg ⁻¹)	R^2	K_F	1/n	R^2
666,67	0,094	0,7905	55,04	0,83	0,9705

Fonte: Autoria própria

Pela observação dos dados apresentados na Tabela 3 verificamos que ambos os modelos (Langmuir e Freundlich) se mostram capazes de descrever o comportamento do processo de bioadsorção dos íons chumbo em solução aquosa pela casca de banana. Porém o que melhor descreve o processo de adsorção é o modelo de Freundlich, com o coeficiente de determinação maior que o modelo de Langmuir.

Comparando os resultados do modelo matemático de Langmuir, com os autores Cruz (2009) e Gou et al., (2010) de $q_{\text{máx}}$ de 56,08 mg g⁻¹ e 476,1 mg g⁻¹

respectivamente, o $q_{m\acute{a}x}$ para esse estudo foi de $666,67 \text{ mg g}^{-1}$, máxima capacidade de adsorção.

Para os resultados do modelo matemático de Freundlich de Cruz (2009) e Gou et al., (2010) para O coeficiente de determinação R^2 , 0,91 e 0,49 respectivamente, e o encontrado nesse estudo foi de 0,9705.

A Figura 9 apresenta os dados experimentais e os dados ajustados para os modelos de Langmuir e Freundlich.

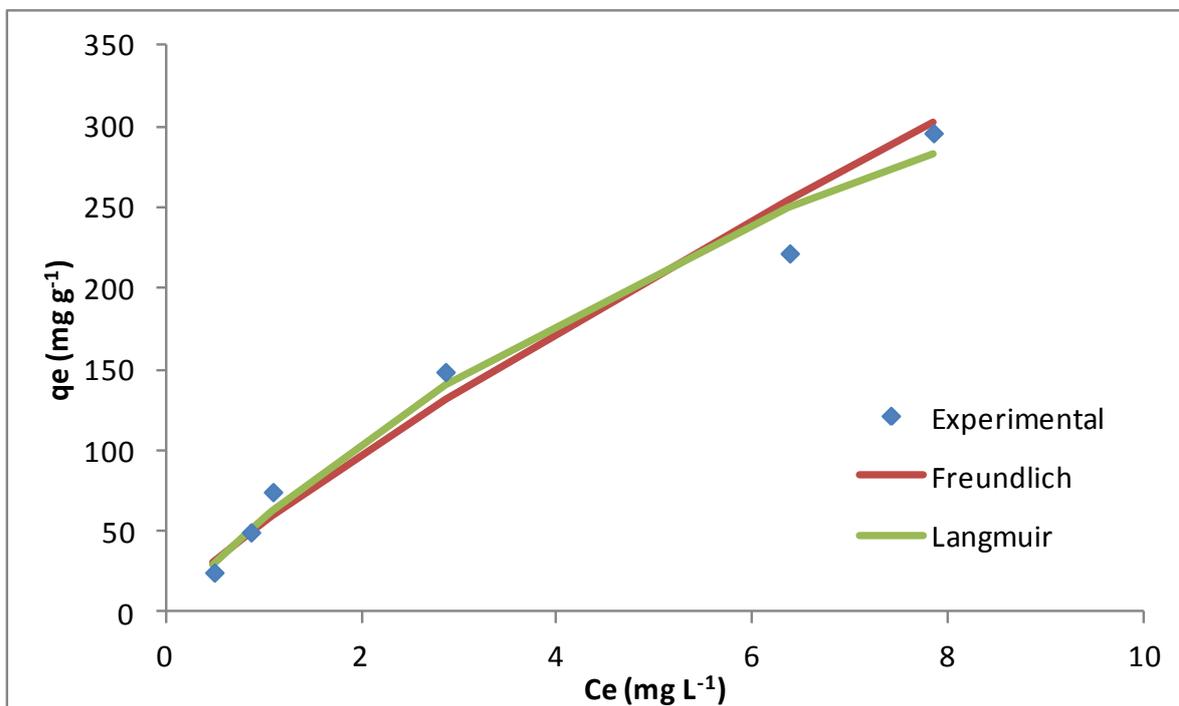


Figura 9 – Isotermas de biossorção do chumbo (II) em casca de banana estimados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

Fonte: Aatoria própria.

Neste gráfico observa-se que os dois modelos (Langmuir e Freundlich) estão próximos, embora o modelo matemático de Freundlich ser mais próximos dos dados experimentais.

No trabalho de Cruz (2009) embora os coeficientes de correlação também serem altos 0,99998 e 0,91339 para os modelos de Langmuir e Freundlich respectivamente, os dados experimentais do modelo de Langmuir é o que melhor se ajusta no processo de adsorção.

Barros (2014) em seu trabalho utilizando casca de abacaxi para remoção de chumbo (II) e o melhor modelo para os dados experimentais de adsorção foi o modelo de Langmuir com o coeficiente de correlação de 0,9634.

Batista et al. (2012) testaram cascas de tangerina e abacaxi como biossorvente na remoção de chumbo (II), e o modelo que melhor se ajustou foi o de Langmuir com coeficientes de correlação de 0,9840 e 0,8898 respectivamente.

6 CONCLUSÃO

O uso de cascas de banana na remoção de chumbo em solução aquosa, obteve eficiência de remoção de 80,71% em pH de 5,36 (natural), indicando a possibilidade do seu uso como biossorvente alternativo em processos adsorptivos no tratamento de efluentes.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi o que obteve melhores resultados. Os resultados experimentais se aproximaram do valor teórico, descrevendo o processo de adsorção.

Para as isotermas, os dois modelos propostos possuem uma alta capacidade de adsorção e uma baixa intensidade. O modelo de Freundlich descreveu melhor o comportamento dos dados experimentais com coeficiente de correlação de 0,9705.

REFERÊNCIAS

AKSU, Zümriye. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cadmium (II) Biosorption by *C. vulgaris* in a Batch System: Effect of Temperature. Ankara. **Separation and Purification Technology**. v. 21, n. 2001, 285-294p. jan. 2001.

ANDRADE, José M.F. **Gestão ambiental para implementação da reciclagem de baterias automotivas, controle das recicladoras de chumbo e de suas áreas potencialmente contaminadas**. São José do Rio Preto. 2001. Disponível em:< http://www.mpba.mp.br/atuacao/ceama/material/doutrinas/residuos/gestao_ambiental_para_implementacao_da_reciclagem_de_bateria.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2014

ARICA, M. Y.; BAYRAMOGLU, G.; YILMAZ, M.; BEKTAS, S.; GENÇ, O. Biosorption of Hg²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ by Ca-alginate and immobilized Wood-rotting fungus *Funalia trogii*. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 109, p. 191-199, 2004.

ARRUDA, Marco A. Z.; TARLEY, César R. T. Adsorventes naturais: potencialidades e aplicações da esponja natural (*Luffa cylindrica*) na remoção de chumbo em efluentes de laboratório. **Revista Analytica**, São Paulo, v. 4, mai. 2003. Disponível em:< http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/04/4%20Art%20Esponja.pdf>. Acesso em: 13 jan. 2014.

BARROS, Arielle de. M. **Bioadsorção e dessorção dos íons Cd²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ pela macrófita aquática *Azolla pinnata***. 2012. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

BARROS, Thiago, B. **Estudo de adsorção do chumbo(II) de efluentes utilizando a casca de acaba xi como biomassa adsorvente**. 2014. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso em Química – Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2014.

BATISTA, T.S.; LIRA, T. K. B.; SOUZA, J. S. B.; BARROS, T. R. B.; LIMA, V. E. Remoção e chumbo (II) em efluentes utilizando diferentes biomassa adsorventes. **1º Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia UEPB**. Paraíba. Campina Grande. 2012. Disponível em:< http://editorarealize.com.br/revistas/enect/trabalhos/Comunicacao_104.pdf>. Acessado em: 24 jun. 2014

BONIOLO, Milena R. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. 2008. Dissertação de (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

BORGES, Ana Lúcia; SOUZA, Luciano S. **O cultivo da bananeira**. Cruz das Almas. EMBRAPA, 2004.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de Agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, DF. Disponível em:<

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm>. Acesso em: 6 jan. 2014.

BUSKE, Jonatan L.; JOÃO, Jair J. Biomassa residual: Utilização da casca da banana como adsorvente de metais pesados em efluentes líquidos industriais. **In:**

JORNADA UNISUL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2012, Tubarão. Anais eletrônicos... Santa Catarina: UNISUL, 2012. Disponível em:<

http://www.rexlab.unisul.br/junic/2012/arquivo_sistema/resumo_expandido_2012_21_08_17__5033ffe331925.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2013.

CAMPOS, Ana Regina N. Enriquecimento protético do bagaço do pedúnculo de caju por cultivo semi-sólido. **Revista de Biologia e Ciências da Terra, Campina Grande**, v. 5, n. 2, 2º semestre. 2005. Disponível em:<

<http://eduep.uepb.edu.br/rbct/sumarios/pdf/caju..pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Ficha de informações toxicológicas - Chumbo e seus compostos**. São Paulo; 2012.

Disponível em:<

<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>>. Acesso em: 9 fev. 2014.

CIONEK, Caroline A. **Avaliação de carvões ativados de diferentes naturezas para adsorção de corante têxtil**. 2013. 96 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, 2013.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 430/11**. Seção II e III.

2011. Disponível em < <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646> >. Acesso em 30 fev 2013.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 357/05**. 2005.

Disponível em:< <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>.

Acessado em: 26 jul. 2014.

CORTI, G. C. et al. Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliamidas.

Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Carlos, São Paulo. V. 14(5), P. 313-317. 2004.

CRUZ, Maria A R. da;. **Utilização da casca de banana como biossorvente**. 2009. 74 f. Dissertação – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

EVANS, J.R. DAVIDS, W.G., MACRAE, J.D, AMIRBAHMAN, A. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells. **Water Research**, v. 36, n.13, p. 3219-3226, 2002.

FERNANDES, Fabiana L. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. 92 f. Tese de (Doutorado em Química (Analítica)) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

FERNANDES, Josely D. et al. Estudo de impactos ambientais em solos: o caso da reciclagem de baterias automotivas usadas, tipo chumbo-ácido. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**, Taubaté, v. 7, n. 1, p. 231-255, jan/abril. 2011. Disponível em:<
<http://www.rbgdr.net/revista/index.php/rbgdr/article/viewFile/365/235>>. Acesso em: 7 dez. 2014.

GOLIN, Dirce, M. **Remoção de chumbo de meios líquidos através de adsorção utilizando carvão ativado de origem vegetal e resíduos vegetais**. Dissertação (Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais), Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

GONÇALVES, G. C. **Clarificação do caldo de cana-de-açúcar utilizando processos com membranas e adsorção com carvão ativado proveniente do bagaço de cana**. 2001. Tese de (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2001.

GONÇALVES JUNIOR, Affonso C. Descontaminação e monitoramento de águas e solos na região amazônica utilizando materiais adsorventes alternativos, visando a remoção de metais pesados tóxicos e pesticidas. **Revista Ibict**, Brasília,DF,v. 6 n. 2, p. 105-113, jan/jun. 2013. Disponível em:<
<http://revista.ibict.br/inclusao/index.php/inclusao/article/viewFile/323/252>. Acesso em: 8 jan. 2014.

GOU, Xueyi. LIANG, Sha. ZHU, Yanshu. LIU, Jianping. FENG, Ningchuan. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified Orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v 185. p. 49-54. 2010. Disponível em:<
<file:///C:/Users/Guilherme/Downloads/sor%C3%A7%C3%A3o%20em%20res%C3%AAduos%20de%20laranja.pdf>>. Acessado em: 31 jul. 2014.

GOUVEIA, J.P.G. et al. Estudos das isotermas de sorção e calor isotérico do gengibre sem casca. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 28, Pelotas, Rio Grande do Sul. **Anais...** 1999. CD ROM 4P. 1999.

GURGEL, L. V.A. **Mercerização e modificação química da celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina: preparação de novos materiais quelantes para a adsorção de Pb (II), Cd(II), Cr(VI) e Cu(II)**. 2007. 180f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

JORDÃO, C. P., et al. Adsorção de íon cobre em latossolo vermelho-amarelo húmico. **Química Nova**. V. 23(1), p. 5-11, 2000.

KIEHL, E. J.; PORTA, A. **Análises de lixo e composto**. 1 ed. Piracicaba: Departamento de solos, geologia e fertilizantes, ESALQ, 1980.

LEMOS, Cristiane C. **Formulações matriciais á base de quitosana- estudo de adsorção e liberação de corantes**. 2012. 97 f. Dissertação de (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, 2012.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical Reaction Engineering**. 3. Ed. Há'il: John Wiley & Sons, 1999.

MASSAROTTI, Fernando; ANDOLFATTO, Suelen; OLIVEIRA, Sheila C; ROCHA, Raquel D. C da; FERREIRA, Edilson S. **Adsorção de íons de cobra (II) utilizando pinha de *Pinnus elliotti***. SEMINARIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR. 2012. Disponível em:< <http://conferencias.utfpr.edu.br/ocs/index.php/sicite/2012/paper/viewFile/294/14>>. Acessado em: 23 jun. 2014.

MATOS, A. T. de.; FONTES, M. P. F.; JORDÃO, C. P.; COSTA, L. M. da. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em latossolo vermelho-amarelo. **Revista Brasileira de Ciências do solo**, Campinas, v.20, n.3, p.379-386, 1996.

MEMON, J. R., et al. Characterization of banana peel by scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy and its use cadmium removal. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaes**, v. 66 p. 260-265, 2008.

MONTANHER, Silvana. F. **Utilização da biomassa de bagaço de laranja como material sorvente de íons metálicos presentes em soluções aquosas**. 2009. 150 f. Tese de(Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2009.

MOREIRA et al. Utilização de bagaço de caju como bioadsorvente na remoção de metais pesados de efluente industrial. In: CONGRESSO DE PESQUISA E

INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, 2., 2007, João Pessoa. Disponível em:<
http://www.redenet.edu.br/publicacoes/arquivos/20080220_104937_MEIO-160.pdf>. Acesso em 5 fev. 2014.

MOREIRA, Fátima R; MOREIRA, Josino C. Os efeitos do chumbo sobre organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panam Salud Publica**. v. 15, n. 2, p.119-129. 2004. Disponível em:<
<http://www.scielo.org/pdf/rpsp/v15n2/20821.pdf>>. Acesso em: 7 fev. 2014.

MOREIRA, Regina F.P.M; JOSÉ, Humberto J; SOARES, José L. Isotermas de adsorção de corantes reativos sobre carvão ativado. 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, maio de 1998, Florianópolis, Santa Catarina. **Anais de Trabalhos Apresentados**, Leonel T. Pinto (editor), pp. 85-91, Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil, 2000.

MURANAKA, Cíntia T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. 165 f. Tese de (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

OLIVEIRA, Regina de C. et al.; Movimento de zinco em colunas de solo tratado com resíduo calcário oriundo de mineração. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 56, n. 5, p. 679-684, set/out. 2009. Disponível em:<
<http://www.ceres.ufv.br/ceres/revistas/V56N005P18107.pdf>>. Acesso em: 6 jan. 2014.

OLIVEIRA, Shirlei A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreiras reativa**. 2011. 220 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PINO, Gabriela A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (Cocos nucifera)**. 2005. 113 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro. 2005.

RODRIGUES, Rafael F. et al. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. **Engenharia Sanitária Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 3, mar. 2006. Disponível em:
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522006000100004>. Acesso em: 30 nov. 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

SADAO, Marcelo. Intoxicação por chumbo. **Revista de Oxidologia**. Jan/Mar. 2002. Disponível em:< <http://www.segurancaetrabalho.com.br/download/intoxicacao-sadao.pdf>>. Acesso em: 05 fev. 2014.

SANTOS, Juarez F. MME – MINISTÉRIO DE MINAS E ENERIA. **Relatório Técnico 66 – Perfil do chumbo**. Brasília – DF. 2009. Disponível em:< http://www.mme.gov.br/sgm/galerias/arquivos/plano_duo_decenal/a_transformacao_mineral_no_brasil/P40_RT66_Perfil_do_Chumbo.pdf>. Acesso em: 2 fev. 2014.

SELOMULYA,C.; MEEYOO, V.; AMAL, R. Mechanisms of Cr (VI) removal from water by various types of activated carbons. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 4, issue 2, p. 111-122, 1999.

SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SODRÉ F. F. et al. Utilização de modelos físico-químico de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**. V. 24(3), p. 324-330, 2001.

SOUZA, R. S.; SANTOS, D. V. M. de.; SILVA, V. L. M. M. de. Estudo da cinética de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar na remoção de chumbo (Pb). **1º Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia UEPB**. Paraíba. Campina Grande. 2012. Disponível em:< <http://annq.org/eventos/upload/1332158912.pdf>>. Acessado em: 28 jun. 2014.

SPOSITO, Garrison. The Operational Definition of the Zero Point of Charge in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 45, p. 292-297, 1981. Disponível em :< <https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/45/2/SS0450020292>>. Acesso em: 7 fev. 2014.

STROHER, Ana Paula. **Tratamento por adsorção em bagaço de laranja de um efluente da indústria têxtil**. 2010. 75 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.

SUFFET, Irwin H.; MCGURIE, Michael J. Activated carbon adsorption of organics from aqueous phase. V. 1. **Ann Arbor Science**. USA. 1980.

TEDESCO, Marino J.; GIANELLO, Clesio; BISSANI, Carlos A. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Departamento de solos, UFRGS. 1995. (Boletim Técnico n. 5) 174p. Disponível em: <
<http://pt.scribd.com/doc/41082320/Tedesco-et-al-1995>>. Acesso em: 2 ago. 2013.

YALÇINCAVA, Y., SOYSAL, L., DENIZLI, A., ARICA, M. Y., BECTAS, S., GENÇ, Ö. Biosorption of cadmium from aquatic systems by carboxymethylcellulose and immobilized *Trametes versicolor*. **Hydrometallurgy**, v. 63, p. 21-40, 2002.

ZANELLA, Odivan. Sorção de nitrato em carvão ativado com CaCl_2 : Estudo de ciclos de sorção/ regeneração. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.