



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Estudo da Formação de Complexos Pelo Processo de Biossorção

TESE DE DOUTORADO

Aldre Jorge Morais Barros

João Pessoa, PB

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

Estudo da Formação de Complexos Pelo Processo de Biossorção

Tese apresentada ao Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Química Inorgânica.

Aldre Jorge Morais Barros

Orientadores: Prof. Dr. Shiva Prasad
Prof. Dr. Valderi Duarte Leite

João Pessoa, PB
Fevereiro/2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPB

B277e Barros, Aldre Jorge Morais
2006 Estudo da formação de complexos pelo processo de biossorção /
Aldre Jorge Morais Barros. — João Pessoa, 2006.
140f. il.

Inclui bibliografia.

Tese (doutorado) – Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências Exatas e da Natureza.

Orientadores: Shiva Prasad, Ph.D. e Valderi Duarte Leite, Dr.

1– Biossólidos 2– Complexos 3– Metais pesados 4–
Quimissorção I– Título

CDU 541.183.5

“ESTUDO DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS
PELO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO”

ALDRE JORGE MORAIS BARROS

Aprovada em 22 de fevereiro de 2006

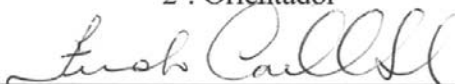
BANCA EXAMINADORA:



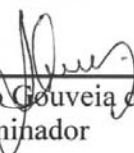
Prof Dr. Shiva Prasad
Orientador



Prof. Dr. Valderi Duarte Leite
2º. Orientador



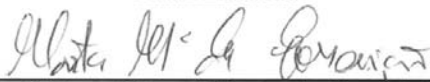
Prof. Dr. Fernando Carvalho Silva
Examinador



Prof Dr. Antonio Gouveia de Souza
Examinador



Profª Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais
Examinadora



Profª Dra.. Marta Maria da Conceição
Examinadora

Dedicatória

Dedico este trabalho de tese:

a Deus,

*aos meus pais Eudá Moraes
Barros e Severino Jorge
Barros,*

*a minha esposa Alcione Gomes
Moraís*

*aos meus irmãos André,
Alison e Emersom,*

*e todos aqueles pela ajuda e
esforços voluntários para a
realização dos meus
propósitos acadêmicos.*

Mensagem

*“O Grande Criador não fez o mundo com as mãos,
mas com sua Palavra...”*

Hermes Trismegisto

*“Se a conquista do Conhecimento, não for
acompanhada por uma manifestação e expressão
na prática e na obra, é o mesmo que enterrar
metais preciosos, uma coisa vã e inútil...”*

Kybalião

Agradecimentos

A Deus, que através do seu Amor, Força e Sabedoria, que me proporcionou a energia interior necessária para vencer os desafios ao longo da minha caminhada acadêmica;

aos meus pais Euda e Severino, a minha esposa Alcione e meus irmãos André, Alison e Emerson pelos incentivos e apoio emocional;

aos professores Shiva e Valderi pela paciência, constância, dedicação, incentivo na orientação e execução deste trabalho de tese;

ao professor Antonio Gouveia Souza pelo apoio logístico, ensinamentos e amizade que contribuíram na realização deste trabalho de tese;

aos professores Crislene, Iêda Maria, José Geraldo, Maria Gardênia, Mário Ugulino, Maria Rita, Petrônio, Regis Botelho, Regiane, Suzete e Tereza Saldanha pelos ensinamentos, conselhos e amizade durante todo curso de pós-graduação;

ao amigo Marcos Pequeno, secretário do CPGQ, pela colaboração nos aspectos administrativos e pelos conselhos pessoais;

aos colegas de curso Soraya Alves, José Carlos, Wilton, Roberlucia, Marcos Souza, Marta (Célia e Maria), Francisco, Jailson, Boaz, Verneck, Flávia, Sálvio, Cícero, Albaneide, Fernando, Marcio pela amizade e companheirismo em todos os momentos;

aos técnicos Eliete (DQF/UFPE), Lúcia (LTM/UFPB), Keyla (DEMa/UFCG), Sócrates Golzio (LTF/UFPB), Armanda (EDX/UFRN). E todos aqueles que contribuíram na realização das demais análises contidas neste estudo;

aos amigos José Tavares, Fernando Fernandes, Lenimar, Manoel Veiga, Franklin, Vanderley, Renato, Ana, Elisângela que de alguma forma contribuíram para realização deste estudo;

a todos que fazem parte da EXTRABES/DEC/UFCG, principalmente, pela concessão do espaço físico para realização da parte experimental deste trabalho de tese;

a Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro;

e a todos que contribuíram diretamente e indiretamente de alguma forma para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

TÍTULO: Estudo da Formação de Complexos Pelo Processo de Biossorção

ALUNO: Aldre Jorge Morais Barros

ORIENTADORES: Prof. Dr. Shiva Prasad

Prof. Dr. Valderi Duarte Leite

Resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de biossorção de cinco metais pesados por dois biossólidos (lodo de esgoto sanitário e resíduo sólido orgânico), buscando avaliar a formação de compostos químicos coordenados pela ação da quimissorção e fisissorção dos metais. Os resíduos foram acondicionados em reatores de coluna de fluxo ascendente e leito fixo para promover o processo de biossorção entre substrato e íons metálicos. As amostras de biossólidos foram caracterizadas através da análise elementar, espectroscopia na região do UV-visível e do infravermelho, determinação da acidez total, carboxílica e fenólica, Termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Comparando os resultados dos espectros de absorção das amostras de biossólidos antes e após o processo de biossorção pode-se observar que os ligantes responsáveis pela retenção dos metais foram os grupos carbonilados. Os resultados sugeriram a formação de complexos sobre a superfície dos substratos, onde os dados espectroscópicos apresentaram evidências que o fenômeno de quimissorção foi o responsável pela retenção dos íons metálicos na superfície dos biossólidos. Os resultados das curvas TG e DTA apresentaram deslocamento das temperaturas de decomposição para valores mais altos, sugerindo um aumento da resistência à decomposição térmica dos biossólidos após o processo de biossorção dos metais. Os dados dos parâmetros termodinâmicos de ativação sugeriram a reorganização estrutural dos substratos após o processo de biossorção dos metais.

Palavras-Chave: biossólidos, complexos, metais pesados, quimissorção.

TITLE: Study of Formation of Complexes by the Biosorption Process

STUDENT: Aldre Jorge Morais Barros

ADVISORS: Prof. Dr. Shiva Prasad

Prof. Dr. Valderi Duarte Leite

Abstract

This work had an objective of studying the biosorption process of five heavy metals by two biosolids (sanitary sewage sludge and organic waste), seeking to evaluate formation of coordination chemical compounds by the action of chemisorption and physisorption of the metals. The wastes were packed in ascendant continuous-flow fixed packed-bed reactor columns to promote the biosorption process between substrate and the metallic ions. Samples of the biosolids were characterized by elemental analysis, UV-visible and infrared spectroscopy, thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and determination of phenolic, carboxylic and total acidity. Comparing the results of absorption spectra of the biosolid samples before and after the biosorption process it could be observed that the ligands responsible for retention of the metals were carbonyl groups. The results suggested the formation of complexes on surface of the substrates, where the spectroscopic data presented evidence that the chemisorption phenomenon was responsible for the retention of the metallic ions on the surface of the biosolids. The results of TG and DTA curves presented shift in decomposition temperatures for higher values, suggesting an increase in resistance to thermal decomposition of the biosolids after the biosorption process of the metals. The data of thermodynamic parameters of activation suggested structural reorganization of the substrates after the biosorption process of the metals.

Keywords: biosolids, complexes, heavy metals, chemisorption.

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	iii
LISTA DE TABELAS	vii
CAPÍTULO 1.0	1
1.0 Introdução	2
1.1. Adsorventes	4
1.2. Metais e o meio ambiente	5
1.3. Impactos ambientais causados pelos metais pesados	12
1.4. Processo de adsorção	13
1.4.1. Fisissorção (adsorção física ou não-específica)	16
1.4.2. Quimissorção (adsorção química ou específica)	17
1.4.3. Fatores que afetam a adsorção de metais	18
1.4.4. Óxidos metálicos	21
1.4.5. Matéria orgânica	23
1.4.6. Equilíbrio entre as fases sólida e líquida	25
1.4.7. Interações de sítios de ligações superficiais	29
1.5. Modelos matemáticos do processo de bioadsorção	31
1.6. Perspectivas do processo de bioadsorção	37
1.7. Análise cinética de decomposição térmica das amostras	38
1.7.1. Fração decomposta	39
1.7.2. Determinação do mecanismo de reação	39
1.7.3. Determinação dos parâmetros cinéticos	40

CAPITULO 2.0	43
2.0 Objetivos	44
2.1. Objetivo geral	44
2.2. Objetivos específicos	44
CAPÍTULO 3.0	46
3.0 Metodologia Experimental	47
3.1. Sistema experimental	47
3.2. Preparação dos biossólidos	49
3.3. Reagentes utilizados no processo de biossorção dos metais	49
3.4. Monitoração do sistema experimental	50
3.5. Pré-tratamento das amostras para análise	50
3.6. Técnica de Caracterização	51
3.6.1. Análise elementar	51
3.6.2. Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)	52
3.6.3. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível	52
3.6.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	52
3.6.5. Determinação de grupos ácidos	53
3.6.5.1. Acidez total (AT)	53
3.6.5.2. Acidez carboxílica (ϕ -COOH)	54
3.6.5.3. Acidez fenólica (ϕ -OH)	54
3.6.6. Análise térmica	54
3.6.7. Espectroscopia de absorção atômica (AAS)	55
3.7. Sorção dos Cátions	55
3.8. Balanço de massa	56
3.9. Parâmetros cinéticos de decomposição térmica	56
3.10. Parâmetros termodinâmicos de ativação	57
CAPÍTULO 4.0	58
4.0 Resultados e Discussões	59
4.1. Caracterização dos biossólidos	59
4.1.1. Análise elementar	59
4.1.2. Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)	61

4.1.3. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível	63
4.1.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região infravermelho	65
4.1.5. Determinação de grupos ácidos	72
4.2. Comportamento térmico	73
4.3. Sorção de cátions	81
4.4. Cinética de decomposição térmica das amostras	87
4.4.1. Determinação do mecanismo de reação pelo método de Coats-Redfern	87
4.4.2. Determinação dos parâmetros cinéticos pelos métodos Coats-Redfern, Madhusudanan, Horowitz-Metzger e Van Krevelen	94
4.5. Parâmetros termodinâmicos de ativação	101
CAPÍTULO 5.0	103
5.0 Conclusões	104
CAPÍTULO 6.0	106
6.0 Sugestões para trabalhos futuros	107
CAPÍTULO 7.0	108
7.0 Referências Bibliográficas	109
CAPÍTULO 8.0	124
8.0 APÊNDICE	125
8.1. Sobreposição das curvas TG/DTG	125
8.2. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas	131
8.3. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas	137
8.3. Trabalhos publicados	135

Lista de Figuras

Figura 1.1	Tipos de interação e de reações entre as fases sólida e líquida na biosfera	6
Figura 1.2	Representação esquemática de interações e transporte admitidos para os íons metálicos no meio ambiente	8
Figura 1.3	Esfera Interna (linha cheia) e externa (tracejada) de coordenação	9
Figura 1.4	Tipos de grupamentos funcionais hidroxilados formados sobre óxidos, na interface sólido/líquido de um sistema aquático	29
Figura 1.5	Representação de três mecanismos de adsorção de um cátion solvatado pelo adsorvente; onde: a é o complexo de camada interna; b é o complexo de camada externa; c são íons difusos	31
Figura 1.6	Exemplo de curva isotérmica em relação do metal bioissorvido em função da concentração final do metal para dois tipos de bioissorvente	33
Figura 3.1	Esquema representativo do sistema experimental	48
Figura 3.2	Fluxograma do procedimento experimental e de análise dos LES e RSO submetidos ao processo de bioissorção	51
Figura 4.1	Espectros de absorção eletrônica na região de UV-Visível para as amostras LES e LM	63
Figura 4.2	Espectros de absorção eletrônica na região de UV-Visível para as amostras RSO e RM	64
Figura 4.3	Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras LES e LM	66
Figura 4.4	Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras RSO e RM	66

Figura 4.5	Espectros de absorção na região do infravermelho à baixa frequência da amostra: (a) LES, (b) LCr, (c) LNi, (d) LCd, (e) LCu e (f) LCo	70
Figura 4.6	Espectros de absorção na região do infravermelho à baixa frequência da amostra: (a) RSO, (b) RCr, (c) RNi, (d) RCd, (e) RCu e (f) RCo	71
Figura 4.7	Curvas TG/DTA das amostras: (a) LES; (b) LCr; (c) LNi; (d) LCd; (e) LCu e (f) LCo	74
Figura 4.8	Curvas TG/DTA das amostras: (a) RSO; (b) RCr; (c) RNi; (d) RCd; (e) RCu e (f) RCo	78
Figura 4.9	Capacidade de biossorção dos íons metálicos pelo LES em função de tempo de operação do reator	81
Figura 4.10	Capacidade de biossorção dos íons metálicos pelo RSO em função de tempo de operação do reator	82
Figura 4.11	Concentração do metal no líquido efluente dos reatores carregados com LES	83
Figura 4.12	Concentração do metal no líquido efluente dos reatores carregados com RSO	84

Lista de Siglas e Símbolos

- π^* : Orbital antiligante
- β : Grau de desenvolvimento do processo de biossorção
- ε : Constante de permissividade ($C^2 N^{-1} m^{-2}$)
- θ : Grau de cobertura do adsorvente pelo adsorvato
- α : Fração decomposta
- ϕ : Razão de aquecimento ($^{\circ}C min^{-1}$)
- π : Orbital ligante
- λ : Comprimento de onda (nm)
- θ_B : Ângulo de de Bragg
- $\phi-COOH$: Acidez carboxílica ($mmol H^+ g^{-1}$ de M.O.)
- ΔG^\ddagger : Energia livre de ativação ($kJ mol^{-1}$)
- ΔH^\ddagger : Entalpia de ativação ($kJ mol^{-1}$)
- ΔH : Entalpia de decomposição ($kJ mol^{-1}$)
- $\phi-OH$: Acidez fenólica ($mmol H^+ g^{-1}$ de M.O.)
- ΔS^\ddagger : Entropia de ativação ($kJ mol^{-1} K^{-1}$)
- A: Fator pré-exponencial (s^{-1})
- AA: Espectroscopia de absorção atômica
- AF: Ácido fúlvico
- AH: Ácido húmico
- AT: Acidez total ($mmol H^+ g^{-1}$ de M.O.)
- b: Constante de energia livre de biossorção
- C_f : Concentração final do íon metálico em solução ($mg M^{x+}.L^{-1}$)
- C_i : Concentração inicial do íon metálico em solução ($mg M^{x+}.L^{-1}$)

- CR: Coast-Redfern
- DDT: Diclorodifeniltricloroetano
- DTA: Análise térmica diferencial
- DTG: 1ª derivada da curva termogravimétrica
- e: Unidade de carga elétrica elementar (C)
- E: Eficiência de remoção do adsorvato (%)
- E: Energia de ativação (kJ mol^{-1})
- EDTA: Ácido etilenodiaminotetraacético
- EDX: Fluorescência de raios X por energia dispersiva
- EMPASA: Empresa Paraibana de Serviços Agrícolas
- EXTRABES: Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário
- h: Constante de Plank (J.s)
- HM: Horowitz-Metzger
- HSAB: Hard and Soft Acid and Base
- IR: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
- k: Constante de velocidade
- k_B : Constante de Boltzmann (J K^{-1})
- k_f : Constante da isoterma de bioadsorção de Freundlich
- K_s : Constante de solubilidade (mol L^{-1})
- LCd: LES com cádmio(II) bioadsorvido
- LCo: LES com cobalto(II) bioadsorvido
- LCr: LES com cromo(III) bioadsorvido
- LCu: LES com cobre(II) bioadsorvido
- LES: Lodo de esgoto sanitário
- LM: LES com metal
- LNi: LES com níquel(II) bioadsorvido
- m_∞ : Massa da amostra no final do evento (g)
- M.O.: Matéria orgânica
- m: Massa do adsorvente (g)
- m_0 : Massa inicial da amostra (g)
- M_{acum} : Metal acumulado no reator ($\text{mg M}^{x+} \text{L}^{-1}$)
- M_{afiu} : Metal afluente do reator ($\text{mg M}^{x+} \text{L}^{-1}$)
- MD: Madhusudanan

- M_{eflu} : Metal efluente do reator ($\text{mg M}^{x+} \text{ L}^{-1}$)
- Meq g^{-1} : Miliequivalente por grama
- m_t : Massa da amostra (g) no tempo, t, ou temperatura, T
- M^{x+} : Íon metálico
- n: Ordem da reação
- n_e : Elétron não-ligante
- n_i : Número inteiro
- Ni^{2+} : Íon níquel(II)
- PVC: Policloreto de vinila
- q: Constante de capacidade de bioissorção ($\text{mg M}^{x+} \cdot \text{g}^{-1}$ de biomassa)
- $q_{\text{máx}}$: Constante de capacidade máxima de bioissorção ($\text{mg M}^{x+} \cdot \text{g}^{-1}$ de biomassa)
- R: Constante universal dos gases ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- r: Coeficiente de correlação linear
- R-: Unidade molecular orgânica
- RABC: Reator anaeróbio de batelada compartimentado
- RCd: RSO com cádmio(II) bioissorvido
- RCo: RSO com cobalto(II) bioissorvido
- RCr: RSO com cromo(III) bioissorvido
- RCu: RSO com cobre(II) bioissorvido
- RM: RSO com metal
- RNi: RSO com níquel(II) bioissorvido
- RSO: Resíduo sólido orgânico
- s: Desvio padrão
- S-: Substrato
- T_{abs} : Temperatura absoluta (K)
- T_f : Temperatura final do evento ($^{\circ}\text{C}$)
- TG: Curva termogravimétrica
- T_i : Temperatura inicial do evento ($^{\circ}\text{C}$)
- T_p : Temperatura de pico da curva DTG (K)
- UV-Vis: Espectroscopia na região do ultravioleta e visível
- V: Volume do reator (L)
- ν : Banda de vibração
- ν_{ass} : Banda de vibração assimétrica

VK: Van Krevelen

ν_s : Banda de vibração simétrica

Z_i : Carga do íon "i" adjacente ao íon "j"

Z_j : Carga de um dado íon "j"

Lista de Tabelas

Tabela 1.1	Concentrações máximas permissíveis e suportáveis pelos seres humanos para alguns metais	10
Tabela 1.2	Massa específica de alguns metais pesados importantes e outras substâncias	11
Tabela 1.3	Relação das emissões de metais pesados por diversos ramos industriais	14
Tabela 1.4	Ordem de estabilidade dos complexos em diferentes pHs	24
Tabela 1.5	Principais espécies químicas de elementos traços presentes no meio ambiente, em condições aeróbias	27
Tabela 1.6	Limites de valores de β para o comportamento de processos de sorção ..	36
Tabela 1.7	Materiais adsorventes e suas respectivas capacidades de biossorção de metais	38
Tabela 1.8	Equações cinéticas para a decomposição térmica de sólidos	41
Tabela 4.1	Resultados médios da análise elementar (C, H, N) das amostras de LES, LM, RSO e RM	60
Tabela 4.2	Composição elementar da fração inorgânica das amostras LES, LM, RSO e RM, obtido pela análise de EDX	62
Tabela 4.3	Picos máximos das principais bandas de absorção eletrônica das amostras LES e LM	64
Tabela 4.4	Picos máximos das principais bandas de absorção eletrônica das amostras RSO e RM	64
Tabela 4.5	Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras LES e LM	67

Tabela 4.6	Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras RSO e RM	67
Tabela 4.7	Análise dos grupos funcionais ácidos das amostras de LES, LM, RSO e RM	72
Tabela 4.8	Dados termogravimétricos obtidos na análise das curvas TG/DTA das amostras LES e LM	75
Tabela 4.9	Dados termogravimétricos obtidos na análise das curvas TG/DTA das amostras RSO e RM	79
Tabela 4.10	Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para bioadsorção de metais pesados pelos biossólidos	86
Tabela 4.11	Balço da massa de metais pesados durante todo período de operação dos reatores	87
Tabela 4.12	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LES	88
Tabela 4.13	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LCr	88
Tabela 4.14	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LNi	89
Tabela 4.15	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LCd	89
Tabela 4.16	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LCu	90
Tabela 4.17	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LCo	90
Tabela 4.18	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RSO	91
Tabela 4.19	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RCr.....	91
Tabela 4.20	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RNi.....	92
Tabela 4.21	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RCd	92
Tabela 4.22	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RCu	93

Tabela 4.23	Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RCo	93
Tabela 4.24	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LES, pelas equações de CR, MD, HM e VK	95
Tabela 4.25	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LCr, pelas equações de CR, MD, HM e VK	95
Tabela 4.26	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LNi, pelas equações de CR, MD, HM e VK	96
Tabela 4.27	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LCd, pelas equações de CR, MD, HM e VK	96
Tabela 4.28	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LCu, pelas equações de CR, MD, HM e VK	97
Tabela 4.29	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LCo, pelas equações de CR, MD, HM e VK	97
Tabela 4.30	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RSO, pelas equações de CR, MD, HM e VK	98
Tabela 4.31	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RCr, pelas equações de CR, MD, HM e VK	98
Tabela 4.32	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RNi, pelas equações de CR, MD, HM e VK	99
Tabela 4.33	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RCd, pelas equações de CR, MD, HM e VK	99
Tabela 4.34	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RCu, pelas equações de CR, MD, HM e VK	100
Tabela 4.35	Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RCo, pelas equações de CR, MD, HM e VK	100
Tabela 4.36	Parâmetros termodinâmicos de ativação para as amostras de LES, LM, RSO e RM	102

Capítulo 1.0

1.0 - Introdução

O uso indiscriminado dos recursos naturais tem causado sérios problemas de contaminação dos ecossistemas aquáticos, principalmente, devido à poluição química de origem orgânica e inorgânica, com destacada preocupação para os compostos organoclorados e de metais pesados. A poluição de um meio aquático pode causar alterações das características físicas, químicas e biológicas, comprometendo a qualidade da água para o consumo humano (CLARISSE et al., 1999). Os metais pesados, dentre os vários poluentes existentes, têm recebido atenção especial, uma vez que alguns são extremamente danosos para uma grande variedade de organismos quando atingem limites acima dos permissíveis pela legislação ambiental (LAWS, 1993). Os tratamentos convencionais dos efluentes contaminados com metais pesados envolvem processos físico-químicos de floculação e/ou precipitação, eletrólise e cristalização. Contudo, estes processos são muito onerosos e produzem novos resíduos, resultando apenas na transferência do problema para outro momento, não propiciando uma solução definitiva. A busca por soluções menos onerosas e definitivas levou ao desenvolvimento de metodologias baseadas na utilização de substratos orgânicos na remoção dos metais pesados em processo denominado de sorção (PINTO et al., 2001).

O processo de sorção é muito importante em bioreatores na eliminação dos contaminantes metálicos. Estes processos podem ser definidos como sendo a concentração ou acumulação de contaminantes sobre uma superfície, tendo a formação de dois processos bastante distintos (SAWYER, et al., 1994). O primeiro, é a adsorção que consiste num processo nas quais as moléculas de um soluto são atraídas para sítios vagos na superfície de um substrato,

fixando-se nestes locais em virtude da ação de forças físicas ou de ligações químicas (adsorção química) (VALDMAN e LEITE, 2000). O segundo processo é a absorção envolve a separação de um contaminante de uma fase em outra fase (SAWYER et al., 1994). Exemplos incluem a dissolução (absorção) do gás oxigênio em água e a absorção do praguicida diclorodifeniltricloroetano (DDT) num solvente orgânico.

A adsorção é o processo pelo qual íons ou moléculas (adsorvato) apresentam em uma fase (líquida, sólida e gasosa) a tendência de se condensar e se concentrar na superfície de uma outra fase (BARROS et al., 2004). Há dois tipos gerais de adsorção: física e química. A adsorção física (fisissorção) é relativamente não específica, haja vista ocorrer devido à ação de pequenas forças intermoleculares (por exemplo, interação de dispersão, ou interação dipolo-dipolo) entre as moléculas, logo, a molécula do adsorvato não está presa à superfície do adsorvente podendo se mover pelo material fixador sendo, geralmente, reversível (ATKINS, 1999). Por outro lado, adsorção química (quimissorção) é o resultado da formação de combinações químicas. Normalmente, o íon metálico forma uma camada em cima da superfície do adsorvente, e as moléculas não são consideradas livres para mover de um local da superfície para outro (BARROS et al., 2004; ATKINS, 1999). Quando a superfície é coberta por uma capa monomolecular, a capacidade do adsorvente é essencialmente eficiente (SAWYER et al., 1994; VALDMAN e LEITE, 2000). A sorção dos metais dissolvidos baseada na atividade química da biomassa microbiana ou de resíduo vegetal morto, conhecido como biossorção, fornece o fundamento para uma nova tecnologia na remoção e recuperação desses metais (BARROS Jr. et al., 2001).

A biomassa microbiana inativa e/ou morta pode servir como uma base para o desenvolvimento de materiais biossorventes potentes para a concentração e recuperação de metais pesados, que estes possam ser regenerados, reutilizados, seletivos, eficientes, baratos e competitivos com produtos comerciais (VOLESKY, 1989). Dentre estes biossorventes o lodo de esgoto sanitário é um sedimento formado a partir do tratamento de esgotos urbanos, sendo constituído de sais minerais, compostos orgânicos e inorgânicos. Segundo ARICAN et al. (2002), a forte atração dos metais por este substrato ocorre devido à formação de ácidos húmicos oriundos da matéria

orgânica. Essas substâncias são ricas em grupos funcionais com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são os sítios de bioissorção dos metais em solução.

Dentro deste contexto o presente trabalho realizou investigações das interações de metais pesados com os compostos químicos presentes na superfície de biossólidos, buscando contribuir na compreensão dos mecanismos de ligação desses metais, já que na literatura científica existem poucas pesquisas referentes à formação de ligações químicas desses metais com as superfícies dos bioissorventes presentes no meio ambiente.

1.1. Adsorventes

A descoberta e o desenvolvimento do fenômeno da sorção vêm proporcionando uma nova base tecnológica, direcionada para a remoção de espécies metálicas presentes no meio ambiente na forma de soluções aquosas, material sólido e em algumas situações em estado gasoso. Em alguns casos, este processo pode ser altamente específico para um determinado metal que se quer recuperar de um efluente, por exemplo, o uso da alga marinha “*Sargassum natans*” pode atuar como adsorvente seletivo do íon ouro. A descoberta desta especificidade da sorção realça o potencial adsorvente que algumas substâncias naturais apresentam na remoção de metais presentes no meio ambiente (VOLESKY, 1989).

O estudo da sorção tem levado ao desenvolvimento de novas metodologias e na adaptação de tarefas específicas de certos adsorventes na remoção e recuperação de metais segundo esforços extensos de estudos científicos de diversos países (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998). Um dos principais desafios da sorção está na compreensão interdisciplinar da utilização de adsorventes na retenção de metais que envolvem todo o campo das ciências exatas e biológicas (física, química, biologia, engenharia, etc.) devido à complexidade dos mecanismos envolvidos.

No processo de captura dos metais, as propriedades físicas, químicas e biológicas do adsorvente influenciam na eficiência de remoção das espécies metálicas que podem ser sorvidas por um determinado adsorvente (BARROS et al., 2005a).

O desenvolvimento tecnológico, sobretudo na indústria de eletroeletrônico e espacial, tem levado a utilização de novos materiais, que geralmente, utiliza-se de metais que possuem um alto valor agregado, manufaturamento laborioso e algumas vezes muito raro, tornando a reciclagem desses metais um atrativo que em países desenvolvidos é uma realidade palpável (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

As espécies metálicas apesar de serem parte integrante natural do meio ambiente, quando presentes em concentrações elevadas representam riscos à saúde. A sua toxicidade depende da concentração permissível pelos seres vivos, que é a maior quantidade incorporada por um organismo, sem que haja danos às atividades metabólicas e enzimáticas. A utilização desses elementos metálicos para diversas finalidades influencia toda a biodiversidade através da mobilidade e transporte desses elementos pelo ar, solo, água e alimentos (LAWS, 1993).

Dentre os substratos de origem biológica que podem ser usados como adsorvente, pode-se citar o lodo de esgoto sanitário constituído por microrganismos (bactérias, microalgas e fungos) e de compostos químicos inorgânicos e orgânicos (fosforídeos, sulfurídeos, bases nitrogenadas, carboxílicos, grupos hidroxílicos, etc.). A maior capacidade de interação entre os íons metálicos e o lodo de esgoto durante o processo de biossorção ocorre devido à presença diversificada de compostos orgânicos e inorgânicos, e pela ação catalítica dos microrganismos na promoção de reações entre o adsorvente e o adsorvato¹ (BARROS et al., 2004; ARICAN et al., 2002; ECCLES, 1995; SCHENIEDER, 1995).

1.2. Metais e o meio ambiente

Os metais estão presentes no meio ambiente, e a maioria é essencial às plantas, aos animais e ao homem. Em condições naturais, as principais fontes desses elementos são as rochas e os sedimentos. Fontes antropogênicas, incluindo emissões industriais, efluentes, biossólido, fertilizantes, condicionadores de solo e pesticidas, podem contribuir no aumento da concentração de metais no meio ambiente. Na realidade, existe uma

¹ Adsorvato – íon metálicos

dificuldade em diferenciar o aumento nos níveis de metais no meio ambiente devido às fontes naturais e/ou antropogênicas (SILVEIRA, 2002).

Os metais estão presentes na fase sólida e em solução na biosfera como íons-livres ou adsorvidos pelos substratos. A concentração de metais pesados no meio ambiente é resultado da combinação de interações das atividades humanas e agrícolas. Doze metais são considerados essenciais para o homem: sódio (Na), magnésio (Mg), potássio (K), cálcio (Ca), cromo (Cr), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), cobre (Cu), zinco (Zn), selênio (Se) e molibdênio (Mo). Com relação aos elementos não-essenciais, mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e arsênio (As) são tóxicos ao ser humano, que na maioria das vezes são responsáveis pelos problemas de saúde devido à poluição do meio ambiente, quando em concentrações acima das permissíveis (BERGLUND et al., 1984; TOMA, 1985).

A capacidade dos adsorventes em reter e fornecer metais é uma importante característica que pode ser usada para prever o impacto ambiental desses resíduos quando contaminados com metais tóxicos. Por exemplo, metais podem estar presentes no solo na forma de sais sólidos, tal como os biossólidos, possuindo a tendência de entrar em equilíbrio com este sistema. Esse equilíbrio é controlado pela velocidade de dissolução do composto metálico (Figura 1.1), que determina a capacidade de reação entre o metal e os compostos presentes no solo.

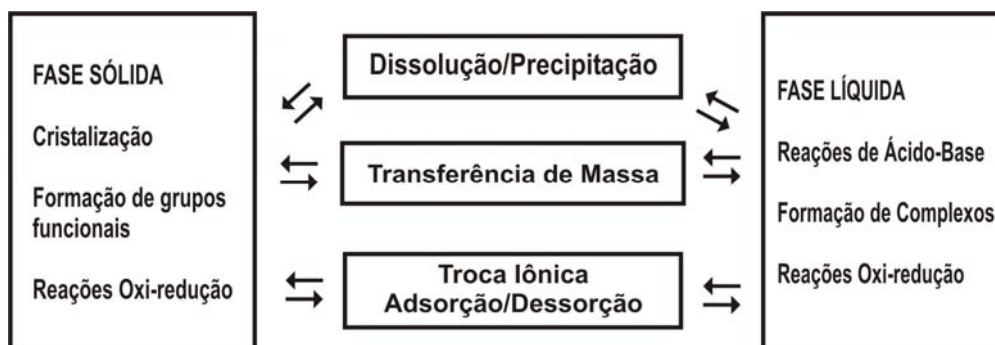


Figura 1.1. Tipos de interação e de reações entre as fases sólida e líquida da biosfera.

Fonte: Adaptada de MATTIGOD e PAGE, 1983.

Para avaliar o possível risco da presença dos metais no meio ambiente, é necessário conhecer a mobilidade e a biodisponibilidade dos metais no biossólidos. A solubilidade dos metais é controlada por reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e complexação. Essas interações influenciam a partição de metais nas fases líquida e sólida da biosfera e são responsáveis pela mobilidade e biodisponibilidade dos metais na natureza (SILVEIRA, 2002).

A quantidade total de metais no meio ambiente é distribuída em diferentes frações. Os metais podem estar presentes como íons-livres e complexos organo-minerais solúveis ou adsorvidos às partículas sólidas. O movimento dos metais em solos contaminados com biossólidos depende da composição desse resíduo e as frações solúvel e trocável são as mais importantes em relação à poluição de lençol freático e a nutrição de plantas (SASTRE et al., 2001). Por exemplo, biossólidos com elevada concentração de óxidos de ferro, podem apresentar menores riscos de contaminação do meio ambiente por metais pesados, devido à capacidade de retenção de metais exibida por esses componentes. Também, pode-se observar a remoção dos metais em solos contaminados em curto tempo, devido, sobretudo, ao aumento no teor de matéria orgânica no solo (KARAPANACIOTIS et al., 1991).

A troca de elementos entre a atmosfera, litosfera, e hidrosfera (Figura 1.2) é um ponto essencial para a existência da biosfera. Logo, o estudo da disponibilidade de certos elementos, decorrente não apenas da sua abundância atual, mas também da forma em que se encontra e como são assimilados pelos sistemas inorgânicos e orgânicos dentro do ciclo dos metais no meio ambiente (TOMA, 1985).

Os elementos metálicos, assim como os íons haletos, fosfatos, sulfatos e nitratos, são fornecidos a biosfera continuamente pela hidrosfera e litosfera. Mecanismos desenvolvidos de incorporação permitem a acumulação seletiva desses íons ou moléculas nos seres vivos, distribuindo-os segundo um padrão incrivelmente complexo pelas diversas partes do organismo (HUGHES, 1975).

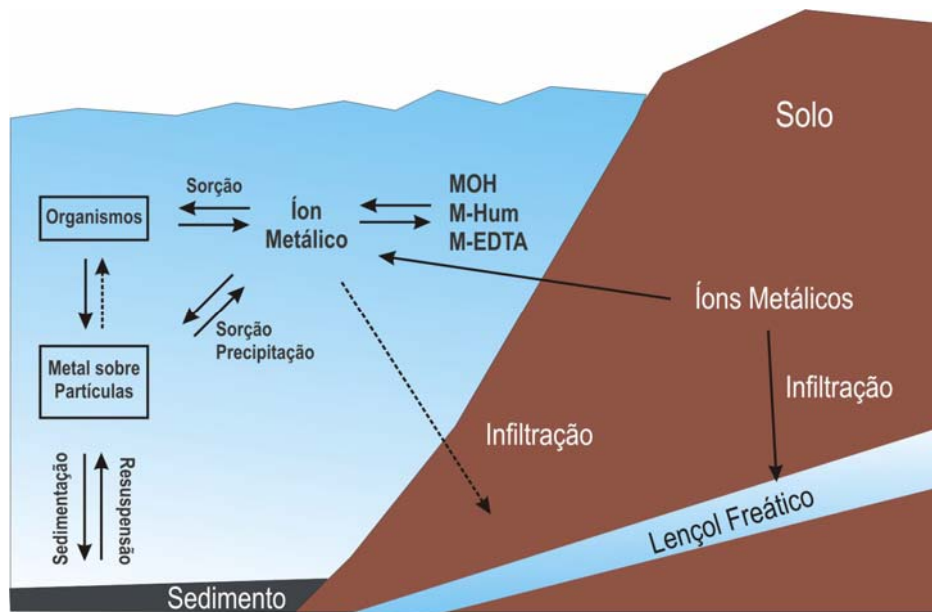


Figura 1.2. Representação esquemática de interações e transporte admitidos para os íons metálicos no meio ambiente.

Fonte: Adaptada EGGLESTON et al., 1992

O papel dos elementos metálicos, assim como os mecanismos de extração, transporte e incorporação biológica estão diretamente relacionados com sua natureza química. Refletem em primeiro plano, propriedades que tem origem na configuração eletrônica e espacial, influenciando a afinidade por outros coordenantes e do comportamento redox (HUGHES, 1975).

Os elementos metálicos nunca se encontram livres na natureza. O ambiente químico que os cerca é constituído pelos ligantes (L) que definem a esfera interna de coordenação, como mostrado na Figura 1.3.

Nessa esfera, os ligantes representados por íons ou moléculas que podem ser do próprio solvente, interagem diretamente com o íon metálico central e se orientam em função de requisitos eletrônicos e estruturais. A esfera mais externa (delimitada pela linha tracejada) é menos orientada. A predominância das moléculas do solvente ocorre por meio de forças dipolares de pontes de hidrogênio com a primeira esfera de coordenação. À medida que à distância do núcleo coordenativo aumenta o grau de ordem diminui das moléculas do solvente (LEE, 1999; SHRIVER e ATKINS, 2003; TOMA, 1985).

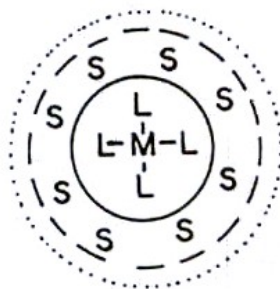


Figura 1.3. Esfera interna (linha cheia) e externa (tracejada) de coordenação.

Fonte: TOMA, 1985.

Tradicionalmente, o íon metálico é considerado um receptor de pares de elétrons, ou ácido de Lewis, ao passo que o ligante é tido como doador de pares eletrônicos, ou base de Lewis. Contudo, a interação metal-ligante pode envolver uma dualidade de comportamento nos casos em que ocorrem retrodoação. Esse fato é característico de sistemas que apresentam orbitais “ π ”, nos quais o metal ao receber elétrons σ do ligante, transfere simultaneamente elétrons π para esse mesmo ligante, sendo este comportamento observado, principalmente, em ambientes aquosos. As ligações covalentes são, portanto controladas pelos chamados orbitais de fronteira, representados pelos orbitais preenchidos de energia mais alta (no doador) e pelos orbitais vazios de menor energia (no receptor) (SHRIVER e ATKINS, 2003; TOMA, 1985).

Os íons metálicos ocupam os sítios ativos dos sistemas metabólicos, enzimáticos e estruturais da biosfera por meio da formação de ligações covalentes com os compostos orgânicos e inorgânicos presentes no meio ambiente. Essas interações são de natureza dinâmica e podem envolver várias etapas de substituição do íon metálico, provocando a mobilidade do mesmo (LAWS, 1993).

Em solução, as moléculas do solvente na primeira esfera de coordenação estão em equilíbrio dinâmico com o meio exterior. O tempo de permanência do solvente coordenado varia de íon para íon. A labilidade (rapidez de substituição) ou inércia (lentidão de substituição) de um íon expressa o comportamento cinético da troca dos ligantes em solução (HUGHES, 1975).

Dentro deste comportamento de troca de ligantes todos os metais, inclusive os não-essenciais, podem tornar-se potencialmente tóxicos aos seres vivos em concentrações acima das assimiláveis pela biodiversidade. Por exemplo, na Tabela 1.1 são listados as concentrações máximas permissíveis e suportáveis pelos seres humanos para alguns metais (LAWS, 1993).

Tabela 1.1. Concentrações máximas permissíveis e suportáveis pelos seres humanos para alguns metais.

Elemento Químico	Símbolo	Concentração máxima permissível	
		mg.m ⁻³	μmoles.m ⁻³
Mercúrio	Hg	0,144	0,720
Chumbo	Pb	5,000	24,000
Cádmio	Cd	10,000	89,000
Selênio	Se	10,000	127,000
Tálio	Tl	13,000	64,000
Níquel	Ni	13,400	228,000
Prata	Ag	50,000	464,000
Magnésio	Mg	50,000	2057,000
Cromo	Cr	50,000	962,000
Ferro	Fe	300,000	5372,000
Bário	Ba	1000,000	7282,000

Fonte: EPA, 1987

Apesar da alta variação das concentrações permissíveis para os metais listados acima, existe uma similaridade bem definida na toxicologia de alguns metais. Por exemplo, metais como mercúrio, chumbo e cádmio apresentam maiores efeitos tóxicos ao reagirem com moléculas de aminoácidos, na qual esta combinação interfere nos processos enzimáticos resultando no rompimento da estrutura celular (HUGHES, 1975). Comumente, estes metais são denominados “metais pesados”.

A terminologia “metal pesado” emprega-se indistintamente para todos os metais que estejam presentes no meio ambiente, e que causem danos ao mesmo. Por definição, metal pesado é todo aquele elemento químico que apresente uma massa específica maior que 5,0 g.cm⁻³ (Tabela 1.2). As

primeiras investigações a respeito dos metais que se comportavam como bioacumuladores e de alguma forma eram tóxicos a biosfera, levou a extrapolação deste conceito a todos os outros elementos químicos considerados contaminantes do meio ambiente (DUARTE, 2003; BAIRD, 1999).

Tabela 1.2. Massa específica de alguns metais pesados importantes e outros elementos.

Substância	Massa específica (g.cm ⁻³)
Hg	13,5
Pb	11,3
Cd	8,7
As	5,8
Al	2,7
Mg	1,7
Li	0,5

Fonte: Adaptada de BAIRD, 1999.

Os metais pesados nas suas formas de elementos livres condensados não são particularmente tóxicos. Porém as formas catiônicas e ligadas às cadeias curtas de átomos de carbono apresentam toxicidade considerável quando ultrapassam os limites permissíveis. Do ponto de vista bioquímico, o mecanismo de ação tóxica deriva da forte afinidade dos cátions pelo enxofre. Assim, os grupos sulfidril, (-SH), presentes nas enzimas que controlam a velocidade de reações metabólicas de seres vivos, ao se ligarem aos cátions de metais pesados afetam a ação da enzima como um todo (BAIRD, 1999; LAWS, 1993).

Em conseqüência, a saúde do organismo é afetada de maneira desfavorável (BAIRD, 1999). A toxicidade dos metais pesados depende em grande parte da forma química do elemento, isto é, de sua especiação.

Vários estudos ambientais indicam que o homem tornou-se o mais importante fator no ciclo biogeoquímico dos metais pesados (SODRÉ et al., 2001). O solo é um componente muito específico da biosfera, pois, além de ser um depósito geoquímico de metais contaminantes, controlam também o

transporte destas substâncias para a atmosfera, a hidrosfera e a biota. A presença destes contaminantes no meio ambiente possibilita a bioacumulação e a biomagnificação na cadeia alimentar, proporcionando distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos (SCHNEIDER, 1995).

Existe um grande interesse na especiação, quanto à biodisponibilidade e na toxicidade, bem como o papel das espécies químicas nos fenômenos de transporte que depende das propriedades químicas de cada substância e da afinidade por certos metais. Muitas substâncias existem em alimentos sob forma não disponível para muitas espécies da natureza, sendo o mesmo válido para elementos metálicos essenciais como Fe, Zn, Co e Cr. No caso de metais tóxicos, geralmente, considera-se o íon metálico livre hidratado como a forma mais tóxica. Metais fortemente complexados ou associados às partículas coloidais, são menos tóxicos (BAIRD, 1999).

1.3. Impactos ambientais causados pelos metais pesados

Em condições naturais, o rastreamento da mobilidade dos elementos metálicos pode ser feito de duas maneiras. A primeira mobilidade é denominada “hipogene” que ocorre em ambientes naturais primários, recorrendo à distribuição dos elementos pelo processo de cristalização do magma e pela decomposição das formações rochosas. A segunda mobilidade dos elementos é a “supergene”, que abrange a diferenciação da composição dos solos e das variações das condições ambientais (VOLESKY, 1989; LAWS, 1993). É interessante notar que um parâmetro físico-químico básico como o pH tem um papel extremamente importante na mobilidade de alguns elementos metálicos, particularmente, o grupo formado pelo cobalto, cobre, mercúrio, níquel, prata e urânio cuja movimentação está relacionada com a sua solubilidade em água. Podendo outras características influenciar na mobilidade dos metais, por exemplo, o grupo formado pelo molibdênio, selênio, urânio e vanádio apresentam maior mobilidade em ambientes com fortes condições oxidativas (VOLESKY, 1989).

As fontes de poluição artificial podem criar condições sazonais de elevada presença de metais, que podem causar efeitos danosos em animais e humanos.

A exploração humana dos recursos minerais e a atividade tecnológica têm levado a extração, remoção e dispersão dos elementos químicos no meio ambiente a níveis que podem ser considerados como a terceira mobilidade, particularmente, dos elementos metálicos (TOMA, 1985). Apesar, de muitos metais exercerem um papel essencial no metabolismo dos organismos vivos, tanto na nutrição como no aspecto fisiológico, a abundância dos elementos metálicos essenciais e particularmente, pelas suas substituições por elementos não essenciais (tais como cádmio, níquel, prata, etc.), podem causar sintomas de desordem das funções celulares, metabólicas e eventualmente à morte. Os seres humanos podem ingerir estes elementos traços (ou não essenciais) na comida e água, já que existe uma ligação indispensável na cadeia alimentar da vida vegetal e da vida animal (BAIRD, 1999).

Os metais pesados reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica exercidas por estes elementos em concentrações elevadas sobre os microrganismos responsáveis por essa regeneração (BRANCO, 1986). Altas concentrações de oxigênio na água nem sempre significa um indicio de condições aeróbias saudáveis, pode indicar também um envenenamento com metais pesados devido à formação de óxidos metálicos (FELLENBERG, 1980).

Existem vários metais que atingiram concentrações elevadas no meio ambiente devido ao aumento de descargas de uma variedade de efluentes industriais e são causadores de inúmeros problemas de saúde ou pelo menos de desequilíbrios ambientais de algumas regiões (Tabela 1.3). A intoxicação por cada metal pode provocar um conjunto específico de sintomas e um quadro clínico próprio (FELLENBERG 1980).

1.4. Processo de adsorção

Adsorção pode ser definida como o acúmulo de uma substância ou material na interface entre uma superfície sólida e uma solução, sendo um dos processos químicos mais importantes no controle da biodisponibilidade e do comportamento de metais em substratos (ALLOWAY, 1990; SPARKS, 1995). A adsorção é um importante processo que controla a atividade de metais

pesados não apenas em adsorventes, mas também em corpos de águas e nos solos (McBRIDE et al., 1997; SAIAM e HELMKE, 1998).

Tabela 1.3. Relação das emissões de poluentes metálicos pesados por diversos ramos industriais.

Ramo Industrial	Metal Pesado							
	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Papel		X	X	X	X	X		X
Petroquímica	X	X		X	X		X	X
Indústria de Cloro e KOH (eletrolítica)	X	X		X	X		X	X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X		X
Refinarias de petróleo	X	X	X		X	X		X
Usinas siderúrgicas	X	X	X	X	X	X	X	X
Indústrias de metais não-ferrosos		X	X	X	X			X
Veículos automotores e aviões	X	X	X	X	X		X	
Vidro, cimento, cerâmica		X						
Indústria de couros		X						
Usinas termoelétricas		X						X

Fonte: CLARISSE et al., 1999.

Como resultado da adsorção, os metais são removidos da solução e retidos na superfície dos adsorventes. Os grupos de superfície que complexam metais incluem grupos hidratados, nas superfícies dos óxidos e dos minerais, além dos grupos carboxílicos e fenólicos, na superfície da matéria orgânica (SPOSITO, 1983).

Vários mecanismos estão envolvidos na adsorção de metais pela superfície, incluindo forças físicas (complexos de esfera externa) e químicas (complexos de esfera interna) (SPARKS, 1995). A natureza das interações e o mecanismo de adsorção podem ser diferentes, tais como (FILEP, 1999):

a) Van der Waals	}	Adsorção molecular (fisissorção)
b) Ligações de Hidrogênio		
c) Interação íon - dipolo		
d) Forças eletrostáticas	}	Troca iônica
e) Ligações covalente e outros tipos de ligações químicas		
		Adsorção química (quimissorção)

O tipo de interação que irá predominar na adsorção dos metais depende de diversos fatores, dentre eles da quantidade e do tipo de sítios associados com a fase sólida do adsorvente, da concentração do metal e dos ligantes capazes de formar complexos organo-minerais, do pH, da condutividade elétrica e do potencial redox do substrato. Entretanto, em geral, é difícil distinguir experimentalmente as forças envolvidas na reação de sorção de metais (KIEKENS, 1983; HUGHES, 1975).

A energia livre da reação de sorção na superfície dos adsorventes pode ser descrita como estar demonstrada na Equação (1.1) (JI e LI, 1997):

$$\Delta G_{\text{adsorção}} = \Delta G_{\text{coulomb}} + \Delta G_{\text{química}} + \Delta G_{\text{reação}} \quad (1.1)$$

em que: $\Delta G_{\text{coulomb}}$ é a energia livre das interações eletrostáticas; $\Delta G_{\text{química}}$ é a energia livre referente à adsorção química ou específica; $\Delta G_{\text{reação}}$ está relacionada ao tamanho e polaridade dos íons adsorvidos e da estrutura das moléculas adjacente à superfície adsorvente.

A variação na $\Delta G_{\text{coulomb}}$ é devida exclusivamente à carga elétrica dos íons. Quanto à $\Delta G_{\text{química}}$, as forças de ligação são determinadas pela natureza do adsorvente e pela espécie iônica. Se $\Delta G_{\text{química}}$ é elevada, íons com mesma carga da superfície podem ser adsorvidos, uma vez que a energia dessa interação pode superar os mecanismos de repulsão eletrostática (JI e LI, 1997).

O valor da energia livre da reação de adsorção de metais pode servir como medida da extensão ou da força que guia esse equilíbrio e se a mesma é espontânea, num sistema fechado à temperatura e pressão constantes

(SINGH, 1971). Por exemplo, SILVEIRA et al. (1999) observaram que a energia livre da adsorção de Cu em solos era espontânea e seu valor mais elevado ocorreram quando o metal estava em concentrações menores, sugerindo maior afinidade do Cu pelos sítios adsorptivos. À medida que as doses de Cu foram elevadas, a energia livre de adsorção do metal foi menor.

1.4.1. Fisissorção (adsorção molecular ou não-específica)

Os íons em solução, tais como os metais pesados, estão em equilíbrio com os outros íons competidores que promovem o balanço de cargas na superfície do adsorvente. De acordo com o princípio da eletroneutralidade, a adsorção não-específica de metais, também conhecida como adsorção eletrostática, deve ser precedida da dessorção de quantidades estequiométricas de íons competidores presentes na superfície, para que exista a adsorção dos metais pesados pelo adsorvente (JI e LI, 1997). Nesse tipo de adsorção, os metais são adsorvidos por forças eletrostáticas, resultando a formação de complexos de esfera externa (SPARKS, 1995). Considera-se que esse processo é reversível, controlado por difusão, estequiométrico e que exista alguma seletividade ou preferência dos íons pela superfície adsorvente, dependendo da sua valência e grau de hidratação. Tanto os adsorventes orgânicos como os inorgânicos, estão envolvidos na adsorção não-específica.

Dentre outros fatores, a carga superficial do adsorvente, o pH, a concentração de íons e os ânions acompanhantes podem afetar a adsorção não-específica. Para cátions metálicos, a adsorção depende da densidade de cargas negativas na superfície dos adsorventes e não, necessariamente, do balanço de cargas do sistema (JI e LI, 1997). SILVEIRA et al. (2002) observaram em seus estudos utilizando como adsorvente solos ricos em óxidos metálicos, e que apresentaram a capacidade de adsorver de 65-67% do Cu, onde essa reação foi favorecida pela redução da concentração dos óxidos de ferro. Estes pesquisadores concluíram que a eliminação dos óxidos de ferro das amostras reduziu a quantidade de cargas positivas na superfície do adsorvente e, conseqüentemente, diminuiu as forças de repulsão entre o metal e a superfície favorecendo a adsorção de Cu.

O pH do sistema pode afetar a espécie química do metal em solução e, em adição, alterar a quantidade de cargas na superfície do adsorvente com carga variável. O efeito do ânion acompanhante em solução é mais evidente, novamente, num substrato com cargas variáveis, uma vez que os ânions podem alterar a força iônica e as propriedades da superfície, ou ainda, podem formar pares-iônicos com os metais.

A afinidade da superfície em adsorver cátions aumenta com a valência dos mesmos. Para cátions com diferentes valências, a afinidade, em geral, segue a ordem $M^+ < M^{2+} < M^{3+}$. Para cátions de mesma valência, a afinidade na adsorção é determinada, principalmente, pelo raio iônico (JI e LI, 1997).

1.4.2. Quimissorção (adsorção química ou específica)

A adsorção de metais não pode ser explicada simplesmente devido às forças eletrostáticas, especialmente em adsorventes nos quais os compostos químicos apresentem um forte caráter ligante com os íons metálicos. Os metais então se combinam com os grupos aniônicos presentes na superfície dos adsorventes, resultando à formação de complexos de superfície (TOMA, 1985).

A adsorção específica, ou adsorção química, de metais por adsorvente resulta da formação de moléculas estáveis, com elevada energia de ligação, e tem como consequência à formação dos chamados complexos de esfera interna (SPARKS, 1995). Nesse tipo de ligação, estão envolvidas forças específicas, e a adsorção depende da natureza dos cátions e das propriedades da superfície do adsorvente.

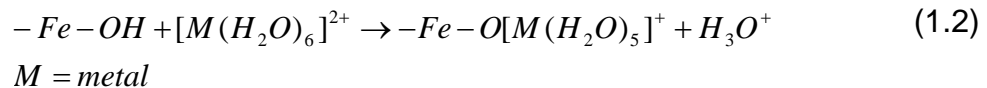
Esse mecanismo é, muitas vezes, irreversível, mais lento do que a formação de complexos de esfera externa e é pouco afetado pela força iônica da solução (SPARKS, 1995). Com o tempo, a tendência é que metais adsorvidos especificamente na superfície dos adsorvente difundam para o interior das partículas, dificultando posterior dessorção (BARROW, 1985).

Os óxidos de Al, Fe e Mn e a matéria orgânica são os principais constituintes dos adsorventes envolvidos nesse tipo de adsorção. Os minerais silicatados podem ter a habilidade de adsorver especificamente metais pesados, demonstrando que podem apresentar propriedades similares às dos

grupos hidroxílicos das superfícies de adsorventes (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1987).

Dentre as espécies de cátions que podem ser adsorvidas especificamente, estão os metais pesados, tais como, Cu, Zn, Co e Cd. A adsorção específica ocorre porque os metais pesados e os íons metálicos dos grupos IB e IIB que apresentam elevada quantidade de cargas elétricas no seu núcleo atômico, pequeno tamanho iônico e elevada polaridade (YU et al., 1997). Além disso, os metais pesados apresentam maior habilidade em modificar as suas características quando comparado aos metais alcalinos e alcalinos terrosos. Finalmente, os metais pesados existem na forma de cátions hidratados, tal como MOH^+ , o que contribui para a redução na quantidade média de carga elétrica por íon e, conseqüentemente, na redução da "barreira" que deve ser sobreposta quando os íons se aproximam da superfície dos adsorventes, facilitando então a interação entre os íons e a superfície dos substratos (YU et al., 1997).

Na adsorção específica não ocorre a dessorção de íons competidores e as propriedades da superfície de cargas do adsorvente podem ser modificadas, conforme esta apresentada na Equação (1.2).



A adsorção específica de metais pesados não atua nas reações de trocas de cátions, mas é um importante fator no controle da concentração, biodisponibilidade e toxicidade de metais no meio ambiente (SILVEIRA et al., 2002).

1.4.3 Fatores que afetam a adsorção de metais

Os adsorventes inorgânicos e orgânicos podem adsorver metais em diferentes intensidades. A matéria orgânica, os óxi-hidróxidos e os minerais são os principais componentes dos adsorventes que influenciam as reações de sorção (BARRY et al., 1995). Mesmo se esses componentes não possuam concentrações elevadas nos bio sólidos, eles podem estar dispersos nas

superfícies dos adsorventes, influenciando consideravelmente as reações de adsorção. Em substratos que receberam altas doses de metais, o complexo formado entre metal-superfície pode estar distribuído ao acaso na superfície das partículas ou estar concentrado em agregados (MARTINÉZ e McBRIDE, 1998). Cátions metálicos tais como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , em condições experimentais específicas, podem ser inseridos nas estruturas dos óxidos, quer seja pela formação de agregados com os óxidos pela segregação no interior ou na superfície do óxido (MARTINÉZ e McBRIDE, 1998). Além desses fatores, o pH, a capacidade de troca catiônica e o potencial redox podem controlar a mobilidade de metais no adsorvente (LOMBI e GERZABEK, 1998). Por exemplo, o pH do adsorvente é um importante fator para maioria dos metais pesados, uma vez que a disponibilidade dos mesmos é relativamente baixa em valores de pH ao redor de 6,5 a 7. Com exceção do Mo, Se e As, a mobilidade de elementos traços é reduzida com o aumento do pH, devido à precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1987).

A capacidade de troca de cátions (CTC) está relacionada com a capacidade do substrato em adsorver metais. Quanto maior a CTC, mais sítios de adsorção estarão disponíveis na superfície do adsorvente para adsorver metais. Assim, amostras de superfície e da subsuperfície de um mesmo adsorvente podem exibir diferentes capacidades de adsorção de metais, uma vez que esse comportamento está relacionado com as propriedades dos adsorventes e do elemento químico específico (BARRY et al., 1995). Porém, a CTC do adsorvente é influenciada pelo pH da solução. Com o aumento do pH, a superfície de cargas negativas é aumentada, favorecendo a atração eletrostática entre o adsorvente e o metal (SPOSITO, 1989).

A menos que existam ligantes na solução capazes de competir com o metal pela superfície dos grupos funcionais, o aumento no pH resulta em maior quantidade de metal adsorvido. No caso do Cu, por exemplo, esse metal tem a adsorção descrita por uma curva com elevado coeficiente angular no início da curva isoterma, denotando alta afinidade do adsorvente pelo adsorvato (SILVEIRA et al., 2002; SPOSITO, 1989).

A presença de alguns cátions pode afetar a adsorção de metais pelo adsorvente. Por exemplo, Ca^{2+} compete efetivamente com metais pesados por sítios de adsorção, e essa competição parece ser maior para Zn e Cd, do que para Cu e Pb (KIEKENS, 1983). Este fenômeno ocorre porque o Zn e o Cd são retidos nos adsorventes por forças eletrostáticas, enquanto o Cu e o Pb são capazes de formar complexos com a matéria orgânica e com óxidos metálicos (por exemplo, Fe, Al e Mn). Em soluções diluídas, a adsorção de íons de maior valência é favorecida em relação aos íons de menor valência (FILEP, 1999).

A presença de ligantes orgânicos e inorgânicos na solução formada pelo sistema do metal-adsorvente pode afetar a adsorção de elementos traços. Esse efeito pode ser classificado em quatro categorias gerais (SPOSITO, 1983):

- i. O ligante tem alta afinidade pelo metal e ambos formam um complexo solúvel com alta afinidade pelo adsorvente;
- ii. o ligante tem alta afinidade pelo adsorvente, é adsorvido, e o complexo ligante-adsorvente tem alta afinidade pelo metal;
- iii. o ligante tem alta afinidade pelo metal e ambos formam um complexo solúvel com baixa afinidade pelo adsorvente;
- iv. o ligante tem alta afinidade pelo adsorvente, é adsorvido, e o complexo ligante-adsorvente tem baixa afinidade pelo metal.

O potencial redox do adsorvente pode influenciar a solubilidade de metais pesados. Quando reações de oxidação estão envolvidas, a solubilidade dos metais aumenta com a redução do pH. Porém, em condições de redução, a solubilidade de Zn, Cu, Cd e Pb pode ser maior em pH fortemente alcalino, devido à formação de complexos organo-minerais estáveis. Por outro lado, na faixa de pH entre 4-6, a solubilidade dos metais pesados é menor devido à formação de complexos organo-minerais insolúveis (KIEKENS, 1983).

1.4.4 Óxidos metálicos

Dentre os diversos tipos de compostos oxigenados de origem inorgânica presentes na superfície da maioria dos adsorventes, os que têm maior influência no processo de adsorção dos metais são os óxidos de silício (Si), titânio (Ti), alumínio (Al), ferro (Fe) e manganês (Mn). Estes óxidos estão presentes nos solos em diversos tipos de minerais e com diferentes graus de cristalinidade, ou ainda, podem estar recobrando partículas de adsorventes e/ou formando concreções ou nódulos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1987).

Os óxidos de Fe e Mn apresentam elevada capacidade adsortiva de elementos-traço e regulam a mobilidade e o transporte de íons em diversos compartimentos do ecossistema (biota, solo, rios, lagos e oceanos) (BENJAMIN e LECKIE, 1981; CORNELL e SCHWETMANN, 1996). Alguns metais pesados, tais como o Cd, Cu e Zn podem estar presentes como constituintes da estrutura dos óxidos nos adsorventes (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1987; SINGH e GILKES, 1992).

Os óxidos metálicos apresentam grupos funcionais hidroxílicos na superfície, altamente reativos (SPOSITO, 1989). A interação entre os metais e os grupos funcionais de superfície pode ser intermediada pela formação de complexos de esfera externa ou complexos de esfera interna. No primeiro caso, há presença de pelo menos uma molécula de água entre o íon metal e o grupo funcional e, em geral, estão envolvidos mecanismos de ligação eletrostática, enquanto no segundo o íon metal e a superfície ligam-se diretamente por meio de ligações covalentes, o que lhes garante maior estabilidade em relação aos complexos de esfera externa (SPOSITO, 1989; BENJAMIN e LECKIE, 1981; SCHWERTMANN, 1991).

Os óxidos de Fe são constituintes importantes de vários sistemas inorgânicos, tanto nas formas cristalinas como as mal-cristalizadas são capazes de reter metais pesados. Em geral, os óxidos de Fe mal-cristalizados correspondem à forma mais ativa do ponto de vista químico (CHAO e ZHOU, 1983). BENJAMIN e LECKIE (1981), estudando a adsorção de Cd, Cu, Pb e Zn em óxidos de Fe amorfos sintetizados no laboratório, encontraram que a adsorção desses metais era inicialmente rápida (uma hora), seguida de uma segunda fase lenta, sugerindo a existência de diferentes mecanismos de

adsorção. A adsorção de metais nos óxidos é um processo que ocorre em dois estágios, o primeiro mais rápido, corresponde à adsorção nos sítios altamente acessíveis na superfície do adsorvente, seguido por um segundo estágio, mais lento, caracterizado pela modificação das características da superfície, este podendo perdurar por dias (MATTIGOD et al., 1981; ROSS, 1994).

A cinética de adsorção de cátions pelos óxidos de Fe pode ser rápida, especialmente se está envolvida a formação de complexos de esfera externa, reforçada pela existência de dois tipos de sítios de adsorção de metais nos óxidos de Fe (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

Os óxidos de Mn nos adsorventes são quase invariavelmente contaminados com sesquióxidos, silicatos, outros constituintes e alguns metais como o Co, Cu, Ni, Zn, Pb, Cr e V (GILKES e MCKENZIE, 1988). Embora vários minerais contenham este elemento como constituinte essencial, esse mineral têm sua ocorrência limitada, e a maior parte do Mn presente no meio ambiente ocorre como substituição de outros elementos (GILKES e MCKENZIE, 1988). Em geral, o Mn encontra-se associado com silicatos ferromagnesianos e outros minerais contendo Fe.

Os óxidos de Mn podem participar de diversas reações no meio ambiente, incluindo as reações de troca iônica e adsorção específica (NORVELL, 1988). Diversos metais pesados podem ser encontrados em concentrações relativamente elevadas em concreções e nódulos ricos em Mn (NORVELL, 1988). A adsorção de metais pelos óxidos de Mn pode ocorrer numa extensa faixa de pH.

Cátions que apresentam dimensões físicas semelhantes ao Fe^{2+} e Fe^{3+} ou Mn^{2+} e Mn^{3+} , tais como Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , são retidos nos óxidos com diferentes graus de afinidade (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1987). Existe uma correlação entre a afinidade dos óxidos de Fe em reter os metais e a primeira constante de hidrólise do metal em solução (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996). O aumento na habilidade do metal em formar complexos favorece os mecanismos de adsorção específica (ROSS, 1994). Para SPOSITO (1989), a afinidade de um componente do substrato em adsorver um íon-livre é favorecida com o aumento na tendência do cátion em formar complexos de esfera interna com o adsorvente. A adsorção específica de metais pesados nos óxidos de Mn segue a ordem: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{Co} > \text{Zn}$

> Ni (GILKES e MCKENZIE, 1988). A afinidade da goethita em reter metais pode ser descrita como: Cu > Pb > Zn > Cd > Co > Ni > Mn (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

Para a hematita, segue-se a mesma sequência, porém o Pb apresenta como o metal adsorvido com maior intensidade, seguido do Cu (ROSS, 1994). Os metais podem ser adsorvidos com diferentes graus de afinidade, isto ocorrer devido à competição desses elementos pelos sítios de adsorção dos óxidos, sobretudo quando todos os cátions se encontram em baixas concentrações (BENJAMIN e LECKIE, 1981).

1.4.5 Matéria orgânica

A matéria orgânica é um componente importante na retenção de metais. Associações organo-metálicas podem ocorrer tanto na fase sólida, como na fase líquida da superfície de absorventes (SILVEIRA et al., 2002).

Alguns metais, tais como o cobre, ao reagirem com o carbono orgânico dissolvido (COD) forma íons complexos, aumentando os riscos de lixiviação do metal no meio ambiente (MOOLENAAR e BELTRAMI, 1998). Húmus e outros compostos orgânicos podem quelatar os metais e formar moléculas estáveis. As frações húmicas com baixo peso molecular são mais efetivas na complexação de íons metálicos, uma vez que esses compostos contêm elevadas concentrações de grupos fenólico (Ph-OH) e carboxílico (-COOH).

As substâncias húmicas são separadas de acordo com a solubilidade. Os ácidos húmicos (AH) são solúveis apenas em meio alcalino, enquanto os ácidos fúlvicos (AF) são solúveis em meios alcalino e ácido. Ambos, AH e AF apresentam diferentes funções no controle da absorção de metais pelo meio ambiente. Geralmente, os complexos AF-metal são solúveis, enquanto os AH-metal são insolúveis (McBRIDE, 1995).

Dependendo da solubilidade, o complexo metal-matéria orgânica pode ser encontrado na fase líquida ou na fase sólida. Complexos solúveis, em geral, envolvem os AF, os quais ligam-se com os metais em uma larga faixa de pH. Com o tempo, a tendência é que os níveis de material orgânico solúvel e a decomposição de compostos orgânicos diminuam, e os conteúdos totais de metais estabilizem-se em concentrações baixas, reduzindo a biodisponibilidade

dos mesmos (McBRIDE, 1995), ao mesmo tempo em que, paralelamente, ocorrem a transformação na solução do sistema de sorção de complexos solúveis em insolúveis (SCHMIDT, 1997).

A estabilidade de complexos orgânicos é fortemente influenciada pela variação no pH. Em geral, em baixos valores de pH, as maiorias dos metais encontram-se na forma iônica, porém com o aumento no pH há tendência de se formarem complexos com AH. Para os AF, a estabilidade dos complexos aumenta na faixa de pH entre 3,5 a 5,0 (KIEKENS, 1983). Porém, a estabilidade dos complexos AF-metal pode diminuir com o aumento na força iônica da solução. Embora seja difícil calcular a constante de estabilidade dos complexos de AH e AF, algumas sugestões têm sido desenvolvidas (Tabela 1.4).

Tabela 1.4. Ordem de estabilidade dos complexos em diferentes pHs.

Fração	pH	Sequência de estabilidade
Acido Fúlvico	3	$Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$
	5	$Cu^{2+} \approx Ca^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$
	7	$Cu^{2+} > Ca^{2+} \approx Zn^{2+} > Mn^{2+}$
	8	$Cu^{2+} > Ca^{2+} \approx Zn^{2+} > Mn^{2+}$
Ácido Húmico	7	$Al^{3+} > Cu^{2+} > Ca^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+}$
	8	$Cu^{2+} > Zn^{2+} \approx Mn^{2+} > Ca^{2+}$

Fonte: Adaptada de FILEP, 1999

A influência do pH nas substâncias húmicas ocorre porque a maioria dos grupos funcionais (carboxílicos, fenólico e amino) é dependente da faixa de pH predominante em um sistema. Se o pH da solução muda, ocorre protonação ou desprotonação da superfície. Para o grupo carboxílico, a constante de equilíbrio da reação varia em torno de $10^{-3} - 10^{-5}$, enquanto para o fenólico esta constante encontra-se entre $10^{-9} - 10^{-10}$ (FILEP, 1999). Logo, a capacidade de ionização é maior para o grupo carboxílico nos valores comumente encontrados nos adsorventes.

A matéria orgânica pode formar complexos organo-minerais com metais do tipo 2:1, esses complexos apresentam forte ligação por coordenação,

alterando as características dos adsorventes. A interação entre hidróxidos e óxidos e a material orgânica também ocorre quando a superfície do mineral é recoberta por um filme de hidróxidos metálicos (FILEP, 1999).

1.4.6. Equilíbrio entre as fases sólida e líquida

O conteúdo total de metais pesados no substrato dos biossólidos pode não refletir diretamente a disponibilidade dos mesmos ao meio ambiente. Elevadas concentrações de metais nos biossólidos nem sempre refletem altos teores na biosfera. Para alguns pesquisadores, a concentração total de metais pode ser o parâmetro mais útil para calcular o grau de acumulação de metais no meio ambiente, porém a biodisponibilidade dos mesmos é bem representada pela composição da solução oriunda do adsorvente (MATTIGOD e PAGE, 1983). Embora a solubilidade dos metais seja, inicialmente, reduzida pelas reações de sorção, a longo prazo a solubilidade é controlada pelas formas químicas presentes, as quais também podem variar com o tempo (MARTINÉZ e McBRIDE, 1998). O conhecimento da distribuição de metais e a especiação são essenciais para o entendimento das interações químicas metal-adsorvente (MATTIGOD e PAGE, 1983).

Em alguns substratos, a distribuição de metais depende de uma série de características dos adsorventes, sendo que o pH é, provavelmente, o fator mais importante (OBRADOR et al., 1997). Em baixos valores de pH, as formas "livres" dos metais são favorecidas, enquanto em pHs elevados, há a formação de complexos com hidroxilas e carbonatos (SPOSITO, 1994).

Ligações eletrostáticas e covalentes estão envolvidas na formação do par iônico. Para formar-se um par iônico, os íons com cargas opostas devem aproximar-se a uma distância mais próxima do que a distância média em condições normais. Essa distância mínima necessária para formação do par iônico (r_{\min}) pode ser calculada de acordo com a Equação (1.3) (FILEP, 1999):

$$r_{\min} = \frac{(Z_i \cdot Z_j) \cdot e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot k_B \cdot T} \quad (1.3)$$

em que: Z_j é a carga de um dado íon j ; Z_i é a carga do íon i adjacente ao íon j ; e é a unidade de carga elétrica elementar; ε é a constante permissividade do meio; k_B é a constante de Boltzmann; T é a temperatura absoluta.

Por exemplo, em uma solução de íons envolvida na formação de compostos do tipo 1:1, a 25 °C, à distância mínima necessária para a formação de um par iônico é de 0,357 nm, enquanto na formação de compostos do tipo 2:2 a distância mínima necessária é de, aproximadamente, 1,4 nm (FILEP, 1999). A força iônica da solução afeta o tipo dos pares iônicos formados. Em soluções concentradas, com eletrólitos fortes, os íons podem formar pares iônicos mais facilmente do que em soluções diluídas.

Carbonatos, fosfatos, molibdatos, OH^- e outros vários compostos orgânicos, incluindo humatos e fulvatos podem precipitar quando reagem com os metais. A precipitação de "íons-livres" (M^{x+}) na solução do adsorvente depende do produto de solubilidade, que pode ser calculado pelas Equações (1.4) e (1.5):

$$K_s = (M)^n \cdot (R)^m \quad (1.4)$$

$$-\log(M^{n+}) = pM = \frac{pK_s - m \cdot pR}{n} \quad (1.5)$$

Baseado no produto de solubilidade, LINDSAY (1979) descreveu equações teóricas para metais:

$$\log(\text{Al}^{3+}) = 8,04 - 3 \text{ pH} \quad (1.6)$$

$$\log(\text{Fe}^{3+}) = 2,7 - 3 \text{ pH} \quad (1.7)$$

$$\log(\text{Zn}^{2+}) = 5,8 - 2 \text{ pH} \quad (1.8)$$

$$\log(\text{Cu}^{2+}) = 2,8 - 2 \text{ pH} \quad (1.9)$$

$$\log(\text{MoO}_4^{2-}) = 2 \text{ pH} - 20,5 \quad (1.10)$$

Em todos esses casos, a solubilidade do metal (M) depende do pH (KIEKENS, 1983). Porém, além do pH, a estabilidade dos complexos é afetada pelo tipo do íon central e pelas propriedades do ligante (FILEP, 1999). Para metais de transição com orbital d não saturado (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} ,

Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+}), as ligações coordenadas dativas são dominantes na formação dos complexos, e quanto maior o estado de oxidação, maior a estabilidade do complexo com o ligante (FILEP, 1999).

A tendência de um determinado metal em formar complexos com um ligante pode ser explicada com auxílio no princípio dos ácidos e bases duros e moles (hard and soft acid and base ou HSAB). Um ácido de Lewis é qualquer espécie química que emprega um orbital eletrônico vazio no início da reação de complexação, enquanto uma base de Lewis é qualquer espécie química que emprega um orbital duplamente ocupado no início da reação de complexação. Os prótons e todos os cátions metálicos de interesse ambiental são classificados como ácidos de Lewis (Tabela 1.5).

Tabela 1.5. Principais espécies químicas de elementos-traço presentes no meio ambiente, em condições aeróbias.

ÁCIDOS DE LEWIS

Ácidos Duros

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , (Cs^+) , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , (Ba^{2+}) , Al^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{4+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , CO_2 , Al^{3+} , Si^{4+} , CO_2

Ácidos Intermediários

Fe^{2+} , CO_2 , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , (Pb^{2+})

Ácidos Moles

Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+

BASES DE LEWIS

Bases Duras

NH_3 , RNH_2 , H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^-

Bases Intermediárias

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, N_2 , NO_2^- , SO_3^{2-} , Br^- , (Cl^-)

Bases Moles

C_2H_4 , C_6H_6 , R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As , R_2S , RSH , S_2O^{3-} , S^{2-} , I^-

R- unidade molecular orgânica: () indica a tendência a se tornar mole

Fonte: Adaptada de SPOSITO, 1983.

Porém, a separação das classes dos ácidos e bases não é bem clara. Existe uma mudança gradual com o aumento da polaridade dos ácidos de Lewis. Após a formação do complexo metal-ligante, outros ligantes podem competir para desestabilizá-lo e formar novos complexos com o cátion metálico (SPOSITO, 1994).

As bases de Lewis incluem H_2O ; oxi-ânions tais como OH^- , COO^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , e doadores de elétrons inorgânicos, como N, S e P. O princípio do HSAB divide os ácidos e bases de Lewis em duas categorias, respectivamente:

- a) Ácido de Lewis duro: unidade molecular de tamanho relativamente pequeno, elevado estado de oxidação, alta eletronegatividade e baixa polaridade. Apresentam elétrons externos relativamente difíceis de serem excitados a níveis mais elevados de energia;
- b) ácido de Lewis mole: é relativamente grande em tamanho, reduzido estado de oxidação, baixa eletronegatividade e alta polaridade. Apresentam elétrons externos relativamente fáceis de serem excitados a níveis mais elevados de energia;
- c) base de Lewis dura: unidade molecular de elevada eletronegatividade e baixa polaridade. É difícil de oxidar e não apresenta orbitais vazios nos níveis inferiores de energia;
- d) base de Lewis mole: demonstra baixa eletronegatividade, alta polaridade e tendência à oxidação.

Segundo o princípio do HSAB, ácidos duros têm a tendência de formar complexos com bases duras, enquanto ácidos moles têm preferência por bases moles. Esse princípio, embora empírico, pode levar a conclusão que a especiação de elementos-traço irá depender sensivelmente, por exemplo, do conteúdo e do tipo de matéria orgânica presente no adsorvente.

A natureza e a concentração da solução do sistema de adsorção alteram a atividade dos íons. Em geral, as espécies de "íons-livres" são biodisponíveis, e sua determinação reflete o equilíbrio entre as diversas espécies químicas. Os "metais-livres" são as espécies mais tóxicas a biodiversidade em relação às

formas de complexos solúveis (McBRIDE, 1995). Diversas metodologias têm sido desenvolvidas com o objetivo de quantificar a atividade dos "íons-livres" (NORVELL, 1971; GARDINER, 1974; BAKER et al., 1977; FUJI et al., 1983; AMACHER, 1984; FITCH e HEIMKE, 1989; HIRSCH e BONIN, 1990).

1.4.7. Interações de sítios de ligações superficiais

Nos sistemas naturais, os óxidos e hidróxidos de metais provavelmente representam a maior fração de superfícies inorgânicas reativas. Em contato com a fase aquosa, esses óxidos superficiais se coordenam com as moléculas de água, formando sítios hidroxilados (BRUNO, 2000), conforme estar ilustrado na Figura 1.4.

Devido à formação de grupamentos funcionais, com átomos doadores de tipo $-OH$ e $-CO_2$, essas superfícies desenvolvem propriedades ácido-base muito importante para os processos de sorção e floculação (ou coagulação), onde podem efetuar ligações com os íons metálicos e outros ligantes em solução. Os grupos ácidos são considerados sob duas formas: (1) sítios ácidos de Lewis, como, por exemplo, cátions de Fe^{3+} , na extremidade de um cristal, que são capazes de aceitar elétrons das moléculas de adsorvatos; (2) sítios ácidos de Bronsted, como, por exemplo, $Si-OH$, $Fe-OH$, $Al-OH$ ou H_3O^+ que podem doar um próton. Costuma-se representar os grupos superficiais hidroxilados, de óxidos de metais hidratados, como espécies hidrolisáveis – SOH – onde as reações ácido-base são caracterizadas pela perda ou ganho de prótons.

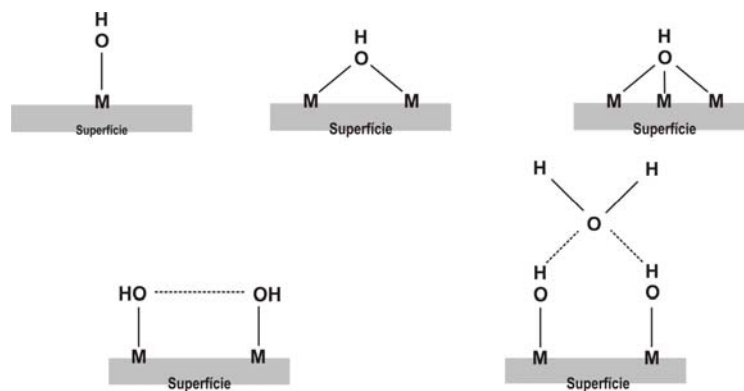
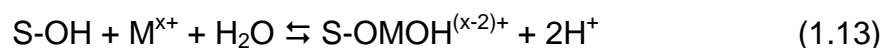
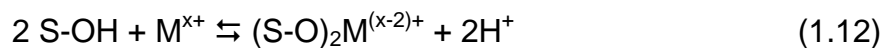
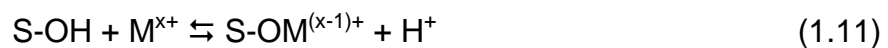


Figura 1.4. Tipos de grupamentos funcionais hidroxilados formados sobre óxidos, na interface sólido/líquido de um sistema aquático.

Fonte: LECKIE, 1988.

Os processos de adsorção tem sido os mais importantes para as interações entre os metais e os sítios de superfícies. As formas de sorção comumente encontradas em estudos ambientais são fisissorção (adsorção não específica ou física), quimissorção (adsorção específica ou química) e a troca iônica. Os conceitos teóricos dos dois primeiros fenômenos já foram abordados anteriormente. O terceiro e último fenômeno ocorre devido à troca iônica pode refletir a permuta de átomos ou moléculas presentes na superfície do adsorvente pelos íons da solução do adsorvato (MOORE, 1999; SCHIEWER e VOLESKY, 1997). Como a troca iônica é o mecanismo predominante da ligação dos átomos com o adsorvente, a teoria clássica de troca iônica está baseada em constantes de equilíbrio e fatores de separação que podem ser aplicados na sorção (VOLESKY, 1989). Portanto, os metais em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura do adsorvente (BRUNO, 2000).

As interações dos íons metálicos com os sítios de ligação das superfícies dos sólidos podem formar complexos, de acordo com as seguintes reações de equilíbrio propostas por LECKIE (1988), SPOSITO (1989) e STUMM (1992):



Como as ligações covalentes nos complexos são dependentes das configurações eletrônicas dos sítios e dos íons complexados, tem-se dois tipos de formações de complexos, os denominados *complexos de camadas internas* e *camadas externas*. Os primeiros são formados por ligações covalentes fortes entre os cátions em baixas concentrações e os íons de oxigênio doadores de elétrons, tornando a adsorção específica, enquanto que o segundo ocorre se o íon de cargas opostas aproximarem dos sítios superficiais a uma distância crítica, implicando em um tipo de adsorção não específica, e pela participação dos cátions solvatados que pode estar presente na camada de difusão da interface sólido/líquido, conforme estar ilustrado na Figura 1.5.

Conseqüentemente, estes tipos de mecanismos de sorção tornam os íons metálicos quimicamente diferentes, devido os complexos de camada interna envolvem ligações covalentes, os complexos de camada externa formam ligações eletrostáticas, onde as espécies solvatadas e sorvidas, comumente são denominadas trocadores de íons (BRUNO, 2000; TOMA, 1985; HUGHES, 1975).

Vários fatores podem influenciar na adsorção dos íons metálicos como o tipo de cátion metálico, a natureza e a concentração do material adsorvente, o pH, a salinidade, o ação catalítica dos microrganismos, o carbono orgânico dissolvido, a alcalinidade, a competição entre cátions, etc (BRUNO, 2000).

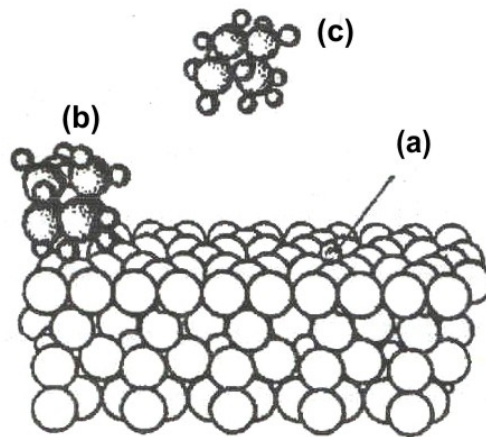


Figura 1.5. Representação de três mecanismos de adsorção de um cátion solvatado pelo adsorvente; em que: a é o complexo de camada interna; b é o complexo de camada externa; c são os íons difusos.

Fonte: SPOSITO, 1989.

1.5. Modelos matemáticos do processo de biossorção

Em geral, o tratamento de efluentes contaminados com metais envolve a aplicação de métodos financeiramente caros e que produzem novos resíduos contaminados. Logo, os estudos de soluções mais baratas e definitivas levaram ao desenvolvimento de pesquisas baseadas na utilização de microrganismos e/ou substrato vegetal na remoção de metais pesados que, geralmente, são denominados “biossorção” (SCHMIDT, 1997; GOMES et al., 1998; BARROS Jr et al., 2001).

O termo biossorção, apesar de idealizar uma novidade da invenção humana, é apenas a aplicação tecnológica de sistemas naturais que ocorrem a milhares de anos, que devido o alto poder poluidor da sociedade moderna, levou a humanidade nos últimos anos a utilizar estes processos em seu benefício. A biossorção pode ser definida como a remoção de íons metálicos por meio da adsorção e/ou complexação por biomassa viva (bactérias, fungos, leveduras, etc.) ou material orgânico morto (casca, lodo de esgoto, folhas, resíduos vegetais). O conceito de biossorção foi usado pela primeira vez por RUCHOFT (1949) apud VOLESKY (1989) que obteve a remoção de ^{259}Pu da água usando lodo ativado como adsorvente. Ele observou um percentual de remoção em torno de 60% usando um sistema experimental de um estágio de tratamento, onde o processo de descontaminação ocorreu devido à propagação de uma população microbiana presente no lodo sobre a área superficial, seguido pela adsorção do plutônio.

A biossorção recorre a processos de remoção de metais por intermédio de massa microbiana viva ou dos resíduos vegetais. A assimilação do metal pode ocorrer pelos mecanismos de fisissorção, quimissorção e de troca iônica (VALDMAN e LEITE, 2000; VOLESKY, 1989).

O processo de biossorção envolve uma fase sólida e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma espécie dissolvida que é o adsorvato (íons metálicos). Este processo é contínuo, até que ocorra o equilíbrio entre a concentração do adsorvato dissolvido em solução e a concentração do adsorvato presente sobre biossorvente² (concentração de equilíbrio ou final, C_f) promovida pela saturação do adsorvato sobre biossorvente. A relação entre o biossorvente e o adsorvato determina a distribuição entre a fase sólida e a líquida do metal. A qualidade do material do biossorvente é classificada pela capacidade de atração e retenção do adsorvato (KRATOCHVIL E VOLESKY, 1998). A determinação da capacidade de biossorção (q) do metal pela superfície sólida está baseada no balanço do material do sistema, ou seja, todo o adsorvato removido da solução deve estar presente no biossorvente. A capacidade de biossorção pode ser expressa em diferentes unidades, dependendo do sistema, por exemplo, miligramas do metal sorvido por grama do material (seco) do biossorvente (quando se baseia

² Biossorvente – é um adsorvente de origem biológica

em cálculos de balanço de massa), ou mmol g^{-1} ou meq g^{-1} quando considera-se a cinética ou estequiometria da reação entre a superfície e o adsorvato (VOLESKY, 1989).

A determinação do melhor desempenho da bioissorção de um íon metálico em relação as dois bioissorventes, geralmente, está baseada no estudo da curva isotérmica de bioissorção (Figura 1.6), e no monitoramento de parâmetros que influenciam este processo, tais como pH, temperatura, força iônica. Curvas isotérmicas podem ser construídas pela relação entre a capacidade de bioissorção (q) e concentração final em equilíbrio do adsorvato (C_f), que permanece em solução (MOORE, 1999; SAWYER et al., 1994).

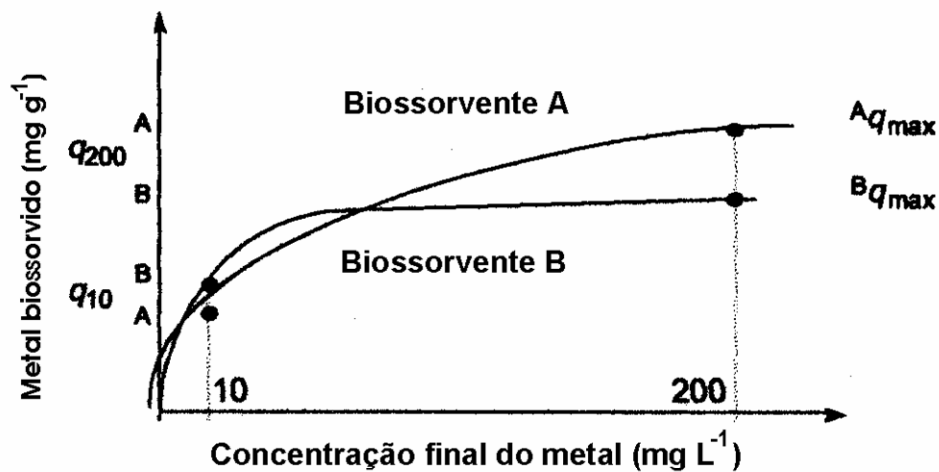


Figura 1.6. Exemplo de curva isotérmica em relação do metal bioissorvido em função da concentração final do metal para dois tipos de bioissorvente.

Fonte: Adaptado de KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998.

O modelamento matemático que descreve o processo de bioissorção dos íons metálicos é feito tradicionalmente pelas equações propostas por Langmuir (Equação 1.14) e Freundlich (Equação 1.15):

$$q = q_{\max} \frac{bC_f}{1 + bC_f} \quad (1.14)$$

$$q = k_f C_f^{1/n_f} \quad (1.15)$$

em que: q é a capacidade de bioadsorção do adsorvato pelo bioadsorvente (mg do M^{x+} .g⁻¹ de biomassa); q_{\max} é a capacidade máxima de bioadsorção do adsorvato pelo bioadsorvente (mg do M^{x+} .g⁻¹ de biomassa); b é a constante de energia livre de bioadsorção; C_f é a concentração final do adsorvato em solução (mg M^{x+} . L⁻¹); k_f e n_f são constantes de Freundlich, obtidas para cada adsorvato e para cada temperatura.

O modelo de adsorção proposto por Langmuir, também conhecido como isoterma de Langmuir, considera o fenômeno de adsorção numa superfície homogênea com um número fixo para os sítios de adsorção disponíveis na superfície, com a formação de uma camada superficial monomolecular, e que as moléculas adsorvidas não sofrem interação com o meio e nem entre si (ORTIZ, 2000). O processo de adsorção é considerado em equilíbrio quando por maior que seja o tempo de contato entre o material adsorvedor e a espécie química a ser adsorvida não apresente variação na concentração das espécies em solução (BREY, 1978).

O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração de material na solução em um modelo de características empíricas. Este modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial dos mecanismos de ligação da adsorção a partir da monocamada adsorvida. Os modelos de Langmuir e de Freundlich tem se ajustado a muitos casos de adsorção, sendo, no entanto, frequentemente observado o desenvolvimento de um modelo geral de adsorção, que engloba os dois modelos propostos (ORTIZ, 2000).

Devido à incorporação e interpretação de duas constantes: q_{\max} que corresponde à capacidade máxima de bioadsorção (patamar de completa saturação da curva isotérmica); e o coeficiente b que está relacionado com a afinidade entre o bioadsorvente e o adsorvato. Quando existem valores baixos de b a curva apresenta um acentuado íngreme indicando uma alta afinidade entre o adsorvato e o bioadsorvente. Assim, para que um material seja considerado um bom bioadsorvente, o pesquisador deve procurar um valor de q_{\max} alto e um acentuado íngreme inicial da curva isotérmica de bioadsorção (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

Em condições experimentais é relativamente simples obter dados da bioissorção de equilíbrio para um único adsorvato, onde uma pequena quantidade do bioissorvente pode ser testada com diferentes concentrações de soluções de um determinado íon metálico (adsorvato). Entretanto, os parâmetros operacionais do sistema de bioissorção, particularmente o pH, devem ser monitorados cuidadosamente, a não ser que já tenha disponível um modelo de bioissorção para compensar a variação protônica no sistema em estudo (VOLESKY, 1989). Caso contrário, o monitoramento do pH deve ser feito durante todo o período de contato entre a superfície e os íons metálicos até que a capacidade máxima de bioissorção (q_{\max}) seja atingida, sendo que este estado pode levar algumas horas ou dias, dependendo do tamanho das partículas do adsorvente e do tempo que levou para alcançar o equilíbrio de bioissorção. Este equilíbrio pode ser estabelecido pelo tempo necessário para a concentração residual do adsorvato torne-se constante na solução (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

Quando o equilíbrio da bioissorção é estabelecido, o adsorvato imobilizado no adsorvente estará em equilíbrio com a concentração do adsorvato que permanece em solução. Assim, a concentração inicial do adsorvato pode ter uma pequena relevância nos testes de equilíbrio, podendo ser apenas usada para identificar a amplitude da concentração final do adsorvato, que também depende da biomassa do adsorvente do sistema (BARROS Jr et al., 2002; VOLESKY, 1989). Estes valores subsequenteemente podem ser usados para calcular a capacidade de bioissorção em equilíbrio do adsorvato (Equação 1.16) num sistema com volume conhecido da solução:

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (1.16)$$

em que: q é a capacidade de bioissorção do adsorvato pelo bioissorvente (mg do $M^{x+} \cdot g^{-1}$ de biomassa); C_i é a concentração inicial do adsorvato (mg $M^{x+} \cdot L^{-1}$); C_f é a concentração final do adsorvato (mg $M^{x+} \cdot L^{-1}$); V é o volume da solução (L); m é a massa do bioissorvente (g).

A eficiência de remoção do adsorvente é calculada pela percentagem de remoção do adsorvato em solução (Equação 1.17). Podendo ser usada para orientação grosseira, mais adequada para a análise de materiais adsorventes:

$$E = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \quad (1.17)$$

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

Um outro parâmetro usado foi o valor do grau de desenvolvimento do processo de biossorção (β) calculado a partir dos valores obtidos de q_{\max} e b pela Equação (1.18). O valor de β corresponde à avaliação do desempenho de um sistema de biossorção entre um adsorvato-biossorvente em termos quantitativos e qualitativos segundo a Tabela 1.6 apresentada por PETRONI (1999):

$$\beta = \left[\frac{1}{1 + bC_i} \right] \quad (1.18)$$

em que: β é a grau de desenvolvimento do processo de biossorção (adimensional); b é a Constante do modelo de Langmuir; C_i é a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}).

Tabela 1.6. Limites de valores de β para o comportamento de processos de sorção.

β	Processo de sorção
> 1	Não favorável
$= 1$	Linear
$0 < \beta < 1$	Favorável
$= 0$	Irreversível

Fonte: PETRONI (1999)

O valor calculado de q_{\max} pode ser utilizado também na determinação do grau de cobertura (θ) do material biossorvente submetido à biossorção de um adsorvato. O grau de cobertura pode ser calculado para cada íon metálico a partir da Equação (1.19) (ORTIZ, 2000):

$$\theta = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (1.19)$$

em que: θ é o grau de cobertura da superfície do biossorvente; b é a constante do modelo de Langmuir; C_e é a concentração nas condições de equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1}).

1.6. Perspectivas do processo de biossorção

Embora muitos materiais biológicos adsorvam e/ou complexem os metais pesados, estes materiais devem ter capacidade e seletividade para que o processo de biossorção seja viável (KRATOCHVIL E VOLESKY, 1998). O primeiro desafio enfrentado pelas pesquisas de biossorção foi a de selecionar os biossorventes mais adequados em uma grande variedade de biomassas, e de fácil aquisição e baixo custo de obtenção. Entretanto, esta tarefa ainda não está completa, haja vista uma grande variedade de biossorventes já terem sido testados quanto à sua capacidade de biossorção de metais em diferentes condições (VOLESKY e HOLAN, 1995).

Na Tabela 1.7 estão apresentados alguns exemplos de materiais adsorventes e suas respectivas capacidades de biossorção dos metais. Notadamente os resultados de diferentes pesquisadores tendem a unificar os dados da capacidade de biossorção, mesmo usando diferentes metodologias de pesquisas (KRATOCHVIL e VOLESKY, 1998).

No início da década de 1990, intensificou-se o patenteamento e comercialização de vários processos de biossorção, principalmente, para efluentes industriais. Entretanto, este desenvolvimento não reflete a questão da falta de compreensão real do mecanismo de biossorção do metal pelo setor científico, apresentando assim limitações na aplicação da biossorção. Conseqüentemente, o delineamento de experimentos que envolvem testes laboratoriais permanece inteiramente intuitivo por parte dos pesquisadores

(VOLESKY, 1989). Apesar da aplicação e pesquisas de microrganismos vivos como bioissorventes estarem bastante avançadas nesta questão, o desafio maior reside na identificação e na concepção do mecanismo de bioissorção de metais por resíduos vegetais orgânicos. Vários mecanismos possíveis para a bioissorção de metais já foram investigados e sistematicamente catalogados quanto à interação entre os metais e os bioissorventes, particularmente para os fungos e algas (FOUREST et al., 1996).

Tabela 1.7. Materiais adsorventes e suas respectivas capacidades de bioissorção de metais.

Tipo de Biomassa	Capacidade de bioissorção (meq.g ⁻¹) ^a
<i>Ascophyllum sp.</i>	2,0 – 2,5
<i>Eclonia radiata</i>	1,8 – 2,4
<i>Rhizopus arrhizus</i>	1,1
Sargassum sp.	2,0 – 2,3
Resina comercial	0,35 – 5,0
Musgo de Turfa	4,5 – 5,0

^a meq g⁻¹ (milieq por grama de biomassa) é a unidade correta para cardo do íon ou valência do sítio ativo.

Fonte: KRATOCHVIL e VOLESKY (1998)

Na área de tratamento de efluentes líquidos existe um grande potencial para exploração da bioissorção, com a utilização de resíduos sólidos oriundos de processos industriais e tratamento de esgoto, para a remoção de metais contaminantes do meio ambiente. A utilização da bioissorção apresenta a vantagem potencial da regeneração da biomassa, possibilitando a reutilização no processo de bioissorção, após a recuperação do metal captado, que também pode ser reciclado pelo setor industrial (PINTO et al., 2001).

1.7. Análise cinética da decomposição térmica das amostras

O estudo da cinética de decomposição térmica dos sólidos é um processo bastante complexo, devido os inúmeros parâmetros envolvidos num sistema em estudo, não há, portanto, uma única equação que descreva todos os casos. Em função disso, existem dois métodos de estudo teórico dos dados

da decomposição térmica. O primeiro, denominado de decomposição térmica isotérmica baseia-se na variação de massa da amostra em função do tempo a temperatura constante. O segundo método, a decomposição térmica não-isotérmica ou dinâmica baseia-se na perda contínua de massa à medida que a temperatura aumenta a uma razão constante ou linear, sendo o mais utilizado pelos pesquisadores (SILVA, 2000).

O modelo cinético utilizado no estudo termodinâmico das amostras deste trabalho está baseado na decomposição térmica não-isotérmica, devido algumas vantagens, tais como: determinar a temperatura inicial de uma reação (T_0) de forma mais precisa em relação a outros métodos; o erro zero é ausente; só há a necessidade de uma única amostra para realizar o estudo na faixa de temperatura desejada (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002; SILVA, 2000; LOPES, 2005).

1.7.1. Fração decomposta

A velocidade da reação é definida em função da fração decomposta, α , que nas medidas termogravimétricas corresponde à relação da perda de massa no tempo t , ou temperatura, T , e a perda de massa total para um dado estágio da reação (Equação 1.20):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1.20)$$

em que: m_0 é a massa inicial da amostra; m_∞ é a massa da amostra no final do estágio em estudo; m_t é a massa da amostra no tempo, t , ou temperatura, T .

1.7.2. Determinação do mecanismo de reação

A determinação dos mecanismos de reação dos bio-sólidos foi realizada através de regressão linear por mínimos quadrados utilizando um programa de mecanismos de decomposição térmica de sólidos desenvolvido na Linguagem Visual Basic. Os dados da conversão (α) versus a temperatura (T) foram obtidos de curvas termogravimétricas não-isotérmicas, e ajustadas com

referência aos diferentes modelos de reações heterogêneas no estado sólido apresentados na Tabela 1.8. Nos cálculos foi utilizada a Equação (1.21) proposta por Coats-Redfern, em virtude da sua ampla utilização. Esta equação é obtida a partir da Equação de Arrhenius (Equação 1.22):

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\phi \cdot E} - \frac{E}{RT} \quad (1.21)$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.22)$$

Utilizando-se a Equação (1.22) encontram-se os valores dos parâmetros cinéticos: A é o fator pré-exponencial; E é a energia de ativação; R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

1.7.3. Determinação dos parâmetros cinéticos

A base de cálculo dos dados cinéticos de uma curva termogravimétrica é fundamentada na Equação (1.23):

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1.23)$$

em que: $\frac{d(\alpha)}{dt}$ é a velocidade da reação; $f(\alpha)$ é a função da fração decomposta; $k(T)$ é a constante de velocidade específica em função da temperatura.

A dependência de k em relação à temperatura é expressa pela equação de Arrhenius (Equação 1.22):

Substituindo o valor de k na Equação (1.23), incluindo a razão de aquecimento $\phi = dT/dt$ e integrando obtemos a Equação (1.24):

$$\frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = \frac{A}{\phi} e^{-\frac{E}{RT}} dT \Rightarrow \int_{\alpha=0}^{\alpha=1} \frac{d(\alpha)}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\phi} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (1.24)$$

Tabela 1.8. Equações cinéticas para a decomposição térmica de sólidos.

Símbolo	Mecanismo	$g(\alpha)$
1. Curvas α versus t aceleratórias		
Pn	Lei da potência → crescimento uni, bi, ou tridimensional á velocidade constante, sem superposição de núcleos	$\alpha^{1/n}$
E1	Lei exponencial	$\ln \alpha$
2. Curvas α versus t sigmoidais		
Am	Avrami-Erofeyev → nucleação caótica seguido do crescimento nuclear à velocidade constante, sem superposição de núcleos (n = 2, 3, 4)	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n}$
An	Prout-Tompkins → nucleação em cadeias ramificadas independentes do tempo	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + C$
Ax	Prout-Tompkins modificado → nucleação em cadeias ramificadas com superposição de núcleos e velocidade de ramificação inversamente proporcional a t	$\ln[\alpha/(1-\alpha)] + C$
3. Curvas α versus t desaceleratórias		
3.1 – Baseadas nos modelos geométricos:		
R1	Ordem 0 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear unidimensional, simetria plana	$1 - (1 - \alpha)$
R2	Ordem 1/2 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear bidimensional, simetria cilíndrica	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
R3	Ordem 2/3 → reação na fase limítrofe, crescimento nuclear tridimensional, simetria esférica	$1 - (1 - \alpha)^{2/3}$
3.2 – Baseadas nos mecanismos de difusão:		
D1	Difusão unidimensional → simetria plana, lei parabólica	α^2
D2	Difusão bidimensional → simetria cilíndrica	$1 - (1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3	Difusão tridimensional → simetria esférica, equação de Jander	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
D4	Difusão tridimensional → simetria esférica, equação de Gistling-Brounshtein	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
3.3 – Baseadas na “ordem de reação”:		
F1	1ª Ordem → nucleação caótica, único núcleo por partícula – Lei de decaimento unimolecular (Mampel)	$-\ln(1 - \alpha)$
F2	2ª Ordem	$1 / (1 - \alpha)$
F3	3ª Ordem	$[1 / (1 - \alpha)]^2$

Fonte: Adaptado de DOLLIMORE (1992)

O primeiro termo da Equação (1.24) pode ser resolvido por vários métodos e a solução final é exata e dependente da função $f(\alpha)$, entretanto, o segundo termo da Equação (1.24), é uma integral exponencial que não apresenta solução exata, necessitando do uso de ferramentas matemáticas diferenciais, integrais e de aproximações para o cálculo dos parâmetros cinéticos (HATAKEYAMA e QUINN, 1994; MOTHÉ e AZEVEDO, 2002; SILVA, 2005).

A Equação (1.24) é freqüentemente escrita da seguinte forma:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{R\phi} p(x) \quad (1.25)$$

em que $p(x)$ representa a integral conhecida como integral de temperatura,

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \left(\frac{E}{R}\right) \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) p(x) \quad (1.26)$$

O tratamento matemático das equações não-isotérmicas é realizado de acordo com os três métodos propostos na literatura (WENDLAND, 1986): Diferencial; Aproximação e Integral. Neste trabalho foi utilizado o método integral (CR e MD) e de aproximação (HM e VK) para determinação dos parâmetros cinéticos a partir da Equação (1.24).

Os métodos integrais se originam nas diferentes aproximações propostas para resolver a integral $p(x)$ representada na Eq (1.26). Dentre estes métodos, o mais extensamente aplicado é o de COATS e REDFERN (1964). O método é aplicado para dados de curvas não-isotérmicas (TG/DTG) utilizando as equações (1.27) e (1.28):

$$\log \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \frac{AR}{\phi} - \frac{E}{2,303(RT)} \quad \text{para } n = 1 \quad (1.27)$$

$$\log \left[-\frac{\ln(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \log \frac{AR}{\phi} - \frac{E}{2,303(RT)} \quad \text{para } n \neq 1 \quad (1.28)$$

Capítulo 2.0

2.0 - Objetivos

2.1. Objetivo geral

Estudar a formação de complexos no processo de bioadsorção de metais pesados por dois tipos de resíduos sólidos orgânicos em reatores de coluna vertical, com objetivo de verificar a formação de compostos químicos sobre a superfície dos adsorventes durante o processo de sorção dos metais.

2.2. Objetivos específicos

- ✓ Montar e monitorar duas séries de reatores carregados com dois tipos de bioresíduos (lodo de esgoto sanitário e resíduo vegetal orgânico), utilizando soluções padronizadas de cinco metais pesados (Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Ni^{2+});
- ✓ caracterizar os resíduos antes e após o processo de bioadsorção, usando as técnicas de análise elementar, fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX), espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia na região do infravermelho e UV-visível, determinação de grupos funcionais (acidez total, carboxílica e fenólica), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA);

- ✓ estudar os aspectos qualitativos e quantitativos do processo de bioissorção estabelecidos entre determinados metais pesados e os bioossólidos;
- ✓ investigar a capacidade de bioissorção dos metais pelos resíduos e na determinação dos parâmetros cinéticos com a utilização dos modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich;
- ✓ determinar os parâmetros termodinâmicos de ativação e cinéticos advindos da formação de complexos sobre a superfície dos bioossólidos durante o processo de bioissorção.

Capítulo 3.0

3.0 – Metodologia Experimental

Neste capítulo apresentam-se os procedimentos experimentais usados na preparação de um sistema de biossorção de metais, utilizando-se de dois tipos de biossólidos (lodo de esgoto sanitário e resíduo sólido orgânico) como adsorventes em duas series de reatores, que foram alimentados com cinco diferentes metais (Co^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Ni^{2+}). São descritos também os procedimentos utilizados na preparação dos biossólidos, monitoramento do sistema experimental, além da descrição das técnicas analíticas utilizadas na caracterização e dos métodos empregados para a determinação dos parâmetros termodinâmicos de ativação das amostras.

3.1. Sistema experimental

O sistema experimental para realização deste trabalho foi instalado e monitorado no Laboratório de Saneamento Ambiental do Departamento de Química da Universidade Estadual da Paraíba localizado nas dependências da Estação Experimental de Tratamento Biológico de Esgoto Sanitário (EXTRABES) na cidade de Campina Grande, PB ($7^{\circ}13'11''\text{S}$; $35^{\circ}52'31''\text{O}$, 550m acima do mar).

O sistema experimental consistia em doze reatores de fluxo ascendente contínuo com leito fixo e de seção circular, construídos com tubos de PVC com diâmetro interno de 0,1 m e altura média de 0,45 m (Figura 3.1), o volume médio dos reatores foi de 3,5 L. O sistema experimental foi instalado sobre um suporte de madeira, que incluía uma base para fixação dos reatores a 0,1 m do solo, outro suporte de madeira foi instalado a 2,0 m de altura do solo, para a fixação dos recipientes de PVC usados na alimentação do sistema com soluções padrões dos metais pesados.

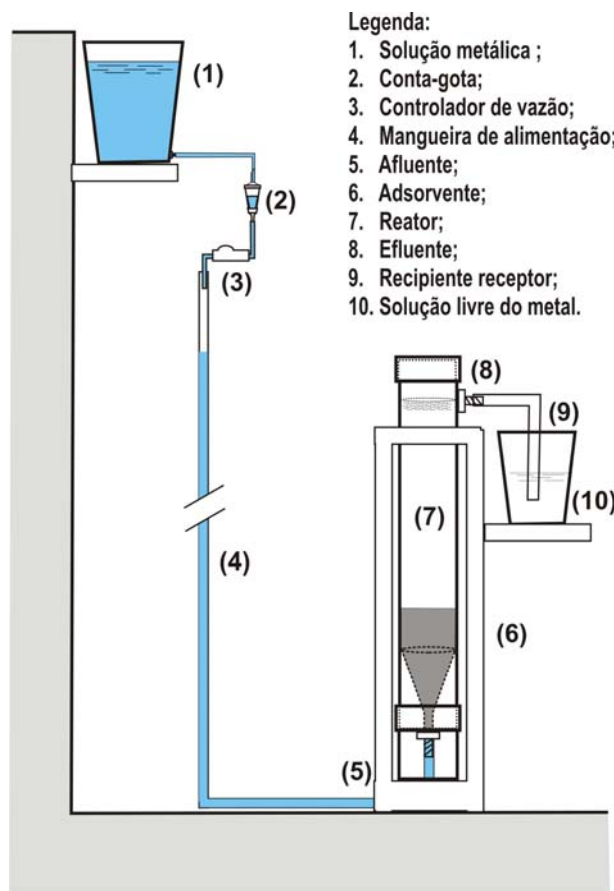


Figura 3.1. Esquema representativo do sistema experimental.

Fonte: BARROS et al., 2005b.

A vazão afluente do reator foi controlada por dispositivo médico-hospitalar usado na aplicação endovenosa de soro fisiológico (kits equipo soro). Para a interligação entre os recipientes das soluções metálicas, reatores e frascos de coleta dos efluentes utilizou-se das mangueiras de polietileno com 12 mm de diâmetro e conexões em PVC. A alimentação dos reatores com soluções metálicas ocorreu pela seção inferior dos reatores e a saída do efluente do reator pela parte superior lateral, obtendo assim um fluxo ascendente das soluções. Na parte interna de cada reator para o direcionamento do fluxo das soluções metálicas sobre todo o biossólido utilizou-se de um cone invertido de PVC, que na extremidade menor continha uma tela de poliéster com malha de 0,062 mm, com a função de evitar a saída dos biossólidos pela parte inferior dos reatores. Os efluentes dos reatores foram coletados em recipientes de PVC com capacidade de um 1,0 L.

3.2. Preparação dos biossólidos

O lodo de esgoto sanitário (LES) usado na bioissorção dos metais foi originário de um reator anaeróbio de batelada compartimentado (RABC). O LES foi acondicionado em uma caixa retangular de fibra de vidro para promover secagem ao ar, na sombra e a temperatura ambiente por 10 dias, com o procedimento de revolver diariamente o LES, para remoção uniforme de toda umidade presente no biossólido. Após este procedimento, o lodo foi triturado e peneirado numa peneira de malha de 2,0 mm e acondicionado em recipientes de polietileno.

O resíduo sólido orgânico (RSO) era constituído de amostras de resíduos vegetais (cascas e folhas de verduras) coletados na central de abastecimento da cidade Campina Grande da Empresa Paraibana de Serviços Agrícolas (EMPASA). Estes resíduos passaram por um procedimento de trituração grosseira e secagem ao ar nas mesmas condições do LES, com um tempo de secagem de 15 dias. Após este tempo o RSO foi triturado finamente e passado em peneira de malha de 2,0 mm e acondicionado em recipientes de polietileno.

3.3. Reagentes utilizados no processo de bioissorção dos metais

Os reagentes utilizados na preparação das soluções padrões dos metais usados no processo de bioissorção estão listados a abaixo, assim como seu grau de pureza e procedência:

- ❖ Cloreto de cromo (III) hexahidratado P. A. (97,0% - Vetec);
- ❖ Cloreto de níquel (II) hexahidratado P. A. (97,0% - Vetec);
- ❖ Nitrato de cádmio (II) tetrahidratado P. A. (99,0% - Vetec);
- ❖ Sulfato de cobalto (II) heptahidratado P. A. (97,0% - Vetec);
- ❖ Sulfato de cúprico (II) pentahidratado P. A. (98,0% - Vetec);
- ❖ Acetato de cálcio monohidratado P. A. (97,0% - Vetec);
- ❖ Hidróxido de sódio P. A. (97,0% - Vetec);
- ❖ Ácido sulfúrico P. A. (95,0-99,0% - Vetec);
- ❖ Ácido clorídrico P. A. (35,6-38,0% - Vetec);

- ❖ Ácido nítrico P. A. (65,0% - Vetec);
- ❖ EDTA P. A. (Merck);
- ❖ Alaranjado de xilenol P. A. (Merck);
- ❖ Murexida P. A. (Merck);
- ❖ Solução Tampão (NH₄Cl/NH₄OH) pH 10 (Cinética);
- ❖ Hexamina P.A. (Merck)

3.4. Monitoração do sistema experimental

O sistema experimental apresentado na Figura 3.1 foi monitorado durante 90 dias. Dos doze reatores seis foram carregados com LES e os outros seis com RSO, cada reator continha uma massa média de 100,00±0,50g. Para cada um dos cinco metais (Cr³⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ e Co²⁺) foram condicionados dois reatores, onde um continha LES e o outro reator estava carregado com RSO, perfazendo um total de dez reatores. Os dois reatores restantes foram reservados como prova em branco do sistema experimental, utilizando a água deionizada como solução de alimentação.

A concentração das soluções metálicas usadas na alimentação dos reatores foi de 50,00±1,00 mg M^{X+}.L⁻¹. A vazão média diária de alimentação adotada para o sistema experimental foi de 0,50±0,05 L.dia⁻¹, o volume médio total fornecido foi de 45,00±0,09 L para cada reator durante o todo período de operação do sistema experimental. As coletas das amostras dos afluentes e efluentes foram realizadas de três em três dias, as quais eram filtradas e preservadas em ácido sulfúrico P. A. (H₂SO₄), para a posterior análise da concentração dos metais pela técnica de espectroscopia de absorção atômica.

3.5. Pré-tratamento das amostras para análise

Após o período de operação do sistema experimental, os reatores foram descarregados e os bioossólidos foram submetidos à secagem ao ar e temperatura ambiente (≈ 28 °C), seguida por uma trituração em um gral de porcelana e peneiramento das amostras em uma peneira de malha de 0,06 mm. Todas as amostras foram acondicionadas separadamente em recipientes

de polietileno e devidamente etiquetadas. Em seguida, procede-se a caracterização das amostras pelas técnicas: análise térmica, espectroscópica e química (Figura 3.2).

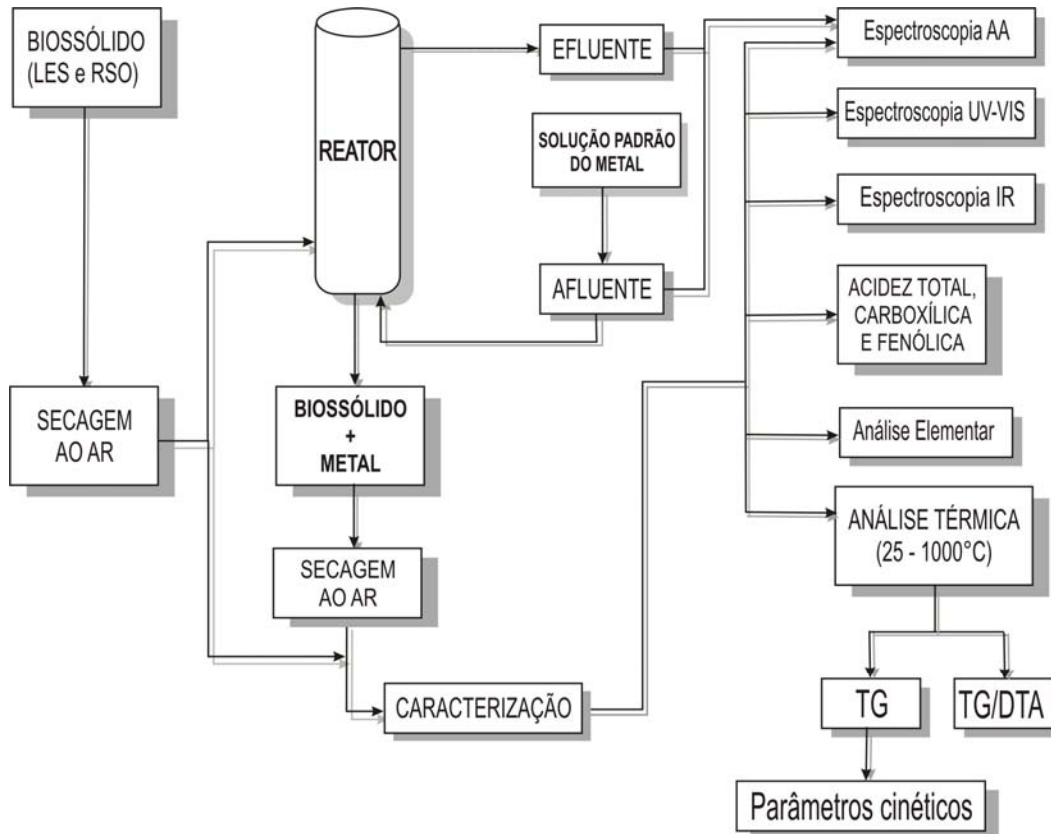


Figura 3.2. Fluxograma do procedimento experimental e de análise dos LES e RSO submetidos ao processo de bioissorção.

3.6. Técnicas de caracterização

3.6.1. Análise elementar

Os resultados da análise elementar dos teores carbono, hidrogênio e nitrogênio foram computados diretamente em percentagem de peso, e transformados mediante cálculos em % M.O. (descontando o teor de umidade e de cinzas das amostras). Através da termogravimetria foi possível determinar o teor de umidade e o teor de cinzas das amostras (Tabela 4.7 e 4.8). As análises foram realizadas em um analisador elementar, marca THERMOQUEST CE Instruments, modelo EA 1110 CHNS-O, instalado no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

3.6.2. Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

A análise de fluorescência de raios X foi realizada objetivando determinar os constituintes inorgânicos das amostras LES, LM, RSO e RM (OHLWEILER, 1981). As análises foram realizadas num aparelho SHIMADZU modelo EDX-800 instalado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em atmosfera de ar com collimator 10 mm e um detector de Ti-U com faixa de 0 a 40 KeV com tempo de exposição de 100s das amostras.

3.6.3. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível

Os espectros de absorção molecular ou eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Visível) foram utilizados para determinar a variação das transições eletrônicas das espécies iônicas e moleculares presentes nas amostras, geralmente, ocorrem em virtude da sobreposição de variações da energia vibracional e/ou rotacional (MOORE, 1999; MENDHAN et al., 2000; OHLWEILER, 1981).

As análises das amostras para obtenção dos espectros de absorção na região do UV-visível foram realizadas num espectrofotômetro VARIAN, modelo Cary 50 Bio, na região compreendida entre 190 a 800 nm, do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Campina Grande.

3.6.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada na identificação dos grupos funcionais presentes nos bio-sólidos (GUIMARÃES, 1997; MENDHAN et al., 2000) e no estudo das variações associadas com as reações desses grupos funcionais com íons metálicos usados nesta pesquisa.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras foram obtidos em pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo. O equipamento utilizado para obtenção dos espectros na região infravermelho foi um espectrofotômetro BOMEM com transformada de Fourier Bruker, modelo MB-

100M, em duas regiões vibracionais: alta frequência de absorção (4000 a 400 cm^{-1}) e de baixa frequência (400 a 200 cm^{-1}), instalado no LTF/CT/UFPB.

3.6.5. Determinação de grupos ácidos

A determinação correta da acidez das amostras de biossólidos é de suma importância, visto que sua acidez está diretamente relacionada com sua reatividade. Esses grupos são responsáveis pelas reações de quelação dos metais, reações de troca de cátions, formação de sais e de complexos com constituintes inorgânicos (GUIMARÃES, 1997; PRADO et al., 1999).

O método mais utilizado na determinação de acidez de substâncias húmicas foi desenvolvido por SCHNITZER e GUPTA (1965) *apud* PRADO et al. (1999). Por este método pode-se observar duas reações distintas. Uma para a determinação da acidez carboxílica e a outra para acidez total. Acidez fenólica é obtida pela diferença entre acidez total e a carboxílica.

3.6.5.1. Acidez total (AT)

A concentração da acidez total (AT) foi determinada nas amostras de LES, LM (LES + Metal), RSO, RM (RSO + Metal) pelo método da titrimetria potenciométrica (APHA et al., 1998), usando-se como solução titulante uma solução padrão de NaOH 0,0936 mol.L^{-1} até atingir pH 8,3.

O cálculo das concentrações de acidez total nas amostras foi obtido através da Equação (3.1):

$$AT(\text{mmol H}^+ \text{ g}^{-1} \text{ de M.O.}) = \frac{(V_{Br} - V_A) \cdot M_{Base} \cdot 10^3}{m} \quad (3.1)$$

em que: V_{Br} é o volume de NaOH gasto com a prova em branco (mL); V_A é o volume de NaOH gasto com a amostra (mL); M_{Base} é a concentração da base titulante (mol.L^{-1}); m é o peso da amostra (mg).

3.6.5.2. Acidez carboxílica (ϕ -COOH)

As concentrações da acidez carboxílica (ϕ -COOH) das amostras LES, LM, RSO e RM foram determinadas pelo método da titrimetria potenciométrica do acetato de cálcio (PRADO et al., 1999) usando como solução titulante NaOH 0,0936 mol.L⁻¹ até atingir pH 9,8.

O cálculo das concentrações da acidez carboxílica foi efetuado através da Equação (3.2):

$$\phi - COOH \left(mmol H^+ g^{-1} \text{ de M.O.} \right) = \frac{(V_A - V_{Br}) \cdot M_{Base} \cdot 10^3}{m} \quad (3.2)$$

em que: V_A é o volume de NaOH gasto com a amostra (mL); V_{Br} é o volume de NaOH gasto com o branco (mL); M_{Base} é a concentração da base titulante (mol.L⁻¹); m é a massa da amostra (mg).

3.6.5.3. Acidez fenólica (ϕ -OH)

A quantidade de grupos OH fenólicos foi calculado pela diferença entre a acidez total (ϕ -OH + COOH) e de grupos carboxílicos (COOH) (GUIMARÃES, 1997).

O cálculo das concentrações foi efetuado através da Equação (3.3):

$$\phi - OH (mmol H^+ g^{-1} \text{ de M.O.}) = AT - (\phi - COOH) \quad (3.3)$$

em que: ϕ -OH é a acidez fenólica; AT é a acidez total; ϕ -COOH é a acidez carboxílica.

3.6.6. Análise térmica

A análise térmica foi utilizada para determinar as variações nas características físico-químicas nos bioossólidos antes e após o processo de biossorção dos metais. Estas variações podem ser associadas com as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo, fornecendo informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (evolução

de calor) ou mudanças na estabilidade térmica (SOUZA et al., 2004; MOTHÉ e AZEVEDO, 2002; HATAKEYAMA e QUINN, 1997).

O estudo térmico das amostras foi obtido pela análise das curvas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) registradas simultaneamente em um analisador térmico TA Instruments, modelo SDT-2960, em atmosfera de ar sintético com fluxo de 110 mL min^{-1} , cuja razão de aquecimento foi de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, no intervalo de temperatura entre ambiente – $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando cadinho de alumina para acondicionamento das amostras. A massa média das amostras foi de $10,00 \pm 0,50 \text{ mg}$.

Para determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos de ativação através da decomposição térmica das amostras utilizou-se curvas termogravimétricas não-isotérmicas que foram obtidas em uma termobalança SHIMADZU, modelo TGA-50, em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 30 mL min^{-1} , numa faixa de temperatura entre ambiente – $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, com razões de aquecimento de $5, 10$ e $15 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, utilizando cadinho de alumina para o acondicionamento das amostras, a massa média das amostras foi de $10,00 \pm 0,50 \text{ mg}$. As duas termobalanças utilizadas estavam instaladas no Laboratório de Termoquímica, Materiais e Combustíveis do DQ/CCEN/UFPB.

3.6.7. Espectroscopia de absorção atômica (AA)

As concentrações dos metais (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+}) nas amostras do afluente, efluente e no substrato dos reatores foram obtidas por espectrometria de absorção atômica (HARRIS, 2001; MENDHAN et al., 2000). As análises foram registradas em um espectrofotômetro VARIAN modelo GBC-808 com corretor de Deutério, instalado no Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba.

3.7. Sorção dos cátions

A constante de capacidade de biossorção (q), a eficiência de remoção (E), o grau de desenvolvimento do processo de biossorção (β) e o grau de cobertura (θ) e os parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich das

amostras de biossólidos antes e após o processo de biossorção dos metais pesados foram calculados utilizando as equações apresentadas na seção 1.5 deste trabalho.

3.8. Balanço de massa

Para avaliar o comportamento a fração acumulada, afluyente e efluente quanto à massa de metais fornecidos aos reatores durante o período de operação foi realizado um balanço de massa do sistema experimental usando a Equação (3.5):

$$M_{Acum} = M_{Afl} - M_{Efl} \quad (3.5)$$

Em que: M_{Acum} é a massa acumulada do metal no reator (mg d^{-1}); M_{Afl} é a massa afluyente do metal no reator (mg d^{-1}); M_{Efl} é a massa efluente do metal no reator (mg d^{-1}).

3.9. Parâmetros cinéticos de decomposição térmica

Os parâmetros cinéticos de decomposição térmica das amostras de biossólidos foram calculados a partir de programas computacionais desenvolvidos por NUNES (1995), os quais se baseiam nas equações apresentadas na seção 1.7 deste trabalho.

3.10. Parâmetros termodinâmicos de ativação

Os parâmetros termodinâmicos (entalpia de ativação - $\Delta H^\#$, entropia de ativação - $\Delta S^\#$ e energia livre de ativação - $\Delta G^\#$), das amostras foram determinados a partir dos dados cinéticos obtidos pelo método de Coats-Redfern para as curvas termogravimétricas não-isotérmicas obtidas a razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se as Equações 3.19, 3.20 e 3.21, relacionadas abaixo (KURUP et al., 2000; STRASKO et al., 2000; SILVA et al., 2004):

$$\Delta H^\# = E_a - RT_p \quad (3.19)$$

$$\Delta S^\# = R \left(\ln \frac{h \cdot A}{k_B \cdot T_p} - 1 \right) \quad (3.20)$$

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T_p \cdot \Delta S^\# \quad (3.21)$$

em que: A é o fator de frequência; h é a constante de Planck; k_B é a constante de Boltzmann; T é a temperatura de pico da curva DTG (K).

Capítulo 4.0

4.0 - Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização, a bioissorção dos metais e a cinética de decomposição térmica das amostras de bioossólidos antes e após o processo de bioissorção dos metais. O capítulo inicia com os dados referentes à caracterização das amostras pelos métodos: análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-Visível, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, determinação de grupos ácidos (acidez total, carboxílica e fenólica), termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA). Em seguida são apresentados os resultados referentes ao processo de bioissorção, os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich, balanço de massa para as amostras. Por último, são apresentados os dados dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos de ativação obtidos através da termogravimetria não-isotérmica.

4.1. Caracterização dos bioossólidos

4.1.1. Análise elementar

Os resultados da análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) nos dois bioossólidos usados na bioissorção dos metais estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Resultados médios dos dados da análise elementar (C, H, N) das amostras de LES, LM, RSO e RM.

Amostra	%C	%H	%N	%O	H/C	N/C
LES	19,74	2,83	1,82	75,61	1,72	0,08
LCr	13,01	1,44	1,13	84,42	1,33	0,07
LNi	19,45	2,93	1,85	75,77	1,81	0,08
LCd	17,38	2,71	1,40	78,51	1,87	0,07
LCu	13,34	2,17	0,97	83,52	1,95	0,06
LCo	16,99	1,95	1,55	79,51	1,38	0,08
RSO	36,87	6,21	3,22	53,70	2,02	0,07
RCr	39,51	5,52	4,77	50,20	1,68	0,10
RNi	45,83	6,41	2,93	44,83	1,68	0,05
RCd	47,60	6,65	5,96	60,21	1,68	0,11
RCu	45,16	6,87	5,08	42,89	1,83	0,10
RCo	41,98	6,41	5,52	46,09	1,83	0,11

Os teores de C, H, e N em % de M.O.; valores de H/C e N/C em razão atômica.

Analisando os dados apresentados na Tabela 4.1, pode-se observar que o LES apresentou baixos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, demonstrando uma reduzida quantidade de matéria orgânica. As amostras LM (LES + Metal) apresentaram valores mais reduzidos desses elementos em relação ao LES, isso se deve provavelmente ao processo de dissolução da matéria orgânica na solução líquida do adsorvato (PETRONI, 1999), com exceção da amostra LNi, que apresentou dados da percentagem de carbono semelhante e uma percentagem maior de hidrogênio ao LES.

A amostra RSO apresentou teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio maiores em relação ao LES, apresentando uma maior quantidade de matéria orgânica desta amostra. As amostras RM (RSO + Metal) apresentaram valores de carbono, hidrogênio e nitrogênio maiores em relação ao RSO, com exceção das amostras RCr e RNi que apresentaram menores teores das percentagens de hidrogênio e nitrogênio, respectivamente. Este aumento pode está, provavelmente, relacionado ao processo de hidrólise deste biossólido durante o processo de passagem da solução do adsorvato no reator, ou pela síntese de células de microrganismos durante o processo de bioadsorção.

A razão atômica H/C obtidas foi de 1,72 e 2,02 para as amostras LES e RSO, respectivamente. Estas razões atômicas H/C, menor caráter aromático dessas amostras (NASCIMENTO FILHO, 1990). As amostras LM apresentaram um aumento significativo desta razão, podendo esta relacionada o aumento da presença de cadeias abertas sobre a superfície dos bioossólidos, exceto nas amostras LCr e LCo que apresentaram valores menores que o LES. As amostras RM valores apresentados valores menores desta razão em comparação ao RSO.

Os resultados obtidos para a razão N/C foram de 0,07 e 0,08 para as amostras RSO e LES, respectivamente. Geralmente, a razão N/C é utilizada para identificar a fonte da matéria orgânica (M.O.), onde valores baixos da razão N/C sugerem que a M.O. original continha estruturas mais complexas com a presença de anéis aromáticos (RASHID, 1974; DEIANA, 1990; GUIMARÃES, 1997). As amostras do LM apresentaram valores da razão N/C em torno do valor encontrado para LES, com exceção de LCu que apresentou uma razão de 0,06. As amostras RM apresentaram uma razão N/C com valores mais altos em relação ao RSO, com exceção de RNi que apresentou um valor menor.

4.1.2. Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

Na Tabela 4.2 estão apresentados os dados referentes composição elementar da fração inorgânica das amostras LES, LM, RSO e RM, obtido pela análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX).

Os dados da análise de EDX demonstraram que o LES e o RSO antes do processo de bioadsorção, não apresentaram concentrações dos metais usados nesta pesquisa, com exceção de cobre que apresentou concentração de 0,70% e 0,74% para o LES e o RSO, respectivamente. Após o processo de bioadsorção as amostras LM e RM apresentaram percentuais significativos das concentrações dos cinco metais usados no processo de bioadsorção dos metais, confirmando a retenção dos metais pelos bioossólidos.

As amostras apresentaram altos teores do elemento Ferro, reforçando a teoria da participação de óxidos metálicos no processo de bioadsorção, e pelos altos teores de oxigênio encontrados na análise elementar das amostras (Tabela 4.1).

Tabela 4.2. Composição elementar da fração inorgânica das amostras LES, LM, RSO e RM, obtido pela análise de EDX.

Elemento	Concentração de elementos inorgânicos nas amostras (% em peso)											
	LES	LCr	LNi	LCd	LCu	LCo	RSO	RCr	RNI	RCd	RCu	RCo
Cádmio				2,69±0,08						15,07±0,22		
Cálcio	61,5±0,20	60,24±0,20	59,29±0,20	57,58±0,20	62,63±0,20	61,61±0,19	38,89±0,21	12,83±0,11	13,95±0,14	37,18±0,21	36,23±0,17	17,00±0,14
Cobalto					3,21±0,04							25,48±0,16
Cobre	0,70±0,02		0,60±0,02	0,84±0,02	4,86±0,06	0,56±0,02	0,74±0,02	2,27±0,05	2,98±0,07		26,60±0,21	3,72±0,07
Cromo		1,50±0,05	0,67±0,03					23,29±0,17				
Enxofre	0,42±0,01	0,42±0,01	0,46±0,01	0,32±0,01	0,40±0,01	0,37±0,01	0,28±0,01	0,98±0,02	1,36±0,03	1,61±0,03	1,47±0,03	1,42±0,03
Escândio									1,37±0,04		1,39±0,04	2,29±0,04
Estrôncio	0,84±0,01	0,72±0,01	0,82±0,01	0,82±0,01	0,86±0,01	0,65±0,01	0,39±0,01					
Európio		2,47±0,09										
Ferro	32,11±0,16	28,04±0,16	26,41±0,15	32,71±0,17	25,38±0,15	25,73±0,13	12,49±0,10	45,78±0,25	22,93±0,17	30,46±0,19	21,52±0,18	33,17±0,19
Lutécio						1,96±0,05						
Manganês	0,55±0,02	0,33±0,02	0,38±0,02	0,66±0,03		0,51±0,02	0,48±0,02	3,65±0,06		1,28±0,04	1,14±0,04	3,87±0,07
Níquel			4,40±0,06						45,77±0,29			
Paládio		0,69±0,01										
Potássio	2,30±0,04	1,83±0,04	1,99±0,04	2,19±0,04	1,96±0,04	1,91±0,04	44,93±0,19	4,62±0,08	4,64±0,10	9,92±0,12	3,97±0,08	5,87±0,10
Silício	0,21±0,01		0,24±0,01	0,25±0,01	0,24±0,01			0,60±0,03	0,63±0,04			0,55±0,03
Titânio		2,24±0,08	2,31±0,08		2,10±0,07	2,13±0,07	0,96±0,05	2,72±0,07	1,99±0,09	3,89±0,11	1,56±0,07	2,08±0,07
Tungstênio			0,91±0,04									
Zinco	1,35±0,03	1,23±0,03	1,21±0,03	1,52±0,03	1,12±0,02	1,02±0,02	0,58±0,02	2,62±0,05	4,39±0,10		2,12±0,05	3,75±0,07
Zircônio	0,44±0,01	0,21±0,01	0,34±0,01	0,43±0,01	0,47±0,01	0,34±0,01	0,25±0,01	0,65±0,01		0,60±0,01	1,74±0,03	0,82±0,02

A presença de manganês e silício nos dois biossólidos contribuiu também na formação de sítios inorgânicos. Os maiores percentuais dos metais encontrados nas amostras RM em relação LM, pode estar relacionado, provavelmente, pela presença de microrganismo que promovem uma assimilação intracelular desses metais (PINTO et al., 2001).

4.1.3. Espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível

Na Figura 4.1 estão apresentados os espectros de absorção eletrônica na região do UV-visível das amostras LES e LM, enquanto na Figura 4.2 estão apresentados os espectros dos RSO e RM. Os valores máximos das principais bandas de absorção eletrônica das amostras LES e LM estão listados na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4 estão apresentados os valores máximos das principais bandas dos RSO e RM.

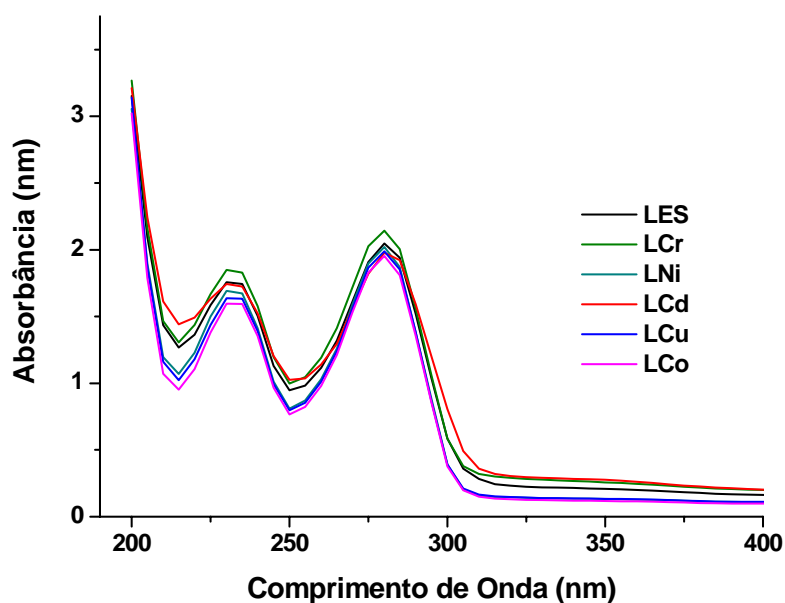


Figura 4.1. Espectros de absorção eletrônica na região de UV-visível para as amostras LES e LM.

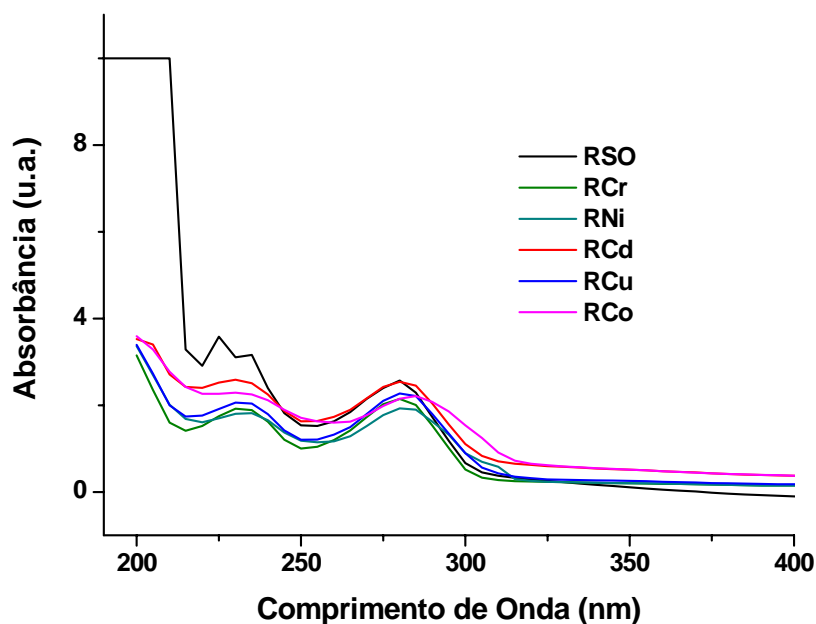


Figura 4.2. Espectros de absorção eletrônica na região de UV-visível para as amostras RSO e RM.

Tabela 4.3. Picos máximos das principais bandas de absorção eletrônica das amostras LES e LM.

Amostra/Metal	Região no UV (nm)
LES	230; 280
LCr	230; 280
LNi	230; 280
LCd	230; 280
LCu	230; 280
LCo	230; 280

Tabela 4.4. Picos máximos das principais bandas de absorção eletrônica das amostras RSO e RM.

Amostra/Metal	Região no UV (nm)
RSO	225; 280
RCr	230; 280
RNi	235; 280
RCd	230; 280
RCu	230; 280
RCo	230; 285

Observou-se nos espectros a presença do grupo carbonila, confirmado pela análise de infravermelho (Figura 4.3 e 4.4) nas amostras. O grupo carbonila apresenta duas bandas de absorção características que são atribuídas à absorção e excitação eletrônica no átomo de oxigênio do grupo carbonila. Uma dessas bandas está situada próxima a 280 nm, e é devido à transição denominada $n \rightarrow \pi^*$, já que o elétron não-ligante (n) é promovido para um orbital antiligante (π^*). A segunda banda de absorção situa-se próximo de 189 nm, que esta associada à transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorre quando temos uma transição eletrônica de um orbital ligante para um antiligante (LOPES, 2005; PAVIA et al., 1996).

O solvente que foi utilizado na preparação das soluções para análise de UV-Visível foi a água deionizada, que possui bandas de absorção situadas abaixo de 210 nm. Portanto, não será feita qualquer alusão a esta banda, devido o limite de detecção do espectrofotômetro é de 190 nm e esta banda ocorre nas proximidades de 189 nm.

Os espectro de absorção no UV-visível das amostras LES e RSO apresentaram, respectivamente, as seguintes bandas de absorção intensas em 230 e 280 nm; 225 e 280 nm. Comparando-se valores dos máximos das principais bandas de absorção das amostras antes e após a sorção dos metais, pode-se observar que ocorreu um deslocamento das bandas de absorção das amostras RM, sugerindo a ocorrência de coordenação entre o RSO e os metais. As amostras LM não apresentaram nenhuma modificação dos valores de bandas de absorção, pode ter ocorrido apenas uma reação de substituição de íons pré-existente pelos íons metálicos usados nesta pesquisa.

4.1.4. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Os espectros vibracionais de alta frequência ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) de absorção na região do infravermelho (IR) das amostras LES e LM são apresentados na Figura 4.3, enquanto na Figura 4.4 estão apresentados os espectros das amostras RSO e RM. Na Tabela 4.5 e 4.6 estão listadas as principais bandas de absorção das amostras na região do infravermelho.

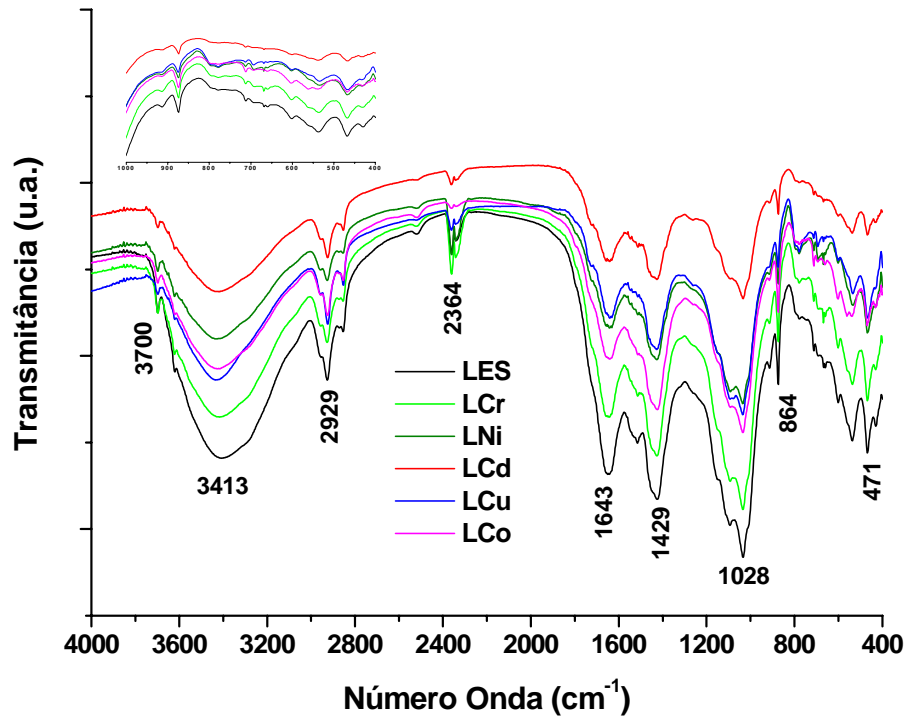


Figura 4.3. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras LES e LM.

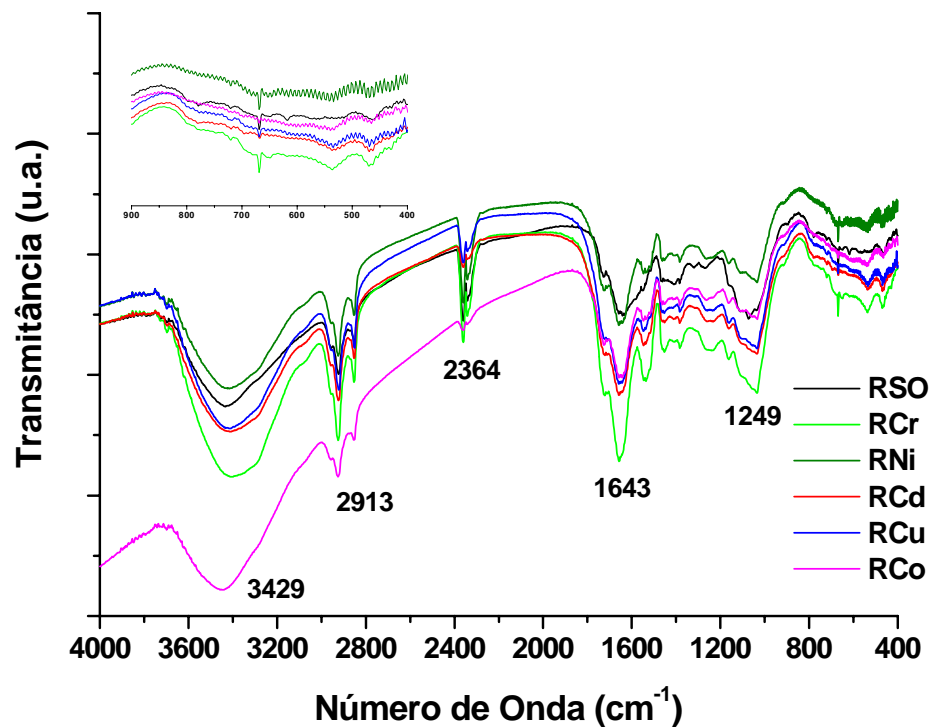


Figura 4.4. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras RSO e RM.

Tabela 4.5. Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras LES e LM.

Amostra	Número de Ondas (cm ⁻¹)					
	v(SiO-H)	v(O-H)	v(C-H)	v _{as} (OCO)	v _s (OCO)	v(Si-O)
LES	3700(f)	3413(F)	2929(m)	1643(F)	1429(F)	1028(F)
LCr	3700(f)	3421(F)	2921(m)	1643(F)	1429(F)	1028(F)
LNi	3708(f)	3421(m)	2929(m)	1643(m)	1429(F)	1028(F)
LCd	3700(f)	3429(m)	2929(m)	1643(m)	1428(f)	1036(F)
LCu	3700(f)	3429(m)	2929(m)	1635(m)	1429(f)	1034(F)
LCo	3700(f)	3437(m)	2929(m)	1650(m)	1438(m)	1038(F)

^aAs observações em parênteses esta relacionada à intensidade (F – Forte; f – fraca; m – média) de cada banda de vibração (v) na região do infravermelho.

Tabela 4.6. Principais bandas de absorção na região do infravermelho das amostras RSO e RM.

Amostra	Números de Ondas (cm ⁻¹)					
	v(O-H)	v(C-H)	v _{as} (OCO)	v _s (OCO)	v(C-N)	v(M-O)
RSO	3429(F)	2913(m)	1643(m)	-	1074(m)	-
RCr	3404(F)	2921(m)	1659(F)	1538(f)	1037(m)	-
RNi	3421(F)	2921(m)	1651(m)	1543(f)	1042(f)	900 – 400
RCd	3421(F)	2929(m)	1655(F)	1547(f)	1032(m)	800 – 400
RCu	3421(F)	2921(m)	1650(m)	1545(f)	1037(f)	800 – 400
RCo	3421(F)	2929(f)	1649(M)	1542(f)	1038(f)	900 – 400

^aAs observações em parênteses esta relacionada à intensidade (F – Forte; f – fraca; m – média) de cada banda de vibração (v) na região do infravermelho.

A seqüência dos espectros IR das amostras LES e RSO estudados nesta tese apresentaram perfil idêntico entre si, onde se pode observar o aparecimento de pequenas vibrações abaixo de 1000 cm⁻¹ nas amostras que sorveram os metais. Logo, pode haver evidências da formação de compostos coordenados envolvendo os íons metálicos e grupos oxigenados, devido a forte presença de bandas do grupo carbonila nos espectros dos dois tipos de biossólidos.

A diferença marcante entre amostras ocorreu pela presença no LES e LM da banda mais intensa e menos resolvida na região de 1130-1000 cm^{-1} da $\nu(\text{Si-O})$ em relação as amostras RSO e RM (Figura 4.3 e Tabela 4.5). Esta observação foi confirmada pela presença de uma banda fraca em 3700 cm^{-1} nos espectros das amostras LES e LM foram atribuídas à vibração de grupo $\nu(\text{SiO-H})$.

Todos os espectros mostraram uma forte absorção centrada em torno de 3404–3446 cm^{-1} , atribuída a $\nu(\text{O-H})$ de grupos carbonilados (COOH), e confirmados pelas bandas de espectros de UV-visível (Figura 4.1 e 4.2) deste grupo. Todos os espectros apresentaram bandas de estiramento na região de 2900 cm^{-1} atribuídas a $\nu(\text{C-H})$ alifáticos, observou-se a presença de bandas de vibração em torno de 2364 cm^{-1} que podem ser decorrente da $\nu(\text{C-O})$ do monóxido de carbono presentes no ambiente, conforme branco de KBr. Observou-se a ausência de bandas de vibração que caracterizam a presença de anéis aromáticos nas amostras, descaracterizando a presença desses compostos sugeridos pelos resultados da análise elementar (Tabela 4.1).

Os espectros de IR apresentaram sobreposição de bandas centradas em 1643 cm^{-1} de intensidade média e 1429 cm^{-1} de intensidade forte para as amostras de LES e LM (Tabela 4.5), enquanto para RM em 1651 cm^{-1} e a 1543 cm^{-1} (Tabela 4.6).

A primeira absorção é atribuída a estiramento assimétrico a $\nu_{\text{as}}(\text{OCO})$ de grupo carbonila possivelmente coordenados com metais, a $\nu(\text{C=O})$ com pontes de hidrogênio ou $\nu(\text{C=O})$ de grupos amida. A segunda banda refere-se ao estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{OCO})$ do grupo carbonila. Esta hipótese pode ser comprovada pela presença de vibrações eletrônicas na região UV-Visível nas amostras destes grupos (Tabelas 4.3 e 4.4). Estas duas bandas apresentaram-se menos intensas nas amostras que sorveram os metais. Diferentemente ao LES e LM, as amostras de RSO e RM com uma banda centrada em torno de 1043 cm^{-1} que apresentaram um deslocamento de 30 cm^{-1} entre RSO e RM, atribuída a $\nu(\text{C-N})$ pode ser confirmada pelos altos teores de nitrogênio encontrados nas amostras de RSO (Tabela 4.1).

Os pequenos estiramentos que ocorrem na região entre 800 e 400 cm^{-1} podem ser atribuídos a ligações metal-oxigênio, quanto maior o número de bandas observadas no espectro menor a simetria do sistema (CANDEIA, 2004), este tipo de estiramento foram observados nas amostras RSO submetidas ao processo de sorção, apresentando bandas de pequenas intensidades nesta região do espectro.

Nas amostras LM a presença de bandas entre 462 a 539 cm^{-1} , sugeriram a presença de ligações covalentes entre os metais e íons carbonatos e sulfatos, com uma simetria C_{2v} , reforçando a existência de ligações metal-oxigênio entre os bioossólidos e os metais. Os espectros do LM apresentaram a presença de estiramentos metal-hidrogênio em torno de 704 cm^{-1} , sugerindo a presença de compostos hidrocarbonilados dos metais, já que a amostra LES não apresentou este tipo de estiramento (NAKAMOTO, 1970).

Os espectros vibracionais de baixa frequência (400 – 200 cm^{-1}) de absorção na região do infravermelho (IR) das amostras LES e LM são apresentados na Figura 4.5, enquanto na Figura 4.6 estão apresentados os espectros das amostras RSO e RM.

Analisando os espectros apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6, pode-se constatar a evidência de vibrações de compostos coordenação envolvendo os íons metálicos e os bioossólidos, visto que os dois espectros apresentaram bandas características de sistemas octaédricos entre 270 – 210 cm^{-1} .

A presença de bandas $\nu(\text{M-O})$ em torno 295 cm^{-1} nos espectros das amostras, que estão relacionados com os estiramentos C=O e C-O, mencionado anteriormente. Ligações do tipo de pontes de hidrogênio foram observadas em torno 310 – 315 cm^{-1} sugerindo a formação de compostos com uma simetria T_d . Vibrações em torno de 329 cm^{-1} nas duas séries de amostras estão relacionadas à presença de compostos octaédricos nitrogenados, que segundo NAKAMOTO (1970) pode ser do tipo $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Espectros semelhantes às amostras de LES e RSO foram encontrados por GUIMARÃES (1997), que estudo as propriedades espectroscópicas na região do infravermelho de diferentes bioossólidos. BOIS et al. (2003) ao pesquisarem a sorção de metais pesados em compostos a base de sílica obteve bandas de semelhantes a esta pesquisa.

Os espectros determinados por OLIVEIRA et al. (2005) e WOLKE (2000) que estudaram sistemas orgânicos ligados a metais pesados, obtiveram bandas semelhantes encontradas nas amostras estudadas nesta pesquisa.

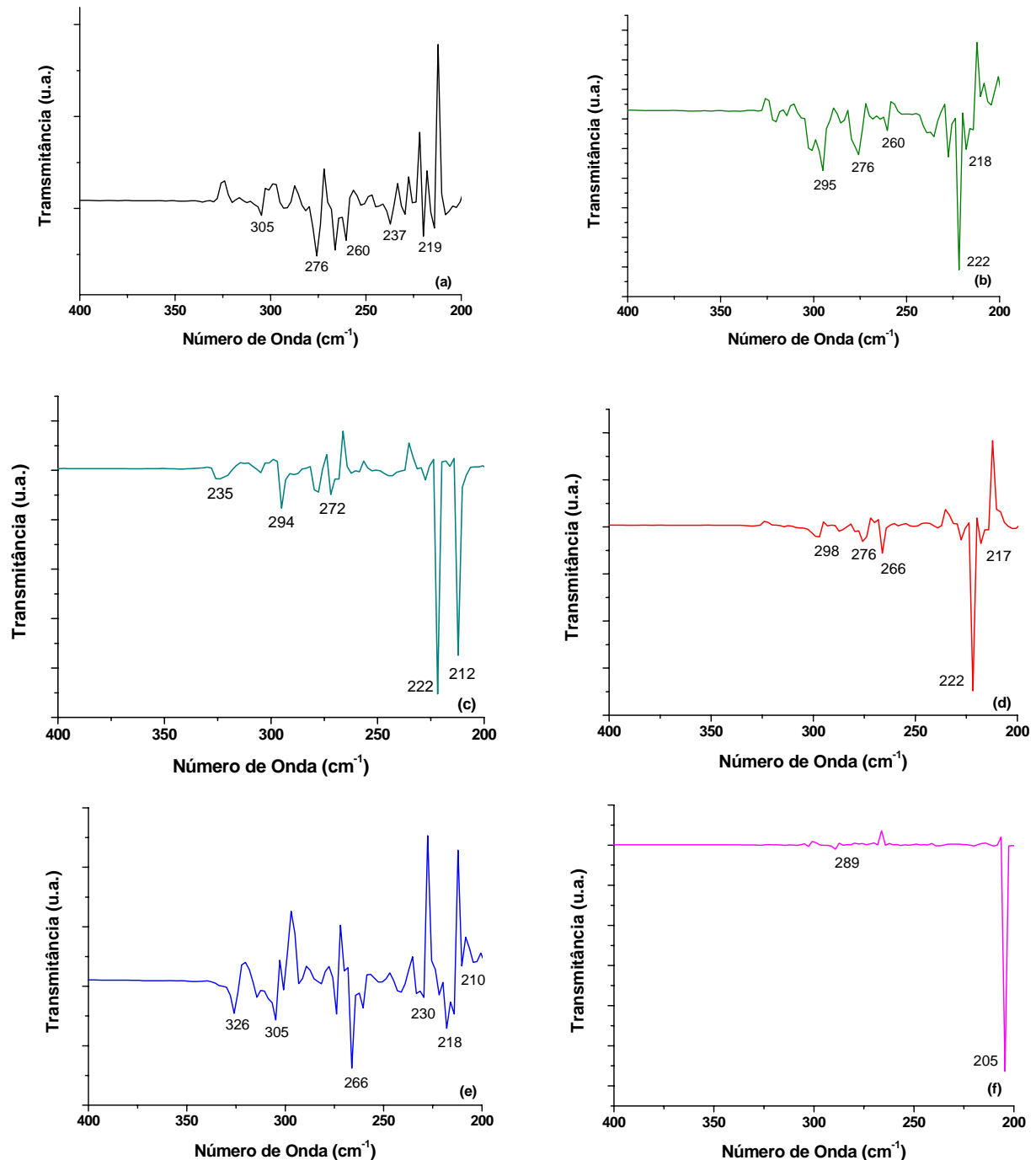


Figura 4.5. Espectros de absorção na região do infravermelho a baixa frequência da amostra: (a) LES, (b) LCr, (c) LNi, (d) LCD, (e) LCu e (f) LCo.

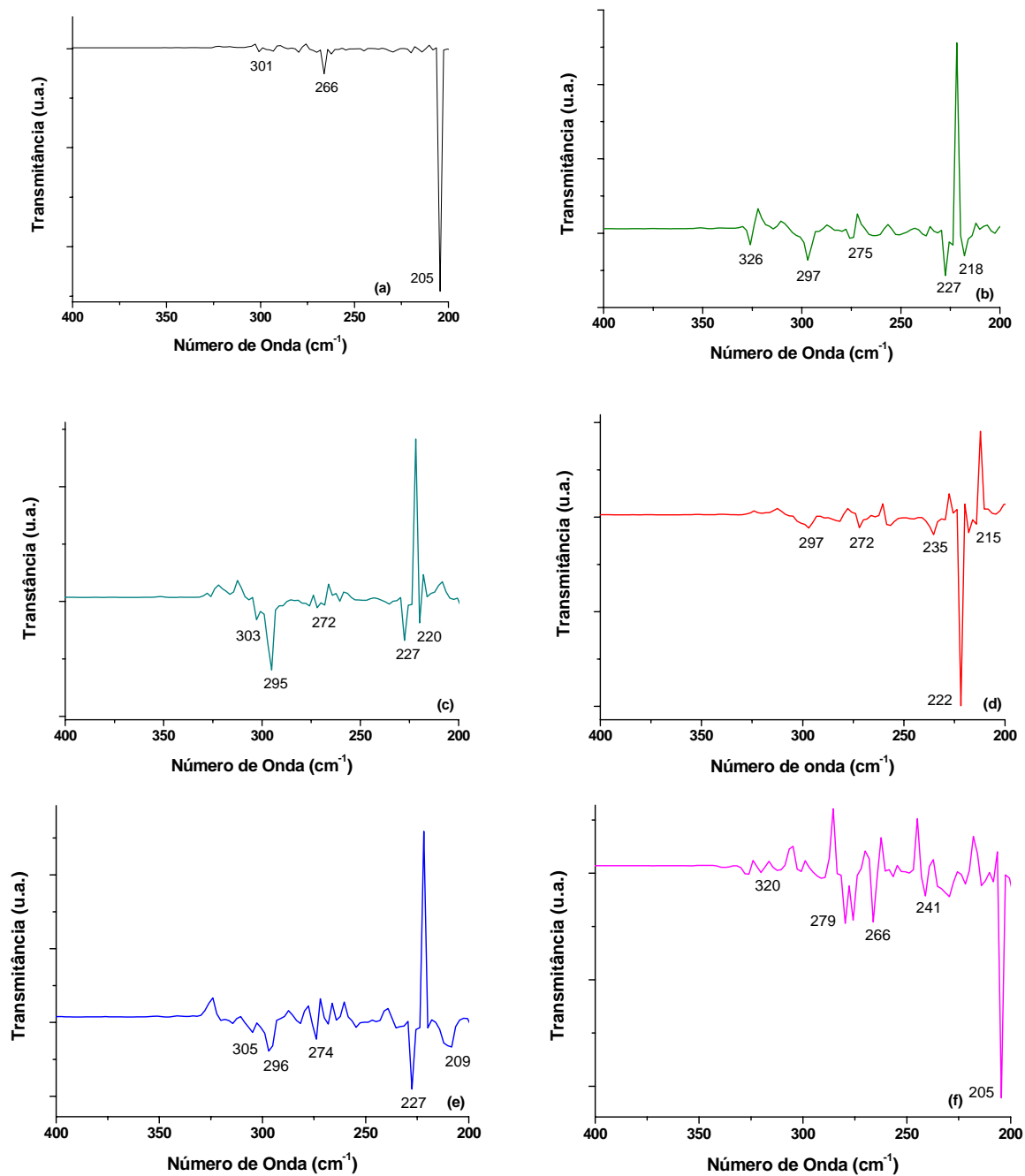


Figura 4.6. Espectros de absorção na região do infravermelho a baixa freqüência da amostra: (a) RSO, (b) RCr, (c) RNi, (d) RCd, (e) RCu e (f) RCo.

FERENC e WALKÓW-DZIEWUSLKA (2003) ao estudarem a formação de complexos com dois tipos de metais pesados encontraram espectros de infravermelho semelhantes aos deste trabalho, bandas de absorção no infravermelho parecidas com esta pesquisa também foram obtidos por MALLIKARJUNA e VENKATARAMA (2003) que estudaram a sorção do chumbo por um sistema inorgânico.

4.1.5. Determinação de grupos ácidos

O grupo COOH é particularmente importante nas reações de troca de cátions e reações de quelação de metais, sendo os grupos mais reativos e termolábeis das substâncias húmicas (GUIMARÃES, 1997).

Os valores da acidez total (AT), carboxílica (ϕ -COOH) e fenólica (ϕ -OH) encontrados nas amostras estão apresentados na Tabela 4.7, foram calculados com base em matéria orgânica e evitando-se a inclusão das cinzas e da umidade. Todavia, as amostras de LES e LM apresentaram um alto teor de cinzas (Tabela 4.8), que podem possuir uma acidez inorgânica considerável que fica inclusa na acidez total e na acidez fenólica, que é determinada por diferença e para qual foram observadas absorções nos espectros de infravermelho (Tabela 4.5) para as amostras de LES e LM relativos a grupos ν (SiO-H), que podem estar contribuindo para a acidez total.

Tabela 4.7. Análise dos grupos funcionais ácidos das amostras de LES, LM, RSO e RM.

Amostra	AT* (mmol H ⁺ .g ⁻¹ de M.O.)	ϕ - COOH (mmol H ⁺ .g ⁻¹ de M.O.)	ϕ - OH (mmol H ⁺ .g ⁻¹ de M.O.)
LES	7,81	0,00	7,81
LCr	2,00	0,40	1,60
LNi	10,05	0,40	9,65
LCd	5,68	0,38	5,30
LCu	4,02	0,40	3,61
LCo	5,23	0,40	4,83
RSO	3,75	1,25	2,50
RCr	1,46	0,24	1,21
RNi	2,28	0,68	1,59
RCd	2,24	0,45	1,79
RCu	2,73	0,46	2,28
RCo	4,82	0,23	4,59

*descontados os teores de umidade e cinzas; AT é a acidez total; ϕ -COOH é a acidez carboxílica; ϕ -OH é a acidez fenólica.

Este comportamento foi observado em todas as amostras LM, as concentrações variaram de 2,00 a 10,05 mmol H⁺.g⁻¹ de M.O. para as amostras LCr e LNi, respectivamente. E confirmado pelos baixos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio (Tabela 4.1).

Para a acidez carboxílica, os valores encontrados não apresentaram variação significativa nas amostras LM e não foi detectada na amostra LES, devido, provavelmente, a este biossólido ter sido bioestabilizado durante o processo secagem, que promove a deshumificação desta amostra. As amostras RM os valores variaram entre 0,23 e 0,68 mmol H⁺.g⁻¹ de M.O. para RCo e RNi, respectivamente. A acidez fenólica apresentou o mesmo comportamento observado para acidez total para todas as amostras. As amostras RSO e RM apresentaram valores menores de acidez total e fenólica quando comparados com os valores das amostras LES e LM.

Os dados espectroscópicos de UV-Visível (Tabela 4.2 e 4.3) e infravermelho (Tabela 4.4 e 4.5) apresentaram a presença de bandas de absorção de grupos carbonilados, entretanto a ausência de estiramentos relacionados aos grupos aromáticos, reforça a tese que os dados elevados da acidez total é ocasionada pela presença de compostos inorgânicos oxigenados.

MANGRICH et al. (2000) e GUIMARÃES (1997) ao determinarem os grupos ácidos de biossólidos obtiveram valores de acidez total, carboxílica e fenólica com as mesmas características do LES e RSO.

4.2. Comportamento Térmico

Existem poucos dados termoanalíticos sobre LES e RSO, encontra-se na literatura, no entanto, poucos estudos sobre análise térmica destes biossólidos (ARICAN et al., 2002).

O estudo das amostras por análise térmica (TG/DTA) resultou em informações importantes sobre processo de sorção de metais pelos biossólidos. Os teores de cinzas, por exemplo, quando determinados por análise térmica, podem vir acompanhadas de algumas informações qualitativas e quantitativas como perda de água, descarbonatação, estabilização da matéria orgânica, e outras, impossíveis de serem obtidas no processo tradicional da simples combustão (GUIMARÃES, 1997).

As curvas TG/DTA para as amostras de LES e LM estão apresentadas na Figura 4.7. Na Tabela 4.8 estão listados os dados referentes às principais perdas de massa observadas nas curvas TG e eventos nas curvas DTA para estas amostras. Os resultados da análise térmica apresentaram deslocamentos das temperaturas de decomposição nas amostras que foram submetidas ao processo de sorção dos metais em relação a amostras de lodo “in natura”.

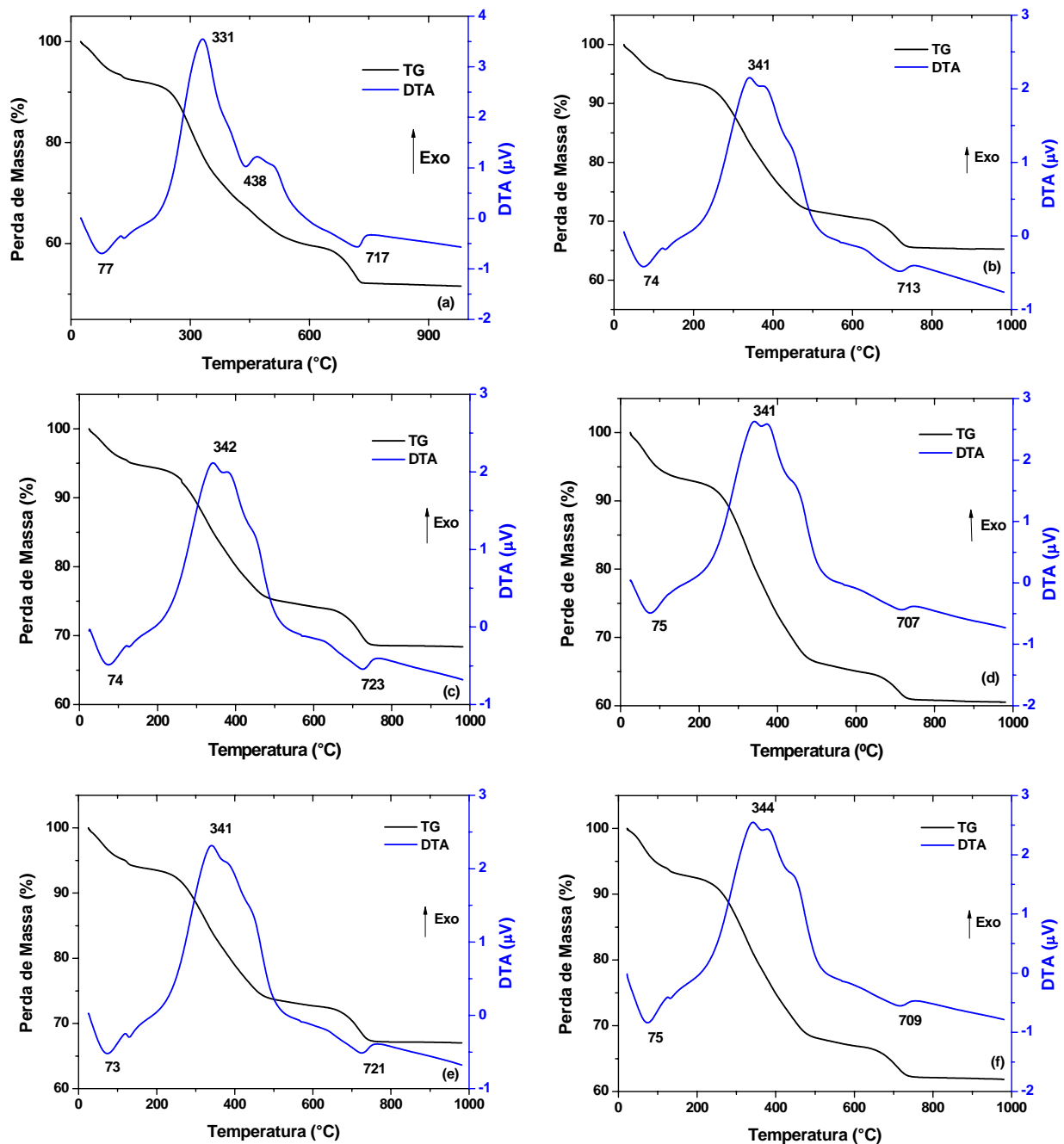


Figura 4.7. Curvas TG/DTA das amostras: (a) LES; (b) LCr; (c) LNi; (d) LCd; (e) LCu e (f) LCo.

Tabela 4.8. Dados termogravimétricos obtidos na análise das curvas TG/DTA das amostras LES e LM.

Amostras	Estágio ou Evento	Parâmetros					
		TG				DTA	
		T _i (°C)	T _f (°C)	PM (%)	TC (%)	T _p (°C)	Transição
LES	1°	24,0	167,0	8,1	52,1	77,0	Endo
	2°	189,0	393,0	23,3		331,0	Exo
	3°	419,0	572,0	3,4		438,0	Endo
	4°	572,0	982,0	13,1		717,0	Endo
LCr	1°	25,0	165,0	6,2	65,4	74,0	Endo
	2°	165,0	536,0	22,4		341,0	Exo
	3°	538,0	981,0	6,0		713,0	Endo
LNI	1°	25,0	163,0	5,4	68,5	74,0	Endo
	2°	205,0	570,0	20,1		342,0	Exo
	3°	632,0	982,0	6,0		723,0	Endo
LCd	1°	25,0	152,0	7,7	59,4	75,0	Endo
	2°	183,0	562,0	28,0		341,0	Exo
	3°	572,0	981,0	4,9		707,0	Endo
LCu	1°	25,0	164,0	6,3	67,5	73,0	Endo
	2°	178,0	534,0	20,0		341,0	Exo
	3°	540,0	981,0	6,2		721,0	Endo
LCo	1°	23,0	173,0	7,3	61,9	75,0	Endo
	2°	203,0	526,0	25,0		344,0	Exo
	3°	540,0	980,0	5,8		709,0	Endo

T_i é a temperatura inicial do estágio; T_f é a temperatura final do estágio; PM é a perda de massa durante o evento; TC é o teor de cinzas; T_p é a temperatura de pico do evento.

O perfil da curva TG da amostra LES apresentou quatro estágios de decomposição de 8,1; 23,3; 3,4 e 13,2%, respectivamente, resultando num teor de cinzas em torno de 52,1%, demonstrando assim uma alta fração de compostos inorgânicos na constituição deste biossólido, confirmada pela alta concentração de acidez total das amostras (Tabela 4.7) e pelo baixo teor da matéria orgânica desta amostra (Tabela 4.1).

As temperaturas iniciais de decomposição para os quatro estágios foram iguais a 24, 189, 419 e 572 °C, correspondentemente. Quanto às temperaturas finais dos estágios observados para o LES foram de 167, 393, 572 e 947 °C, respectivamente.

A análise da curva DTA do LES demonstrou que o primeiro, o terceiro e o quarto evento apresentaram transições endotérmicas. A transição observada no primeiro evento pode ser decorrente do processo de desidratação da amostra LES. O terceiro e quarto evento, as transições observadas estão relacionadas à transformação e reestruturação da fração inorgânica da amostra LES, devido ao processo de decomposição ou oxidação dos compostos inorgânicos presentes neste biossólido.

O segundo evento observado no LES apresentou uma transição exotérmica decorrente da degradação da matéria orgânica. Degradação essa, que é explicada pelo fato do LES apresentar a presença de cadeias carbônicas confirmadas pela análise elementar (Tabela 4.1) e pela análise espectroscópica na região do infravermelho (Figura 4.3 e 4.5).

Analisando os perfis das curvas termogravimétricas das amostras LM, observaram-se três estágios de decomposição térmica, sendo que o primeiro apresentou valores entre 5,4 e 7,7%, com temperatura inicial de decomposição em torno 25 °C, as temperaturas finais variaram de 152 a 180 °C para LCd e LCo, respectivamente. Os resultados demonstraram que a inserção dos metais ao LES, influenciou nas temperaturas de decomposição térmica das amostras, podendo atribui-se a perda mássica deste estágio a desidratação das amostras e pela remoção de gases adsorvidos sobre as mesmas.

No segundo estágio, observou-se que ocorreu um deslocamento significativo em relação à amostra de lodo, apresentando uma variação entre 165 (LCr) e 205 °C (LNi) para as temperaturas iniciais de decomposição, as temperaturas finais variaram de 526 e 570 °C para as amostras LCo e LNi, correspondentemente. Observou-se que ocorreu um aumento nas percentagens de decomposição em relação ao LES, apresentando valores entre 20,1 e 27,8%. Estes valores, as temperaturas iniciais e os espectros de UV-Visível (Figura 4.1) e de IR (Figuras 4.3 e 4.5) sugerem a presença de grupos carbonilados ligados aos metais pesados (MORRISON e BOYD, 1997).

No terceiro estágio observou-se temperaturas de decomposição iniciais entre 538 e 632 °C para as amostras LCr e LNi, respectivamente. As temperaturas finais de decomposição ficaram de 980 e 982 °C para as amostras de LM, com percentagens de decomposição de 4,9 e 6,2%. A diminuição destes valores de decomposição pode estar relacionada à maior presença de constituintes inorgânicos nas amostras ocasionados pelo processo de sorção.

Nas curvas DTA, as amostras LM mostraram a presença de dois eventos com transições endotérmicas e um evento com transição exotérmica que pode ser relacionado ao processo de decomposição térmica da matéria orgânica presentes nestas amostras conforme a faixa de temperatura observada nestas curvas. O primeiro evento dessas amostras apresentou uma transição endotérmica, relacionada à desidratação e remoção de compostos gasosos adsorvidos nas amostras. As transições endotérmicas observada no terceiro evento dessas amostras estão relacionadas ao mesmo processo observado na amostra LES.

Na Figura 4.8 estão apresentadas às curvas TG/DTA para as amostras RSO e RM, e dados dos eventos estão listados na Tabela 4.9. A amostra RSO apresentou três estágios com temperaturas iniciais de 24, 205 e 383 °C e temperaturas finais de 174, 383 e 961 °C, respectivamente. As percentagens de decomposição térmica para os três estágios foram de 13,5; 32,5 e 30%, correspondentemente.

O primeiro estágio está relacionado ao processo desidratação do RSO demonstrada pela transição endotérmica observado na curva DTA dessa amostra. O segundo estágio apresentou uma decomposição térmica de 32,5%, e com transição exotérmica relacionado ao processo de degradação da matéria orgânica presente nessa amostra (MOTHÉ e AZEVEDO, 2002).

O terceiro estágio apresentou características relacionadas ao processo de oxidação da matéria orgânica de cadeias carbônicas de menor massa tendem a se decompor em torno da temperatura de pico da amostra RSO.

As amostras RM também apresentaram três estágios de decomposição. O primeiro estágio, a temperatura inicial variou de 23 a 25 °C para RNi e RCr, respectivamente, e temperaturas finais entre 135 (RNi) a 157 °C (RCo). A perda mássica variou em torno de 2,2 a 4,6% para RNi e RCo, respectivamente. Apresentando um processo semelhante ao observado na amostra RSO, com uma

diferenciação que o porcentagem de decomposição e faixa de temperatura das amostras LM foram menores.

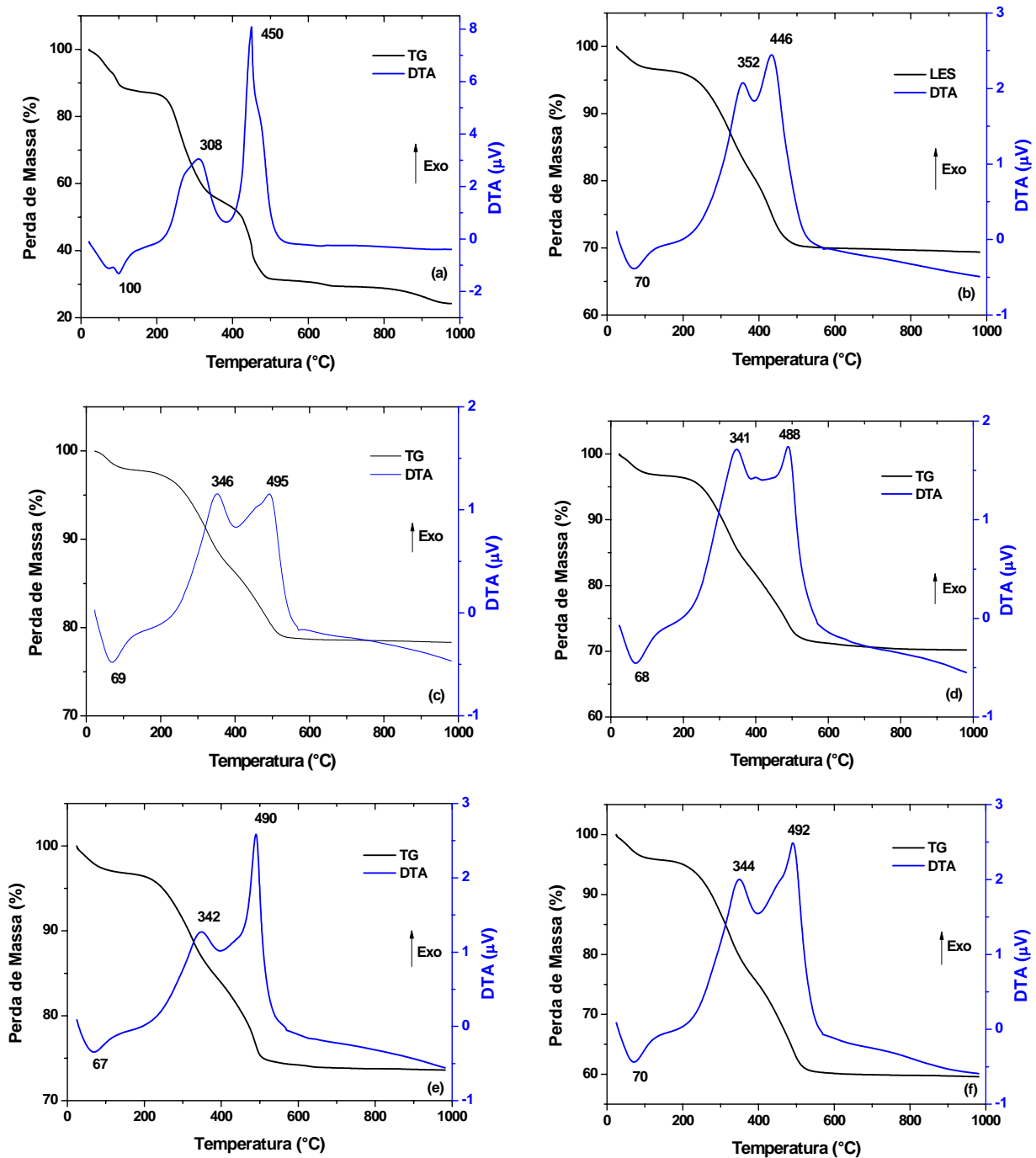


Figura 4.8. Curvas TG/DTA das amostras: (a) RSO; (b) RCr; (c) RNi; (d) RCd; (e) RCu e (f) RCo.

Tabela 4.9. Dados termogravimétricos obtidos na análise das curvas TG/DTA das amostras RSO e RM.

Amostras	Estágio ou Evento	Parâmetros					
		TG				DTA	
		T _i (°C)	T _f (°C)	PM (%)	TC (%)	T _p (°C)	Transição
RSO	1°	24,0	174,0	13,5	24,0	100,0	endo
	2°	205,0	383,0	32,5		308,0	exo
	3°	383,0	961,0	30,0		450,0	exo
RCr	1°	25,0	157,0	3,6	69,4	70,0	endo
	2°	209,0	391,0	16,2		352,0	exo
	3°	391,0	942,0	10,8		446,0	exo
RNi	1°	23,0	135,0	2,2	78,4	69,0	endo
	2°	239,0	389,0	11,5		346,0	exo
	3°	402,0	918,0	7,9		495,0	exo
RCd	1°	24,0	136,0	3,4	70,2	68,0	endo
	2°	155,0	419,0	16,4		341,0	exo
	3°	419,0	964,0	10,0		488,0	exo
RCu	1°	24,0	149,0	3,2	73,8	67,0	endo
	2°	176,0	385,0	12,0		342,0	exo
	3°	402,0	980,0	11,0		490,0	exo
RCo	1°	24,0	152,0	4,6	59,6	70,0	endo
	2°	175,0	382,0	19,0		344,0	exo
	3°	400,0	951,0	16,8		492,0	exo

T_i é a temperatura inicial do estágio; T_f é a temperatura final do estágio; PM é a perda de massa durante o evento; TC é o teor de cinzas; T_p é a temperatura de pico do evento.

O segundo estágio foi o mais representativo quanto a percentagens de decomposição térmica, para as cinco amostras com metais. As temperaturas iniciais deste evento variaram de 155 a 239 °C para RCd e RNi, correspondentemente, as temperaturas finais variaram em torno de 382 (RCo) e 419 °C(RCr), com percentagens de decomposição de entre 11,5 e 19% para RNi e RCo, respectivamente.

No terceiro estágio, os valores observados nas temperaturas iniciais foram de 391 e 419 °C para RCr e RCd, respectivamente. As temperaturas finais variaram entre 918 a 980 °C para RNi e RCu, correspondentemente. Os percentuais de decomposição das amostras RM variaram de 7,9 a 16,8%.

Nos dois últimos eventos observou-se que ocorreu uma transição exotérmica nas amostras RM, conforme está demonstrando no perfil da curva DTA, e relacionado à degradação e/ou oxidação da matéria orgânica das amostras. Este fator evidenciou que durante o processo de bioissorção deste biossólido ocorreu um processo de mineralização, promovendo uma maior presença da fração inorgânica (BARROS et al., 2004), demonstrado pelo aumento em torno 46% do teor de cinzas nas amostras RM, quando comparados com teor de cinzas do RSO.

A presença dos metais provocou modificações nas propriedades térmicas do LES e do RSO, sugerindo que à formação de ligações químicas entre a superfície do sólido e o metal conferem uma maior resistência à decomposição térmica, possivelmente essas ligações ocorreram com grupos carbonilados, que, geralmente, decompõem-se em temperaturas acima de 200 °C (PAIVA et al., 1996; MORRISON e BOYD, 1997). Esta observação está em concordância com os dados obtidos na análise de UV-Visível (Figura 4.1 e 4.2) e infravermelho (Tabela 4.5 e 4.6).

MERCÊ et al. (2000) ao estudarem a utilização de soluções de um biossólido natural como agente complexante dos íons metálicos (Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}), obtiveram curvas TG com um comportamento térmico semelhante às curvas obtidas neste trabalho.

OTERO et al. (2002) quando estudaram a decomposição térmica de diferentes tipos de lodo oriundos de diferentes estações de tratamento de esgoto (urbano e industrial) através de curvas TG/DTG e DTA, observaram comportamento termoanalítico semelhante às amostras estudadas neste trabalho.

MANGRICH et al. (2000) ao pesquisarem a decomposição térmica e o comportamento cinético de vermicompostos, obtiveram perfis de curvas TG que apresentaram picos de decomposição térmica nas faixas de temperaturas semelhantes aos encontrados por esta pesquisa. GUIMARÃES (1997) que estudou amostras semelhantes encontrou dados termoanalíticos semelhantes aos encontrados para os dois tipos de biossólidos estudados nesta tese.

4.3. Sorção dos Cátions

Nas Figuras 4.9 e 4.10 são apresentadas às variações da capacidade de bio-sorção do íon cromo (III), níquel(II) cádmio(II), cobre(II) e cobalto(II) pelo LES e RSO, respectivamente, em função do tempo de operação do reator. Estas concentrações dos cinco metais foram determinadas através da técnica da espectroscopia de absorção atômica.

A capacidade de bio-sorção do cromo(III) variou entre 0,84 a 1,73 mg $\text{Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$ no LES (Figura 4.11) e de 0,70 a 1,52 mg $\text{Cr}^{3+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o RSO (Figura 4.12). A capacidade de bio-sorção do níquel(II) pelo LES variou de 0,58 a 1,77 mg $\text{Ni}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ e para o RSO de 0,24 a 1,43 mg $\text{Ni}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$. O cádmio(II) apresentou valores da capacidade de bio-sorção entre 0,77 a 1,77 mg $\text{Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o LES e de 0,16 a 1,44 mg $\text{Cd}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o RSO. O cobre(II) apresentou uma capacidade de bio-sorção em torno de 0,44 a 1,42 mg $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ e entre 0,50 a 1,55 mg $\text{Cu}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ para o LES e RSO, respectivamente. A capacidade de bio-sorção do cobalto(II) pelo LES variou de 0,73 a 1,77 mg $\text{Co}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$ e para o RSO de 0,61 a 1,77 mg $\text{Co}^{2+} \cdot \text{g}^{-1}$.

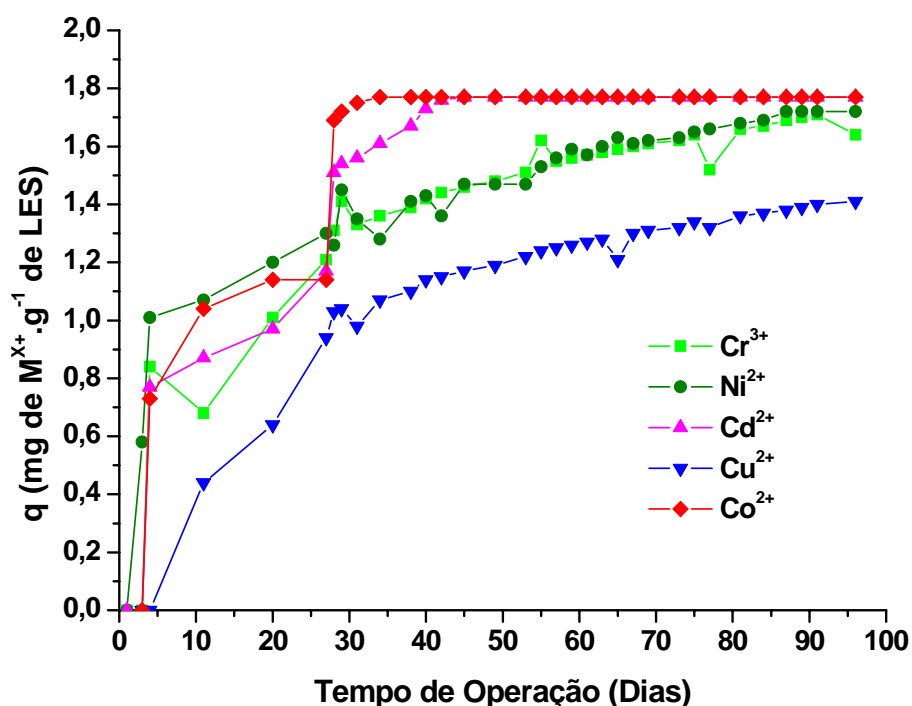


Figura 4.9. Capacidade de bio-sorção dos íons metálicos pelo LES em função de tempo de operação do reator.

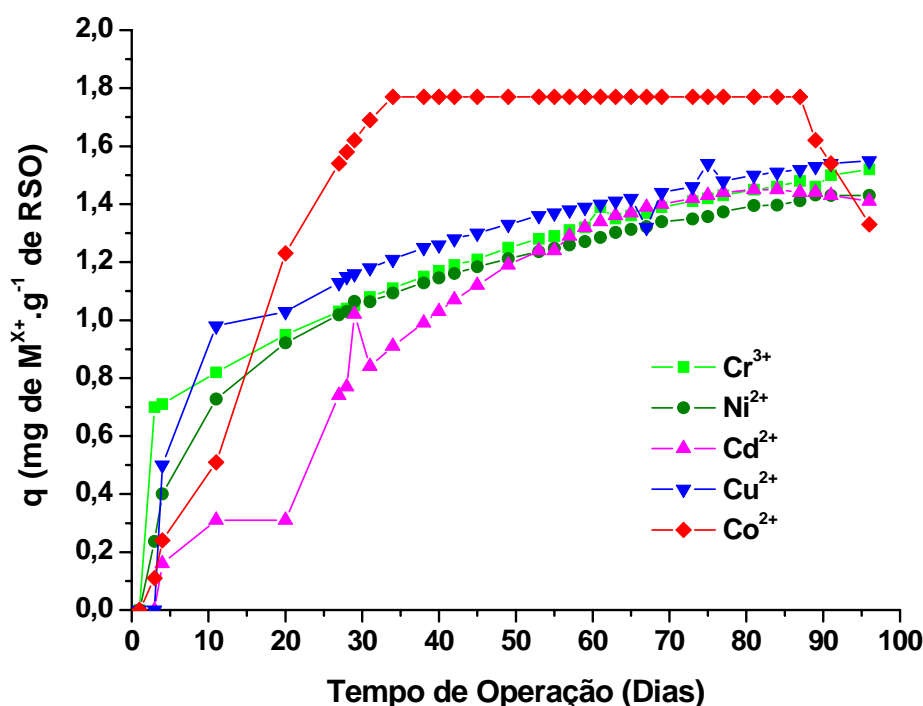


Figura 4.10. Capacidade de biossorção dos íons metálicos pelo RSO em função de tempo de operação do reator.

Todos os resultados obtidos seguiram um gradativo aumento da capacidade de biossorção dos dois biossólidos, devido ao estabelecimento do processo de captura do metal pela superfície do biossólido, tendo uma estabilização do processo de biossorção dos metais por parte dos dois biossólidos.

A taxa de remoção inicial foi igual a 47,70; 43,80; 41,08; 32,69 e 25,06% para o LES nos reatores alimentados com Cr³⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ e Cu²⁺, respectivamente, para o RSO os valores iniciais foram de 39,51; 28,40; 12,88; 8,78 e 6,33% para o Cr³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Co²⁺, correspondentemente. Com relação ao LES, a eficiência de remoção após o período de operação foi de 100,00; 99,86; 97,94; 97,22 e 80,58% para Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺ e Cu²⁺, respectivamente, e para o RSO de 100,00; 85,82; 87,90; 81,34 e 78,00% para Co²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, correspondentemente.

A eficiência de remoção dos metais aumentou ao longo do tempo de operação dos reatores. Pode-se observar que o LES em relação ao cádmio(II) e cobalto(II) apresentou uma maior sorção comparando com a amostra RSO, o

cobre(II) apresentou uma maior afinidade pelo RSO quando comparado com os valores obtidos para LES, sugerindo que existe uma preferência por sítios orgânicos presentes em maior número no RSO por este metal.

O comportamento do metal efluente dos reatores está apresentado nas Figuras 4.11 e 4.12, pode-se observar que o metal efluente apresentou uma diminuição da concentração ao longo do tempo de operação dos reatores.

Os reatores de LES e RSO alimentados com solução de cromo(III) apresentaram uma concentração efluente de 26,14 e 30,25 mg Cr³⁺.L⁻¹, respectivamente, com quatro dias de operação. Após os noventa dias de monitoramento a solução efluente apresentava uma concentração de 1,03 e 7,08 mg Cr³⁺.L⁻¹ para LES e RSO, correspondentemente.

Os reatores de LES e RSO alimentados com solução de níquel(II) a concentração efluente foi de 33,66 e 43,56 mg Ni²⁺.L⁻¹, respectivamente, com quatro dias de operação, após o tempo de monitoramento dos reatores a solução efluente apresentava concentrações de alimentação de 1,41 e 11,00 mg Ni²⁺.L⁻¹ para LES e RSO, correspondentemente.

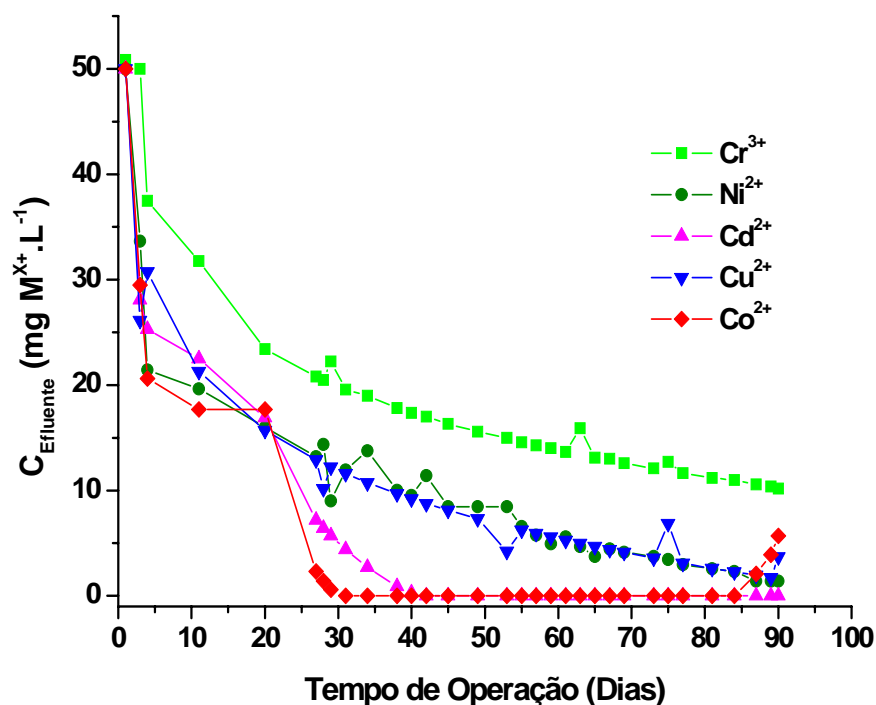


Figura 4.11. Concentração do metal no líquido efluente dos reatores carregados com LES.

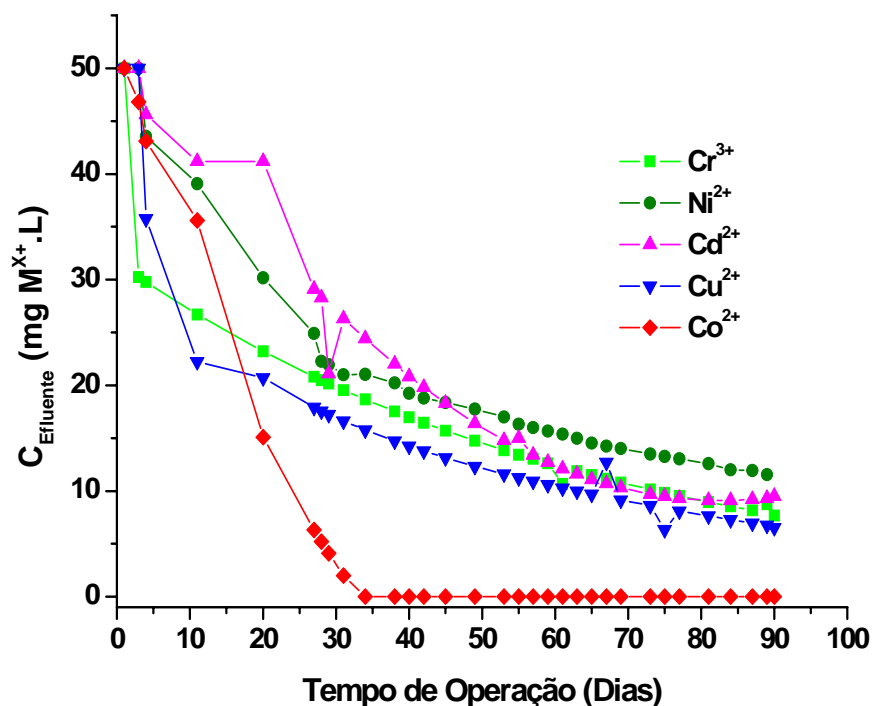


Figura 4.12. Concentração do metal no líquido efluente dos reatores carregados com RSO.

Os reatores de LES e RSO alimentados com solução de cádmio(II) apresentaram uma concentração efluente de 25,3 e 45,6 mg Cd²⁺.L⁻¹, respectivamente, com quatro dias de operação. Após os noventa dias de monitoramento a solução efluente apresentava uma concentração de 0,0 e 9,5 mg Cd²⁺.L⁻¹ para LES e RSO, correspondentemente.

De forma inversa, os reatores de RSO e LES alimentados com solução de cobre(II) apresentaram uma concentração efluente de 35,8 e 37,5 mg Cu²⁺.L⁻¹, respectivamente, com quatro dias de operação, e após os noventa dias de monitoramento dos reatores a solução efluente apresentava um concentração de 6,0 e 9,7 mg Cu²⁺.L⁻¹ para RSO e LES, correspondentemente.

Os reatores de LES e RSO alimentados com cobalto(II) a concentração efluente com quatro dias de operação foi de 20,6 e 43,1 mg Co²⁺.L⁻¹, respectivamente, após o tempo de monitoramento dos reatores a solução efluente apresentava da concentração de alimentação de 5,7 e 0,0 mg Co²⁺.L⁻¹ para LES e RSO, correspondentemente, apresentando que o reator carregado com LES apresentou uma saturação da biomassa, com 87 dias de operação do sistema a concentração efluente do cobalto foi de 1,7 mg Co²⁺.L⁻¹.

ORTIZ (2000) ao estudar a utilização da magnetita (Fe_3O_4) com material adsorvedor dos metais pesados em solução, obteve uma remoção máxima de 61,70% do íon níquel, tendo valores parecidos com os encontrados nesta pesquisa no início da operação do sistema de biossorção. Dados semelhantes foram encontrados por PADMAVATHY et al. (2003) ao estudarem a biossorção do íon níquel em leveduras, onde obtiveram uma taxa de remoção em torno de 99,35%. Logo, a associação do sistema organo-mineral pode fornecer uma maior eficiência na remoção dos íons metálicos do meio ambiente em processos de biossorção.

PETRONI et al. (2000) ao estudarem o processo de biossorção de metais pesados usando como material biossorvente a turfa, apresentaram resultados semelhantes aos obtidos nesta pesquisa, com remoções em torno de 99,00% da concentração inicial dos metais. LEE e YANG (1997) foram outros pesquisadores que obtiveram resultados próximos aos encontrados nesta pesquisa, ao estudarem a remoção dos íons cobre por resíduos orgânicos.

Na Tabela 4.10 são apresentados os dados referentes à capacidade máxima de biossorção (q_{max}) do adsorvato pelos biossólidos em massa (mg) do metal por massa (g) do biossorvente, energia de ligação livre de biossorção (b), grau de desenvolvimento do processo de biossorção (β), grau de cobertura do material adsorvedor (θ) para o modelo de Langmuir, seguido dados de capacidade de biossorção do material (k_f) e a eficiência do processo de biossorção (n) do modelo de Freundlich.

Os parâmetros do modelo de Langmuir apresentaram valores bastante heterogêneos entre todas as amostras, podem ser decorrentes da influencia das propriedades de cada metal têm sobre o processo de biossorção. O grau de cobertura (β) do biossólidos segundo a Tabela 1.6 (p. 37), sugere que o processo é favorável para todos os metais (PETRONI, 1999).

Tabela 4.10. Parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich para bioadsorção de metais pesados pelos biossólidos.

Amostra	Langmuir				Freundlich	
	q_{\max} (mg g ⁻¹)	b	β	θ (%)	k_f	n
LCr	1,77	0,115	0,15	0,70	4,32	1,08
LNi	2,73	0,028	0,41	0,04	4,52	1,04
LCd	1,84	0,490	0,04	0,13	2,66	3,03
LCu	1,84	0,058	0,26	0,40	5,72	0,90
LCo	1,43	0,527	0,04	0,85	2,00	4,34
RCr	2,53	0,028	0,42	0,20	4,60	1,00
RNi	3,17	0,019	0,51	0,17	8,41	0,75
RCd	1,73	0,09	0,18	0,47	13,31	1,07
RCu	1,89	0,066	0,23	0,30	10,87	1,41
RCo	2,05	0,126	0,14	0,20	4,88	1,30

Os valores dos parâmetros do modelo de Freundlich apresentaram valores parecidos entre si nas amostras LCr, LNi e LCu e bastante heterogêneos nas amostras RCr, RNi e RCu em relação ao parâmetro da capacidade de sorção do adsorvente (K_f). Segundo ORTIZ (2000) o valor de “n” deve ser maior que um, para que a sorção seja considerado favorável na captura de metais.

AKSU e AKPIMAR (2001) ao estudarem a bioadsorção dos metais por lodo ativado anaeróbio, encontraram valores para parâmetros de Langmuir maiores que o desta pesquisa, devido a maior participação da fração orgânica.

ORTIZ (2000) obteve um valor para “ q_{\max} ” para o níquel em torno de 0,65 mg g⁻¹ num sistema inorgânico, onde os valores de b, β e θ iguais a 0,08, 0,93 e 6,3, respectivamente, para o modelamento de Langmuir, demonstrando que sistemas organo-minerais, apresentam uma maior capacidade de retenção dos metais.

Na Tabela 4.11 estão apresentados os dados referentes ao balanço de massa do metal afluente (M_{Afi}), metal efluente (M_{Efi}) e metal acumulado (M_{Ac}) para o cromo(III), níquel(II), cádmio(II), cobre(II) e cobalto(II) para os dois biossólidos (LES e RSO).

Tabela 4.11. Balanço da massa de metais pesados durante todo período de operação dos reatores.

Reator	M_{Afi} (mg $M^{X+} \cdot d^{-1}$)	M_{Efi} (mg $M^{X+} \cdot d^{-1}$)	M_{Ac} (mg $M^{X+} \cdot d^{-1}$)
LCr	2250,00	479,70	1770,30
LNi	2250,02	801,90	1448,12
LCd	2250,00	353,93	1896,07
LCu	2250,45	841,54	1408,91
LCo	2250,00	295,03	1954,97
RCr	2250,00	760,42	1489,58
RNi	2250,03	906,93	1343,10
RCd	2250,00	947,70	1302,31
RCu	2250,00	705,12	1544,88
RCo	2250,00	400,24	1849,76

A fração de entrada apresentou uma massa total variando em torno de 2250,00 mg $M^{X+} \cdot d^{-1}$ para todos os reatores durante os 90 dias de operação dos reatores. A fração efluente total apresentou uma variação entre 295,03 a 947,70 mg $M^{X+} \cdot d^{-1}$ para LCo e LCd, respectivamente. A fração acumulado durante todo período de operação apresentou uma variação de 1302,31 a 1954,97 mg $M^{X+} \cdot d^{-1}$ para RCd e LCo, respectivamente.

4.4. Cinética de decomposição térmica das amostras

4.4.1. Determinação do mecanismo de reação pelo método de Coats-Redfern

Os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação das funções $g(\alpha)$ (Tabela 1.8, p 43) a equação de COATS e REDFERN (1964) para as amostras LES, LM, RSO e RM que foram estudados neste trabalho estão apresentados nas Tabelas 4.12 a 4.23.

Tabela 4.12. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LES.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D3	D4	F1	R3
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	61,12	57,48	30,42	25,30
	A (s ⁻¹)	8,92 x 10 ²	1,93 x 10 ²	2,00 x 10 ⁻¹	1,77 x 10 ⁻²
	r	0,9463	0,9312	0,9488	0,9216
	s	0,3886	0,3988	0,1883	0,1982
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	80,74	73,39	41,00	35,11
	A (s ⁻¹)	7,41 x 10 ²	1,39 x 10 ²	3,40	2,76 x 10 ⁻¹
	r	0,9839	0,9780	0,9880	0,9780
	s	0,2100	0,2280	0,0919	0,1074
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	80,74	73,39	40,99	35,11
	A (s ⁻¹)	7,41 x 10 ²	1,39 x 10 ²	3,40	2,76 x 10 ⁻¹
	r	0,9840	0,9774	0,9900	0,9800
	s	0,2099	0,2277	0,1000	0,1100

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.13. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LCr.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		A2	A3	F3	R3
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	14,56	6,30	61,50	33,73
	A (s ⁻¹)	5,33 x 10 ⁻³	4,91 x 10 ⁻⁴	1,61 x 10 ³	1,22 x 10 ⁻¹
	r	0,9741	0,9350	0,9612	0,9753
	s	0,0580	0,0408	0,3018	0,1305
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,24	7,00	63,87	35,11
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	1,04 x 10 ⁻³	3,45 x 10 ³	2,76 x 10 ⁻¹
	r	0,9763	0,9421	0,9726	0,9780
	s	0,0484	0,0339	0,2190	0,1075
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,88	7,00	66,24	36,49
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	1,64 x 10 ⁻⁴	3,45 x 10 ³	2,80 x 10 ⁻¹
	r	0,9763	0,9421	0,9726	0,9800
	s	0,0485	0,0340	0,2190	0,1074

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.14. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LNi.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		A2	F1	F3	R2
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,97	42,21	64,32	33,66
	A (s ⁻¹)	7,53 x 10 ⁻³	2,65	2,74 x 10 ³	1,62 x 10 ⁻¹
	r	0,9837	0,9917	0,9507	0,9759
	s	0,0476	0,0891	0,3423	0,1227
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,24	40,99	63,87	32,42
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	3,40	3,45 x 10 ³	2,14 x 10 ⁻¹
	r	0,9763	0,9980	0,9726	0,9713
	s	0,0484	0,0919	0,2200	0,1140
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	16,70	39,77	63,42	31,18
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	3,40	3,45 x 10 ³	2,14 x 10 ⁻¹
	r	0,9800	0,9900	0,9730	0,9713
	s	0,0500	0,0920	0,2190	0,1138

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.15. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LCd.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D3	D4	F1	R3
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	79,62	72,29	40,54	34,64
	A (s ⁻¹)	3,93 x 10 ²	71,6	1,83	1,44 x 10 ⁻¹
	r	0,9801	0,9718	0,9854	0,9728
	s	0,2624	0,2856	0,1143	0,1343
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	52,38	47,55	24,37	20,58
	A (s ⁻¹)	9,96 x 10 ⁻¹	3,28 x 10 ⁻¹	5,44 x 10 ⁻²	6,90 x 10 ⁻³
	r	0,9876	0,9836	0,9868	0,9786
	s	0,1055	0,1107	0,0505	0,0548
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	81,42	73,76	41,52	35,36
	A (s ⁻¹)	9,62 x 10 ²	1,72 x 10 ²	4,91	3,79 x 10 ⁻¹
	r	0,9797	0,9712	0,9850	0,9722
	s	0,2517	0,2736	0,1099	0,1288

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.16. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LCu.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		A2	F1	F3	R2
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	14,56	39,38	61,50	31,16
	A (s ⁻¹)	5,33 x 10 ⁻³	1,49	1,61 x 10 ³	9,58 x 10 ⁻²
	r	0,9741	0,9871	0,9612	0,9675
	s	0,0577	0,1090	0,3019	0,1393
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,24	40,99	63,87	32,42
	A (s ⁻¹)	1,14x 10 ⁻²	3,40	3,45 x 10 ³	2,14 x 10 ⁻¹
	r	0,9763	0,9880	0,9726	0,9713
	s	0,0484	0,0919	0,2190	0,1138
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	13,88	37,77	59,13	29,90
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	3,40	3,45 x 10 ³	2,14 x 10 ⁻¹
	r	0,9763	0,9880	0,9726	0,9713
	s	0,0500	0,0920	0,2190	0,1138

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.17. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra LCo.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		A2	F1	R2	R3
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	14,56	39,40	31,16	33,73
	A (s ⁻¹)	5,33 x 10 ⁻³	1,50	9,58 x 10 ⁻²	1,22 x 10 ⁻¹
	r	0,9741	0,9871	0,9675	0,9754
	s	0,0580	0,1100	0,1393	0,1343
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,24	41,00	32,42	35,11
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	3,40	2,14 x 10 ⁻¹	6,90 x 10 ⁻³
	r	0,9763	0,9900	0,9713	0,9786
	s	0,0485	0,0920	0,1140	0,0548
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,92	42,60	33,68	36,49
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	3,40	2,14 x 10 ⁻¹	2,76 x 10 ⁻¹
	r	0,9800	0,9880	0,9700	0,9780
	s	0,0500	0,1000	0,1140	0,1074

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.18. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RSO.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		A2	D3	F1	F2
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	9,96	61,12	39,40	22,16
	A (s ⁻¹)	1,48 x 10 ⁻³	8,92	2,00 x 10 ⁻¹	1,06 x 10 ⁻¹
	r	0,8838	0,9463	0,9489	0,9806
	s	0,0981	0,3885	0,1900	0,0824
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,24	81,00	41,00	26,68
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	7,41 x 10 ²	3,40	5,09 x 10 ⁻¹
	r	0,9763	0,9840	0,9880	0,9631
	s	0,0485	0,2100	0,0910	0,1070
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	20,52	100,36	37,80	31,20
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	7,41 x 10 ²	3,40	5,09 x 10 ⁻¹
	r	0,9800	0,9839	0,9900	0,9600
	s	0,0484	0,2099	0,1000	0,1069

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.19. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RCr.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		A2	D2	D3	F1
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	14,15	67,81	77,14	38,48
	A (s ⁻¹)	4,59 x 10 ⁻³	1,11 x 10 ²	2,24 x 10 ²	1,13
	r	0,9854	0,9831	0,9907	0,9929
	s	0,0414	0,2144	0,1800	0,0780
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,24	69,78	80,74	40,99
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	2,74 x 10 ²	7,41 x 10 ²	3,40
	r	0,9763	0,9733	0,9840	0,9880
	s	0,0485	0,0236	0,2100	0,0920
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,24	71,75	84,34	43,50
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	2,74 x 10 ²	7,41 x 10 ²	3,40
	r	0,9800	0,9732	0,9839	0,9880
	s	0,0500	0,2362	0,2099	0,0919

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.20. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RNi.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		D3	F1	R2	R3
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	61,12	30,42	22,98	25,30
	A (s ⁻¹)	8,92	2,00 x 10 ⁻¹	1,44 x 10 ⁻²	1,77 x 10 ⁻²
	r	0,9463	0,9488	0,9044	0,9216
	s	0,3886	0,1883	0,2020	0,2000
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	80,74	40,99	32,42	35,11
	A (s ⁻¹)	7,41 x 10 ²	3,40	2,14 x 10 ⁻¹	2,76 x 10 ⁻¹
	r	0,9839	0,9900	0,9713	0,9780
	s	0,2000	0,1000	0,1100	0,1100
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	80,74	51,56	41,86	44,92
	A (s ⁻¹)	7,41 x 10 ²	3,40	2,14 x 10 ⁻¹	2,76 x 10 ⁻¹
	r	0,9840	0,9880	0,9700	0,9780
	s	0,2099	0,0900	0,1138	0,1075

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.21. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RCd.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		A2	D2	D3	F1
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	10,77	56,64	65,15	31,94
	A (s ⁻¹)	1,73 x 10 ⁻³	9,17	1,56 x 10 ¹	2,39 x 10 ⁻¹
	r	0,9569	0,9669	0,9794	0,9919
	s	0,0616	0,2820	0,2535	0,1160
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,41	70,00	81,42	41,52
	A (s ⁻¹)	1,65 x 10 ⁻²	3,32 x 10 ²	9,62 x 10 ²	4,91
	r	0,9705	0,9658	0,9797	0,9850
	s	0,0578	0,2840	0,2517	0,1099
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	20,05	83,36	97,69	51,10
	A (s ⁻¹)	1,60 x 10 ⁻²	3,32 x 10 ²	9,62 x 10 ²	4,91
	r	0,9700	0,9660	0,9800	0,9850
	s	0,0560	0,2840	0,2517	0,1100

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.22. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RCu.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		A2	D2	D3	F1
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	14,56	67,26	77,72	39,38
	A (s ⁻¹)	5,33 x 10 ⁻³	1,11 x 10 ²	2,89 x 10 ²	1,49
	r	0,9741	0,9696	0,9822	0,9871
	s	0,0579	0,2904	0,2541	0,1090
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	22,13	93,06	104,79	53,87
	A (s ⁻¹)	9,19 x 10 ⁻²	1,07 x 10 ⁵	3,84 x 10 ⁵	1,15 x 10 ²
	r	0,9965	0,9995	0,9996	0,9972
	s	0,0259	0,0412	0,0403	0,0556
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	26,01	98,07	114,76	61,85
	A (s ⁻¹)	3,46 x 10 ⁻¹	3,95 x 10 ⁵	4,10 x 10 ⁶	9,43 x 10 ²
	r	0,9961	0,9968	0,9998	0,9969
	s	0,0327	0,1109	0,0321	0,0694

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

Tabela 4.23. Parâmetros cinéticos obtidos pela aplicação de funções $g(\alpha)$ à equação de Coats-Redfern para a amostra RCo.

ϕ	Parâmetro	Mecanismos			
		A2	D2	D3	F1
5 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	10,00	54,87	62,87	30,55
	A (s ⁻¹)	1,43 x 10 ⁻³	6,42	9,88	1,77 x 10 ⁻¹
	r	0,9634	0,9732	0,9837	0,9855
	s	0,0547	0,2522	0,2236	0,1025
10 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	15,24	69,78	80,74	40,99
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	2,74 x 10 ²	7,41 x 10 ²	3,40
	r	0,9763	0,9733	0,9840	0,9880
	s	0,0485	0,2362	0,2100	0,0919
15 °C.min ⁻¹	E (kJ.mol ⁻¹)	20,37	84,69	98,61	51,43
	A (s ⁻¹)	1,14 x 10 ⁻²	2,74 x 10 ²	7,41 x 10 ²	3,40
	r	0,9763	0,9732	0,9839	0,9880
	s	0,0485	0,2362	0,2090	0,1000

ϕ é a razão de aquecimento; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; r é o coeficiente de correlação linear; s é o desvio padrão

A escolha do mecanismo que melhor descreve a reação de decomposição térmica das amostras em estudo foi realizada com base nos dados do coeficiente de correlação e desvio padrão. Dentre os modelos estudados, o escolhido foi aquele que apresentou maior coeficiente de correlação e menor desvio padrão. Entretanto, a escolha de um determinado modelo, porém, não descarta os demais, haja vista que estes apresentam valores para os parâmetros cinéticos bastante próximos.

O modelo que melhor se ajustou para a amostra LES foi o F1, as amostras LNi, LCd, LCu e LCo também apresentaram um melhor ajuste para este modelo, este foi também o modelo que apresentou o melhor ajuste para as amostras RSO e RM. O modelo F1 é baseado na primeira ordem da reação com nucleação caótica e este relacionado a um único núcleo por partícula. A amostra LCr ajustou-se melhor no modelo R3, este modelo baseia-se na estrutura geométrica com crescimento nuclear tridimensional e simetria esférica das partículas da amostra.

4.4.2. Determinação dos parâmetros cinéticos pelos métodos Coats-Redfern, Madhusudanan, Horowitz-Metzger e Van Krevelen

Os parâmetros cinéticos determinados pelo método não-isotérmico foram: ordem de reação (n), energia de ativação aparente (E) e fator pré-exponencial (A). A determinação dos parâmetros cinéticos para as amostras em estudo foi realizada utilizando-se a fração decomposta (α) de 0,10 a 0,90.

Para se obter uma maior confiabilidade na elucidação dos parâmetros cinéticos não-isotérmicos das amostras foram utilizadas três diferentes razões de aquecimento (5, 10 e 15 °C.min⁻¹), levando em consideração que o segundo estágio de decomposição térmica das amostras como o mais significativo.

Os dados cinéticos obtidos através dos métodos propostos por COATS e REDFERN (1964), MADHUSUDANAN et al. (1993), HOROWITZ e METZGER (1963) e VAN KREVELEN et al. (1951) para as amostras estão apresentados nas Tabelas 4.24 a 4.35.

Tabela 4.24. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LES, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	3,22	3,20	4,82	3,80
	E (kJ.mol ⁻¹)	79,45	79,25	110,14	90,90
	A (s ⁻¹)	2,44 x 10 ⁴	2,55 x 10 ⁴	3,84 x 10 ⁷	1,15 x 10 ¹¹
	r	0,9968	0,9968	0,9981	0,9971
10 °C.min ⁻¹	n	0,86	0,94	1,23	1,06
	E (kJ.mol ⁻¹)	62,04	64,12	95,46	74,16
	A (s ⁻¹)	6,46 x 10 ²	1,18 x 10 ³	1,29 x 10 ⁵	3,43 x 10 ⁹
	r	0,9999	0,9999	0,9998	1,0000
15 °C.min ⁻¹	n	1,29	1,41	1,84	1,59
	E (kJ.mol ⁻¹)	44,22	45,03	53,16	46,76
	A (s ⁻¹)	1,05 x 10 ¹	1,49 x 10 ¹	2,02 x 10 ²	6,92 x 10 ⁶
	r	0,9834	0,9840	0,9885	0,9894

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.25. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LCr, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	1,86	1,87	2,46	2,15
	E (kJ.mol ⁻¹)	60,12	60,70	79,45	70,18
	A (s ⁻¹)	1,82 x 10 ²	2,33 x 10 ²	1,94 x 10 ⁴	6,14 x 10 ⁸
	r	0,9992	0,9994	0,9991	1,0000
10 °C.min ⁻¹	n	1,87	1,88	2,49	2,17
	E (kJ.mol ⁻¹)	61,37	61,95	83,53	72,39
	A (s ⁻¹)	4,04 x 10 ²	5,14 x 10 ²	5,34 x 10 ⁴	1,68 x 10 ⁹
	r	0,9987	0,9988	0,9986	0,9986
15 °C.min ⁻¹	n	1,39	1,53	2,11	1,66
	E (kJ.mol ⁻¹)	33,15	35,86	48,79	40,05
	A (s ⁻¹)	4,5 x 10 ⁻¹	9,90 x 10 ⁻¹	30,79	8,30 x 10 ⁵
	r	0,9963	0,9963	0,9965	0,9961

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.26. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LNi, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	1,65	1,70	2,31	1,95
	E (kJ.mol ⁻¹)	55,65	57,13	78,80	66,85
	A (s ⁻¹)	6,53 x 10 ¹	1,03 x 10 ²	1,32 x 10 ⁴	2,90 x 10 ⁹
	r	0,9999	0,9999	0,9988	1,0000
10 °C.min ⁻¹	n	2,19	2,13	2,99	2,50
	E (kJ.mol ⁻¹)	6,99 x 10 ¹	6,87 x 10 ¹	97,26	81,73
	A (s ⁻¹)	2,50 x 10 ³	2,09 x 10 ³	8,58 x 10 ⁵	1,21 x 10 ¹⁰
	r	0,9983	0,9985	0,9986	1,0000
15 °C.min ⁻¹	n	1,87	1,95	2,56	2,28
	E (kJ.mol ⁻¹)	61,42	63,71	84,93	74,96
	A (s ⁻¹)	4,18 x 10 ²	7,79 x 10 ²	7,61 x 10 ⁴	3,05 x 10 ⁴
	r	0,9984	0,9985	0,9984	0,9980

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.27. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LCd, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	2,08	2,06	2,74	2,29
	E (kJ.mol ⁻¹)	64,44	64,27	83,91	57,22
	A (s ⁻¹)	5,18 x 10 ²	5,55 x 10 ²	5,82 x 10 ⁴	3,51 x 10 ⁷
	r	0,9999	0,9985	0,9986	0,9997
10 °C.min ⁻¹	n	2,35	2,43	3,87	2,83
	E (kJ.mol ⁻¹)	43,09	44,78	69,39	52,40
	A (s ⁻¹)	0,46 x 10 ¹	0,78 x 10 ¹	2,19 x 10 ³	1,45 x 10 ⁷
	r	0,9982	0,9983	0,9984	0,9977
15 °C.min ⁻¹	n	1,99	1,91	2,77	2,25
	E (kJ.mol ⁻¹)	64,17	62,47	89,01	73,96
	A (s ⁻¹)	8,62 x 10 ²	6,58 x 10 ²	2,23 x 10 ⁵	2,69 x 10 ⁴
	r	0,9984	0,9984	0,9985	1,0000

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.28. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LCu, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	1,70	1,62	2,28	1,94
	E (kJ.mol ⁻¹)	49,58	48,34	65,87	57,22
	A (s ⁻¹)	1,77 x 10 ¹	1,49 x 10 ¹	1,25 x 10 ³	3,51 x 10 ⁷
	r	0,9989	0,9987	0,9986	0,9997
10 °C.min ⁻¹	n	1,95	1,97	2,73	2,24
	E (kJ.mol ⁻¹)	64,48	65,34	89,81	74,49
	A (s ⁻¹)	6,90 x 10 ²	9,32 x 10 ²	2,06 x 10 ⁵	2,30 x 10 ⁹
	r	0,9987	0,9989	0,9988	0,9970
15 °C.min ⁻¹	n	2,03	2,06	2,84	2,41
	E (kJ.mol ⁻¹)	65,22	66,33	91,74	79,39
	A (s ⁻¹)	1,04 x 10 ³	1,49 x 10 ³	3,38 x 10 ⁵	6,91 x 10 ⁹
	r	0,9986	0,9987	0,9987	1,0000

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.29. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra LCo, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	2,00	1,97	2,65	2,25
	E (kJ.mol ⁻¹)	60,28	49,00	79,36	68,41
	A (s ⁻¹)	2,23 x 10 ²	2,28 x 10 ²	2,37 x 10 ⁴	4,85 x 10 ⁶
	r	0,9991	0,9991	0,9990	0,9989
10 °C.min ⁻¹	n	2,03	2,08	2,80	2,39
	E (kJ.mol ⁻¹)	63,20	64,77	87,82	75,43
	A (s ⁻¹)	5,87 x 10 ²	9,34 x 10 ²	1,43 x 10 ⁵	3,22 x 10 ⁹
	r	0,9993	0,9969	0,9992	1,0000
15 °C.min ⁻¹	n	1,91	1,84	2,55	2,13
	E (kJ.mol ⁻¹)	62,12	60,79	84,49	71,18
	A (s ⁻¹)	4,97 x 10 ²	4,13 x 10 ²	6,95 x 10 ⁴	1,33 x 10 ⁹
	r	0,9986	0,9986	0,9985	0,9996

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.30. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RSO, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	3,15	3,05	2,30	1,90
	E (kJ.mol ⁻¹)	44,56	43,40	38,80	31,36
	A (s ⁻¹)	1,57 x 10 ¹	1,32 x 10 ¹	4,35	1,39 x 10 ⁵
	r	0,8350	0,8369	0,9222	0,9093
10 °C.min ⁻¹	n	1,81	1,75	1,95	1,86
	E (kJ.mol ⁻¹)	143,05	139,76	157,56	148,51
	A (s ⁻¹)	7,43x10 ¹⁰	3,73 x 10 ¹⁰	2,32x10 ¹²	7,80x10 ¹⁰
	r	0,9707	0,9708	0,9726	0,9708
15 °C.min ⁻¹	n	1,95	1,86	2,44	2,10
	E (kJ.mol ⁻¹)	92,22	89,98	112,32	100,07
	A (s ⁻¹)	2,33 x 10 ⁶	1,32 x 10 ⁶	4,08 x 10 ⁸	4,34 x 10 ¹²
	r	0,9996	0,9994	0,9995	1,0000

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.31. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RCr, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	1,31	1,49	1,91	1,58
	E (kJ.mol ⁻¹)	43,62	47,13	59,83	51,49
	A (s ⁻¹)	0,40 x 10 ⁻¹	1,06 x 10 ¹	3,48 x 10 ²	8,50 x 10 ⁶
	r	0,9955	0,9956	0,9955	0,9965
10 °C.min ⁻¹	n	0,33	0,51	0,78	0,67
	E (kJ.mol ⁻¹)	42,13	45,31	67,76	56,46
	A (s ⁻¹)	0,66 x 10 ⁻¹	1,65 x 10 ¹	1,99 x 10 ³	6,58 x 10 ⁷
	r	1,0000	1,0000	0,9998	1,0000
15 °C.min ⁻¹	n	0,01	0,01	0,00	0,00
	E (kJ.mol ⁻¹)	25,84	26,19	44,90	35,050
	A (s ⁻¹)	2,00 x 10 ⁻¹	2,50 x 10 ⁻¹	1,95 x 10 ¹	6,32 x 10 ⁵
	r	0,9956	0,9958	0,9998	1,0000

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.32. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RNi, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	1,53	1,59	2,25	1,88
	E (kJ.mol ⁻¹)	39,78	41,12	57,87	49,06
	A (s ⁻¹)	0,18 x 10 ⁻¹	0,28 x 10 ⁻¹	1,91 x 10 ²	5,46 x 10 ⁷
	r	0,9952	0,9953	0,9955	0,9965
10 °C.min ⁻¹	n	0,51	0,47	0,88	0,69
	E (kJ.mol ⁻¹)	43,92	43,62	68,85	55,15
	A (s ⁻¹)	1,07 x 10 ¹	1,13 x 10 ¹	2,46 x 10 ³	5,04 x 10 ⁷
	r	0,9998	1,0000	0,9998	0,9967
15 °C.min ⁻¹	n	1,08	0,92	1,59	1,16
	E (kJ.mol ⁻¹)	44,46	41,94	71,92	53,78
	A (s ⁻¹)	1,39 x 10 ¹	0,86 x 10 ⁻¹	3,79 x 10 ³	4,08 x 10 ⁷
	r	0,9998	0,9997	0,9998	0,9992

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.33. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RCd, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	1,83	1,90	2,51	2,15
	E (kJ.mol ⁻¹)	45,49	47,12	61,67	53,67
	A (s ⁻¹)	0,67 x 10 ⁻¹	1,13 x 10 ¹	471,43	5,46 x 10 ⁶
	r	0,9935	0,9935	0,9942	0,9970
10 °C.min ⁻¹	n	0,50	0,43	0,84	0,58
	E (kJ.mol ⁻¹)	43,93	43,13	68,81	53,89
	A (s ⁻¹)	1,10 x 10 ¹	1,02 x 10 ¹	2,36 x 10 ³	3,76 x 10 ⁷
	r	1,0000	1,0000	0,9998	0,9998
15 °C.min ⁻¹	n	0,36	0,31	0,77	0,55
	E (kJ.mol ⁻¹)	45,02	44,55	71,49	57,00
	A (s ⁻¹)	1,75 x 10 ¹	1,77 x 10 ¹	5,34 x 10 ³	9,66 x 10 ⁷
	r	1,0000	1,0000	0,9998	0,9991

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.34. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RCu, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	1,59	1,59	2,23	1,89
	E (kJ.mol ⁻¹)	40,59	41,00	85,56	53,67
	A (s ⁻¹)	0,20 x 10 ⁻¹	0,26 x 10 ⁻¹	1,99 x 10 ³	1,56 x 10 ⁷
	r	0,9928	0,9930	0,9935	0,9976
10 °C.min ⁻¹	n	0,59	0,60	0,84	0,66
	E (kJ.mol ⁻¹)	46,25	46,76	68,27	55,05
	A (s ⁻¹)	1,76 x 10 ¹	2,26 x 10 ¹	2,22 x 10 ³	4,54 x 10 ⁷
	r	1,0000	1,0000	0,9997	0,9948
15 °C.min ⁻¹	n	0,65	0,61	0,90	0,74
	E (kJ.mol ⁻¹)	52,05	51,37	74,91	62,11
	A (s ⁻¹)	9,16 x 10 ¹	8,76 x 10 ¹	1,24 x 10 ⁴	3,08 x 10 ⁸
	r	1,0000	0,9999	0,9964	0,9992

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Tabela 4.35. Parâmetros cinéticos não-isotérmicos obtidos para a amostra RCo, pelas equações de CR, MD, HM e VK.

ϕ	Parâmetro	Método			
		CR	MD	HM	VK
5 °C.min ⁻¹	n	1,64	1,72	2,23	1,83
	E (kJ.mol ⁻¹)	40,07	41,74	54,56	46,37
	A (s ⁻¹)	0,19 x 10 ⁻¹	0,33 x 10 ⁻¹	101,35	2,86 x 10 ⁶
	r	0,9925	0,9925	0,9933	0,9975
10 °C.min ⁻¹	n	0,95	0,99	1,58	1,29
	E (kJ.mol ⁻¹)	5,73 x 10 ¹	5,82 x 10 ¹	93,23	73,67
	A (s ⁻¹)	2,31 x 10 ²	3,17 x 10 ²	3,49 x 10 ⁵	3,32 x 10 ⁹
	r	0,9988	0,9988	0,9977	0,9950
15 °C.min ⁻¹	n	0,55	0,58	0,91	0,72
	E (kJ.mol ⁻¹)	49,43	50,30	75,43	61,37
	A (s ⁻¹)	4,62 x 10 ¹	6,44 x 10 ¹	1,13 x 10 ⁴	2,45 x 10 ⁸
	r	1,0000	1,0000	0,9998	0,9999

ϕ é a razão de aquecimento; n é a ordem de reação; E é a energia de ativação; A é o fator pré-exponencial; CR é Coats-Redfern; MD é Madhusudanam; HM é Horowitz-Metzger; e VK é Van Krevelen.

Analisando as Tabelas 4.24 a 4.35, pode-se observar que os parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos utilizados neste trabalho apresentaram sempre valores de coeficiente de correlação bastante próximos ou iguais a 1,0. Nos dados obtidos pelos métodos integrais (CR e MD) observou-se também que os parâmetros cinéticos apresentaram valores próximos entre si. Este mesmo fato ocorreu de maneira semelhante com os parâmetros obtidos pelos métodos de aproximação (HM e VK). Entretanto, os valores obtidos pelos métodos integrais sempre foram menores que aqueles obtidos por métodos aproximados, estes dois fatos estão relacionados com os diferentes tipos de tratamento matemático pelas equações de cada método passam para serem resolvidas.

Considerando os valores para as energias de ativação das amostras LM apresentaram de um modo geral valores maiores que a amostra LES, analisando todos os métodos e todas as razões de aquecimento, este fato reforça a hipótese de quebra de ligações químicas abordada durante a análise dos dados das curvas TG e DTA (Tabela 4.8 e 4.9).

Diferentemente, as amostras RM apresentaram valores de energia de ativação menores que os encontrados na amostra RSO, analisando todas as razões de aquecimento e os métodos empregados, demonstrando que existe certa resistência das amostras RM a decomposição térmica, e confirmada pelo maior decomposição da amostra RSO, que possui uma maior percentual de matéria orgânica (Tabela 4.9).

4.5. Parâmetros termodinâmicos de ativação

Os parâmetros termodinâmicos de ativação obtidos pela decomposição térmica das amostras foram determinados a partir da energia de ativação obtida pelo método não-isotérmico proposto por COATS e REDFERN (1964) a razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Na Tabela 4.36 são apresentados os parâmetros termodinâmicos obtidos para as amostras estudadas neste trabalho, considerando que o segundo evento de decomposição como o mais representativo das curvas TG não-isotérmicas.

Tabela 4.36. Parâmetros termodinâmicos de ativação para as amostras de LES, LM, RSO e RM.

Amostras	T _{pico} (K)	ΔH [#] (kJ.mol ⁻¹)	ΔS [#] (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG [#] (kJ.mol ⁻¹)
LES	600,45	57,05	-0,21	180,23
LCr	623,55	27,97	-0,27	193,79
LNi	617,65	64,83	-0,19	184,73
LCd	625,95	37,89	-0,25	192,21
LCu	614,35	59,37	-0,20	185,18
LCo	612,95	58,10	-0,21	184,43
RSO	572,25	138,29	-0,50	167,19
RCr	615,95	37,01	-0,24	186,99
RNi	616,75	38,79	-0,24	186,47
RCd	618,15	38,79	-0,24	186,68
RCu	618,65	46,91	-0,22	184,01
RCo	619,95	52,19	-0,21	184,83

Conforme os valores apresentados na Tabela 4.36, podemos observar que os valores de LES e LM apresentaram pequenas variações da entropia de ativação, já nas amostras de RSO e RM observou-se um aumento dos valores de entropia nas amostras que sorveram os metais.

Os valores negativos da entropia de ativação indicam que a decomposição no estado ativado possui uma estrutura mais ordenada que antes da decomposição térmica das amostras e que as reações no estado ativado são mais lentas do que o esperado (LOPES, 2005; NAIR e RADHAKRISHNAN, 1997).

Valores de energia livre de Gibbs podem apresentar informações a respeito do tipo de sorção predominante, onde valores deste parâmetro acima de 20 kJ.mol⁻¹ pode ser associada à quimissorção (TAMURA e FURUICH, 1997), o que foi observado em todas as amostras que sorveram metais.

Capítulo 5.0

5.0 - Conclusões

Os estudos combinados do processo de bioadsorção dos metais pelos dois biossólidos, análise química, espectroscópicas, térmicas e cinéticas levaram as seguintes conclusões:

- ✓ A bioadsorção dos metais ocorreu de forma contínua durante o período de operação dos reatores, sendo mais acentuadas nos reatores carregados como LES, que apresentou, provavelmente, uma maior eficiência de remoção em relação ao RSO;
- ✓ a análise elementar (carbono, hidrogênio e nitrogênio) dos biossólidos apresentou uma maior presença de constituintes inorgânicos no LES e de orgânicos no RSO;
- ✓ os resultados da análise de EDX das amostras demonstraram a presença dos metais após processo de bioadsorção nos dois biossólidos, onde o RSO apresentou maiores concentrações em relação ao LES, devido, possivelmente, ao mecanismo de retenção intracelular do células vivas;
- ✓ os espectros absorção eletrônica na região UV-visível das amostras apresentaram uma superposição das bandas de grupos carbonilados nos dois biossólidos, apenas as amostras RM apresentaram pequenos deslocamentos em relação aos RSO, o que pode ser atribuído à coordenação entre metal-oxigênio;

- ✓ os espectros vibracionais na região do IV indicaram a presença de estiramentos relacionados a compostos inorgânicos oxigenados e de compostos orgânicos carbonilados nas amostras LES e RSO, apresentando o deslocamento e desaparecimentos de bandas após o processo de biossorção dos metais, o surgimento de bandas no IV sugerem a formação de ligações coordenadas entre metal-oxigênio;
- ✓ a determinação da acidez total, carboxílica e fenólica das amostras, sugeriram a existência de uma maior participação de sistema inorgânico nos dois biossólidos na reatividade dos ligantes desses biossólidos;
- ✓ o processo de biossorção dos metais pelo LES e RSO apresentando uma maior ou menor capacidade de biossorção dependendo do metal em relação ao biossólido. Os resultados das taxas de remoções do metal das soluções seguiram essas mesmas tendências;
- ✓ os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich apresentaram valores diferentes para cada metal, logo as propriedades dos metais apresentam uma influência importante no processo de biossorção dos mesmos;
- ✓ os valores de entropia de ativação para todas as amostras foram negativos, o que indica que a decomposição no estado ativado ocorre sobre uma estrutura mais ordenada que antes do processo de biossorção que os biossólidos foram submetidos.
- ✓ os valores de energia livre do Gibbs mostraram que o tipo de adsorção predominante nos reatores desta pesquisa foi a quimissorção.

Capítulo 6.0

6.0 – Sugestões Para Trabalhos Futuros

Visando dar continuidade a este trabalho, sugerem-se as seguintes propostas:

- Montar novos sistemas de bioissorção, utilizando-se de novas configurações e outros metais pesados, com o intuito de observar a capacidade de bioissorção e seletividade do LES e RSO;
- estudar as interações dos metais pesados com ligantes carboxílicos sintéticos, objetivando a determinação dos parâmetros químicos, termodinâmicos e espectroscópicos, buscando o entendimento do mecanismo de bioissorção dos metais;
- a realização de estudos visando aumentar a estabilidade do adsorvedor em meios agressivos, como a baixos valores de pH ou ainda em sistemas aquecidos;
- estudos da estabilidade dos compostos químicos formados nos substratos estudados neste trabalho.

Capítulo 7.0

7.0 - Referências Bibliográficas

1. ALLOWAY, B. J. Heavy metals in soils. Wiley, New York, 1990.
2. ALVES, V. A.; DA SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Análise por difração de raios X de filmes óxidos cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂. *Química Nova*, 23 (5) (2000) 608-613.
3. AMACHER, M. C. Determination of ionic activities in soil solutions and suspensions: principal limitations. *Soil Science Society of America Journal*, 48 (1984) 519-524.
4. APHA; AWWA; WEF. Standard methods for examination of water and wastewater. Twentieth edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington. CD-ROM, 1998.
5. ARICAN, B.; GOKEAY, C. F.; YETIS, U. Mechanistics of nickel sorption by activated sludge. *Process Biochemistry*, 37 (2002) 1307-1315.
6. AKSU, Z.; AKPIMAR, D. Competitive biosorption of phenol and chromium (VI) from binary moistures onto dried anaerobic activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*, 7 (2001) 183-193.
7. ATKINS, P. Físico-Química. Sexta edição, volume 3, LTC, Rio de Janeiro, 1999.

8. BAIRD, C. Química ambiental. Segunda edição, Bookman, Porto Alegre, 1999.
9. BAKER, D. E.; ANACHER, M. C.; DOTY, W. T. Monitoring sewage sludge, soils and crops for zinc and cadmium. In: LOHER, R. C.(Ed) Land as a waste management alternative, Ann Arbor Scientific, Ann Arbor, (1977) 261-281.
10. BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Avaliação do processo de biossorção de níquel em colunas verticais carregadas com biossólidos. In: Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, CD-ROM, 2005a.
11. BARROS, A. J. M.; LEITE, V. D.; SANTOS, V. D. dos; SANTOS, J. C. O.; SOUZA, A. G. Estudo da termodecomposição do lodo de esgoto e do resíduo sólido vegetal usado na sorção de metais. In: Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande, CD-ROM, 2005b.
12. BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Processo de biossorção de metais pesados em bioreatores carregados com lodo de esgoto. In: Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ/ II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada - CBTERMO, Curitiba, CD-ROM, 2004.
13. BARROS Jr., L. M. B.; MACEDO, G. R.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, E. P.; E SILVA, S. F. Remoção de metais pesados presentes nas águas de produção de campos de petróleo. In: XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química/ I Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada, Natal, CR-ROM, 2002.
14. BARROS JR., L. M; MACEDO, G. R.; DUARTE, M. M. L; SILVA, E. P. Biosorption of heavy metal from petroleum industrial wastewaters. In: Proceedings of *ENPROMER*, 2 (2001) 1267-1272.

15. BARROW, N. J. Reactions of anions and cations with variable-charge soils. *Advances in Agronomy*. 38 (1985) 183-229.
16. BARRY, G. A.; CHUDEK, P. J.; BEST, E. K.; MOODY, P. W. Estimating sludge application rates to land based on heavy metal and phosphorus sorption characteristics of soil. *Water Research*, 29 (1995) 2031-2034.
17. BENJAMIN, M. M.; LECKIE, J. O. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79 (1981) 209-221.
18. BERGLUND, S.; DAVIS, R. D.; L'HERMITE, P. Utilization of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals. D. Reidel Publisher, Dordrecht, 1984.
19. BOIS, L; BONHMMÉ, A; RIBES, A; PAIS, B; RAFFIN, G; TESSIER, F. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption. *Colloids and Surfaces*, (2003) 1-10.
20. BRANCO, S. M. Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária. Terceira edição, CETESB/ASCETESB, São Paulo, 1986.
21. BREY, W. S. Physical chemistry and its biological applications, Academic Press, London, 1978.
22. BRUNO, V. R. M. Adsorção de cobre e chumbo em material particulado: efeito da matéria orgânica dissolvida, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 2000.
23. CANDEIA, R. A. Síntese e caracterização de pigmentos cerâmicos à base de ferrita, Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2004.

24. CARDOSO, L. P. Estudo da remoção de compostos orgânicos derivados da produção de poliéster presentes em efluentes industriais, por meio de sorção em hidróxidos duplos lamelares do sistema Mg-Al-CO₃, Dissertação de Mestrado, USP, Ribeirão Preto, 2002.
25. CHAO, T. T.; ZHUO, L. Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soils Science Society of America Journal*, 47 (1983) 225-232.
26. CLARISSE, M. D.; AMORIM, M. C. V.; LUCAS, E. F. Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados. *Revista de Química Industrial*, 715 (1999) 16-24.
27. COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201 (1964) 68-69.
28. CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides, VHS, Weinheim, 1996.
29. DEIANA, S. Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge, manure and wormcompost. *Soil Science*, 150 (1990) 420-424.
30. DOLLIMORE, D. The applications of thermal analysis in studying the thermal decomposition of solids. *Thermochimica Acta*, 203 (1992) 7-23.
31. DUARTE, M. S. B. Utilização de resíduos sólidos orgânicos no processo de biossorção de metais pesados, Dissertação de Mestrado, PRODEMA/UFPB/UEPB, Campina Grande, 2003.
32. ECCLES, H. Removal of heavy metals from effluent streams – why select a biological process? *Journal International Biodetermination Biodegradation*, 44 (5) (1995) 5-16.

33. EGGLESTON, C. M.; SIGG, L.; STUMM, W.; SULZBERGER, B.; WEHRLI, B.; ZOBRIST, J. Interfacial chemistry. A key to the understanding of chemical processes in natural waters and in water technology. *EAWAG-News*, 32/33 (1992) 10-16.
34. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Update #2 to quality criteria for water 1986. Office of water regulations and standards. Criteria and standards division. Washington, 1987.
35. FELLEBERG, G. Introdução aos problemas da poluição ambiental. EPU, São Paulo, 1980.
36. FERREIRA, A. B. de H. Novo Aurélio século XXI: o dicionário de língua portuguesa. Terceira edição, Nova Fronteira, Rio de Janeiro, 1999.
37. FERENC, W.; WALKÓW-DZIEWULSKA, A. 2,3-Dimethoxybenzoates of heavy lanthanides and yttrium. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71 (2003) 375-386.
38. FILEP, G. Soil chemistry: process and constituents, Akadémiai Kiadó, Budapeste, 1999.
39. FITCH, A.; HELMKE, P. Donan equilibrium/graphite furnace atomic adsorption estimates of soil extract complexation capacities. *Analytical Chemical Acta*, 61 (1989) 1295-1298.
40. FOUREST, E.; SERRE, A.; ROUX, J. -C. Contribution of carboxyl groups to heavy metal binding sites in fungal cell wall. *Toxicology and Environmental Chemistry*, 54 (1996) 1-10.
41. FUJI, R.; HENDRICKSON, L. L.; COREY, R. B. Ionic activities of trace metals in sludge-amended soils. *Science Total Environmental*, 28 (1983) 179-190.

42. GARDINER, J. The chemistry of cadmium in natural water – I . A study of cadmium complex formation using specific-ion electrode. *Water Research*, 8 (1974) 23-30.
43. GILKES, R. J.; MCKENZIE, R. M. Geochemistry and mineralogy of manganese in soils. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. Manganese in soils and plants. Kluwer Academic, Dordrecht, 1988.
44. GOMES, N. C. M.; MENDONÇA-HAGLER, L. C. S.; SAVVAIDIS, I. Metal bioremediation by microorganisms. *Revista Microbiology*, 29 (2) (1998) 85-92.
45. GUIMARÃES, E. Caracterização química, espectroscópica e por análise térmica de ácidos húmicos e vermicompostos obtidos de esterco de diferentes animais. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, 1997.
46. HARRIS, D. C. Análise química quantitativa. Quinta edição, LTC, Rio de Janeiro, 2001.
47. HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. Thermal analysis: fundamental and applications to polymer science. John Wiley, New York, 1997.
48. HUGHES, M. N. The inorganic chemistry of biological processes. John Wiley, New York, 1975.
49. HIRSCH, D.; BONINI, A. Cadmium speciation in soil solutions. *Journal of Environmental Quality*, 19 (1990) 366-372.
50. HOROWITZ, H. H.; METZGER, G. A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical Chemistry*, 35 (1963) 1464-1468.
51. JI, G. L.; LI, H. Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, I. R. Chemistry of variable charge soils, Oxford University Press, New York, 1997.

52. KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements in soils and plant, CRR Press, Boca Raton, 1987.
53. KARAPANACIOTIS, N.; STERRIT, R.; LESTER, J. N. Heavy metal complexation in sludge amended soil. The role of organic matter in metal retention. *Environmental Technology*, 12 (1991) 1107-1116.
54. KIEKENS, L. Behaviour of heavy metals in soils. In: BERGLUND, S.; DAVIS, R. O.; L'HERMITE, P. Utilization of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals, D. Reidel Publisher, Dordrecht, 1983.
55. KRATOCHVIL, D. E.; VOLESKY, B. Advances in the biosorption of heavy metals. *Reviews Tibtech*, 16 (1998) 291-300.
56. KURUP, M. R. P.; LUKOSE, E.; MURALEEDHARAN, K. Synthesis, characterization and thermal studies of some iron(II) complexes of vanillin oxime. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59 (2000) 815-825.
57. LAWS, E. A. Aquatic pollution: an introductory text. Second edition, Interscience, New York, 1993.
58. LECKIE, J. O. Coordination chemistry at the at the solid/solution interface. In: KRAMER, J. R.; ALLEN, H. E. Metal speciation: theory, analysis and application. Lewis Publishers, Chelsea, 1988.
59. LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. Tradução: Toma, H. E. *et al.*, quinta edição, Edgard Blucher, São Paulo, 1999.
60. LEE, S.; YANG, J. Removal of copper in aqueous solution by apple wastes. *Separation Science and Technology*, 32 (8) (1997) 1371-1387.
61. LINDSAY, W. I. Chemical equilibria in soils. John Wiley, New York, 1979.

62. LOMBI, E.; GERZABEK, M. H. Determination of mobile heavy metal fraction in soil: result of a plot experiment with sewage sludge. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29 (1998) 2545-2556.
63. LOPES, W. S. Síntese, caracterização e cinética de decomposição térmica de complexos de lantanídeos, Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa, 2005.
64. MADHUSUDANAN, P. M.; KRISHNAN, K.; NINAN, K. N. New equations for kinetics analysis of non-isothermal reactions. *Thermochimica Acta*, 221 (1993) 13-21.
65. MALLIKARJUNA, N. N.; VENKATARAMAN, A. Adsorption of Pb^{2+} ions on nanosized $\gamma-Fe_2O_3$: formation of surface ternary complexes on ligand complexation. *Talanta*, 60 (2003) 139-147.
66. MANGRICH, A. S.; LOBO, M. A.; TANCK, C. B.; WYPYCH, F.; TOLEDO, E. B. S.; GUIMARÃES, E. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part I. correlation between chemical, thermal and FTIR spectroscopic analyses of four humic acids from earthworm-composted animal manure. *Journal Brazilian Chemistry Society*, 11 (2) (2000) 164-169.
67. MARTINÉZ, C. E.; McBRIDE, M. B. Solubility of Cd, Cu, Pb and Zn in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environmental Science Technology*, 32 (1998) 743-748.
68. MATTIGOD, S. V.; PAGE, A. L. Assessment of metal pollution in soil. In: THORTON, I. Applied environmental geochemistry. Academic Press, New York, 1983.

69. MATTIGOD, S. V.; SPOSITO, G.; PAGE, A. L. Factors affecting the solubilities of trace metals in soils. In: DOWDY, R. H.; RYAN, J. A.; VOLK, V. V.; BAKER, D. E. Chemistry in the soil environmental. American Society of Agronomy. Wiscosm, 1981.
70. McBRIDE, M. B.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J. J.; SUAVE, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. *Soil Science*, 162 (7) (1997) 487-500.
71. McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? *Journal of Environmental Quality*, 24 (1995) 5-18.
72. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. *Vogel*, Análise química quantitativa. Sexta edição. LTC, Rio de Janeiro, 2000.
73. MERCÊ, A. L. R.; FERNANDES, E.; MANGRICH, A. S.; SIERAKOWSKI, M. R. Evaluation of the complexes of galactomannan of leucaena and Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} . *Journal Brazilian Chemistry Society*, 1 (3) (2000) 224-231.
74. MOOLENAAR, S. W.; BELTRAMI, P. Heavy metal in the environmental. Heavy metal blanches of an Italian soil as affect by sewage sludge and Bordeaux moisture applications. *Journal of Environmental Quality*, 27 (1998) 828-835.
75. MOORE, W. J. Físico-química. Quarta edição, volume 2, Edgard Blucher, São Paulo, 1999.
76. MORRISON, R.; BOYD, R. Química orgânica. Décima terceira edição, Caluoste Gulbenkian, Lisboa, 1997.

77. MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. de. Análise térmica de materiais. Ieditora, São Paulo, 2002.
78. NAIR, M. K. M.; RADHAKRISHNAN, P. K. Thermal decomposition kinetics and mechanism of lanthanide perchlorate complexes of 4-N-(4'-antipyrylmethylidene)aminoantipyrine. *Thermochimica Acta*, 292 (1997) 115-122.
79. NAKAMOTO, K. Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. Wiley Interscience, New York, 1970.
80. NASCIMENTO FILHO, A. P. Contribuição ao estudo de substâncias tipo ácido húmico por redução degradativa com amálgama de sódio, Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 1990.
81. NORVELL, W. A. Equilibria of metal chelates in soil solution. In: MORTVEDT, J. J.; GIORDANO, P. M.; LINDSAY, W. L. Micronutrients in agriculture, Soil Science Society America, Madison, 1971.
82. NORVELL, W. A. Inorganic reaction of manganese in soils. In: GRAHAM, R. D.; HANNAM, R. J.; UREN, N. C. Manganese in soils and plants, Kluwer Academic, Boston, 1988.
83. NUNES, L. M. Cinética da decomposição térmica de complexos dialquilditiocarbonatos de cádmio(II) no estado sólido, Dissertação de Mestrado, UFPB, 1995.
84. OBRADOR, A.; RICO, M. I.; MINGIT, J. I.; ALVAREZ, J. M. Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil-sludge mixtures: effect of soil type and contact time. *The Science of the Total Environment*, 206 (1997) 117-126.
85. OHLWEILER, O. A. Fundamentos da análise instrumental. LTC, Rio de Janeiro, 1981.

86. OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C.; FIERRO, J. L. G.; REYES, P.; OPORTUS, M. Efeito do cromo nas propriedades catalíticas da MCM-41. *Química Nova*. 28 (1) (2005) 37-41.
87. ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em solução, Tese de Doutorado, IPEN/USP, São Paulo, 2000.
88. OTERO, M.; CALVO, L. F.; ESTRADA, B.; GARCIA, A. I.; MORÁN, A. Thermogravimetry as a technique for establishing the stabilization progress of sludge from wastewater treatment plants. *Thermochemica Acta*, 389 (2002) 121-132.
89. PADMAVATHY, V.; VASUDEVAN, P.; DHINGRA S. C. Biosorption of nickel (II) ions on baker's yeast. *Process Biochemistry*, 38 (2003) 1389-1395.
90. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to spectroscopy: a guide for students of organic chemistry. Second Edition, Harcourt Brace College Publishers, New York, 1996.
91. PETRONI, S. L. G. Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa. Potencialidades de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes, Dissertação de Mestrado, IPEN/USP, São Paulo, 1999.
92. PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. *Química Nova*, 23 (4) (2000) 477-481.
93. PRADO, A. G. S.; SOUZA, S. M.; DA SILVA, W. T. L.; REZENDE, M. O. de O. Desenvolvimento de um sistema de filtração e titulação para determinação da acidez de ácidos húmicos. *Química Nova*, 22 (6) (1999) 894-896.

94. PINTO, G. A. S.; LEITE, S. G. F.; CUNHA, C. D.; MESQUITA, L. M. DE S. Aplicação de microrganismos no tratamento de resíduos: a remoção de metais pesados de efluentes líquidos. In: www.estagio.br/methodus/5/capitulo09.htm. Acesso em 06 dez 2001.
95. RASHID, M. A. Absorption of metals on sedimentary and peat humic acids. *Chemical Geology*, 13 (1974) 115-123.
96. ROSS, S. M. Retention, transformation and mobility of toxic metal in soil-plant systems. In: ROSS, S. M. Toxic metal in soil-plant system. John Wiley, Chichester, 1994.
97. SAIAM, A. R.; HELMKE, P. A. The pH depending of free ionic activities and total dissolved concentrations of copper and cadmium in soil solution. *Geoderma*, 83 (1998) 281-291.
98. SASTRE, I.; VICENTE, M. A.; LOBO, M. C. Behaviour of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge. *Land Degradation and Development*, 12 (2001) 27-33.
99. SAWYER, C. N.; McCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. Chemistry for environmental engineering. Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1994.
100. SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Ionic strength and electrostatic effects in biosorption of protons. *Environmental Science & Technology*, 31 (1997) 1863-1971.
101. SCHMIDT, J. P. Understanding phytotoxicity thresholds for trace elements in land-applied sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*, 26 (1997) 4-10.
102. SCHNEIDER, I. A. H. Biossorção de metais pesados com biomassa de macrófitos aquáticos, Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 1995.

103. SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. *Plant and Soil*, 130 (1990) 1-25.
104. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química inorgânica. Tradução Gomes, M. A. B *et al.*, Terceira edição, Bookman, Porto Alegre, 2003.
105. SILVA, M. C. D. Estudo termoanalítico e cinético dos complexos bis(dialquilditiocarbamato)Zn(II), Dissertação de Mestrado, UFPB, João Pessoa, 2000.
106. SILVA, S. A.; PRASAD, S.; SILVA, M. C. D.; FERNANDES JR., V. J.; ARAÚJO, A. S.; SINFÔNIO, F. S. M.; CONCEIÇÃO, M. M.; SOUZA, A. G. Thermal analysis of the powder and the bran of algaroba. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75 (2004) 411-471.
107. SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. R.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Copper adsorption in oxidic soils, after removal of organic matter and iron oxides. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33 (2002) 3581-3592.
108. SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. R.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolos ácidos. *Scientia Agrícola*, 56 (1999) 1117-1122.
109. SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. *Journal of Soil Science*, 43 (1992) 77-98.
110. SINGH, M. Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO₃ and exchangeable ions. *Geoderma*, 5 (1971) 219-227.
111. SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; DA COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, 24 (3) (2001) 324-330.

112. SOUZA, A. G.; SANTOS, J. C. O.; CONCEIÇÃO, M. M.; SILVA, M. C. D.; PRASAD, S. A thermoanalytic and kinetic study of sunflower oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21 (2) (2004) 265-273.
113. SPARKS, D. L. Environmental soil chemistry, Academic Press, San Diego, 1995.
114. SPOSITO, G. Chemical equilibria and kinetics in soils. New York. Oxford University Press, 1994.
115. SPOSITO, G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems. *Chimia*, 43 (1989) 169-176.
116. SPOSITO, G. The chemical forms of trace metals in soils. In: THORTON, I. Applied environmental geochemistry, Academic Press, London, 1983.
117. STRASKO, J.; OLSAZAK-HUMIENIK, M.; MOJEJKO, J. Study of the mechanism and kinetic parameter of the thermal decomposition of cobalt sulphate hexahydrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 59 (2000) 935-942.
118. STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. Third edition, John Wiley & Sons, New York, 1996.
119. STUMM, W. Chemistry of the solid-water interface process at the mineral-water and particle-water interface, Wiley, New York, 1992
120. TAMURA, H.; FURUICHI, R. Adsorption affinity of divalent heavy metal ions for metal oxides evaluated by modeling with the Frumkin isotherm. *Journal of Colloids and Interface Science*, (1997) 241-249.
121. TOMA, H. E. Química bioinorgânica, série química. OEA/PRDCT, coleção de monografias científicas, New York, 1985.

122. VALDMAN, E.; LEITE, S. G. F. Biosorption de Cd, Zn and Cu by *Sargassum* sp. waste biomass. *Bioprocess Engineering*, 22 (2000) 171-173.
123. VAN KREVELEN, D. W.; VAN HEERDEN, C.; HUTJENS, F. J. Kinetics study by termogravimetry. *Fuel*, 30 (1951) 253-258.
124. VOLESKY, B.; HOLAN, Z. R. Biosorption of heavy metal. *Biotechnology Progress*, 11 (3) (1995) 235-250.
125. VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals. CRC press. Montreal, 1989.
126. WENDLANT, W. W. Thermal analyses. Third edition, John Wiley and Sons, New York, 1986.
127. WOLKE, S. I. Química organometálica de superfície de metais dos grupos 5 e 6: reatividade dos complexos $[V(=N^tBu)(Np_3)]$, Np = neopentila, e $[MO(=CHCMe_2Ph)(=NAr)(OR)_2]$, Ar = 2,6-i-Pr₂-C₆H₃, R = ^tBu e CMe(CF₃)₂, em relação à superfície de óxidos inorgânicos, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 2000.
128. YU, T. R.; SUN, H. Y.; ZHING, H. Specific adsorption of cations. In: YU, T. R. Chemistry of variable charge soils, Oxford University Press, New York, 1997.

Capítulo 8.0

8.0 - Apêndices

8.1. Sobreposição das Curvas TG/DTG

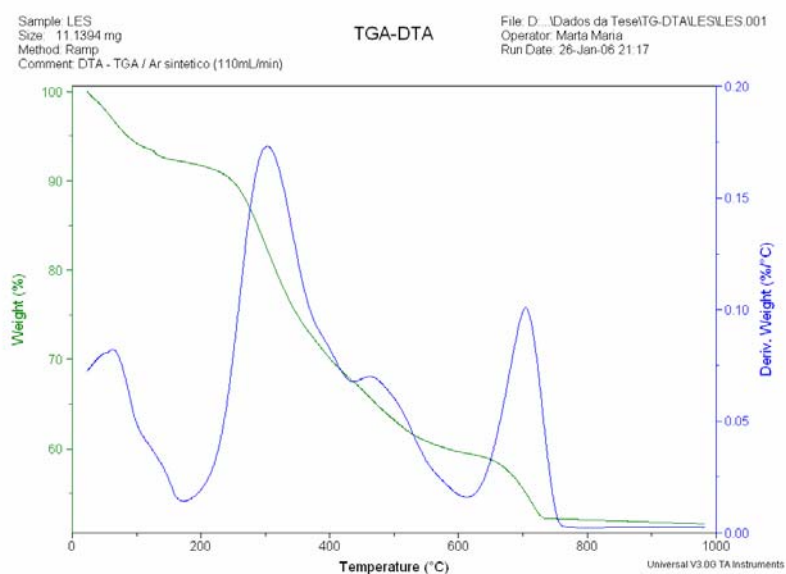


Figura 8.1. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra LES.

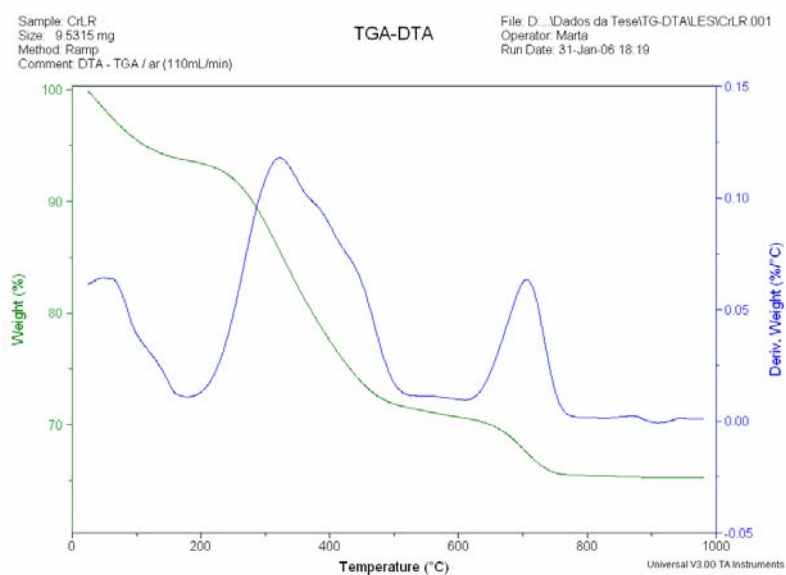


Figura 8.2. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra LCr.

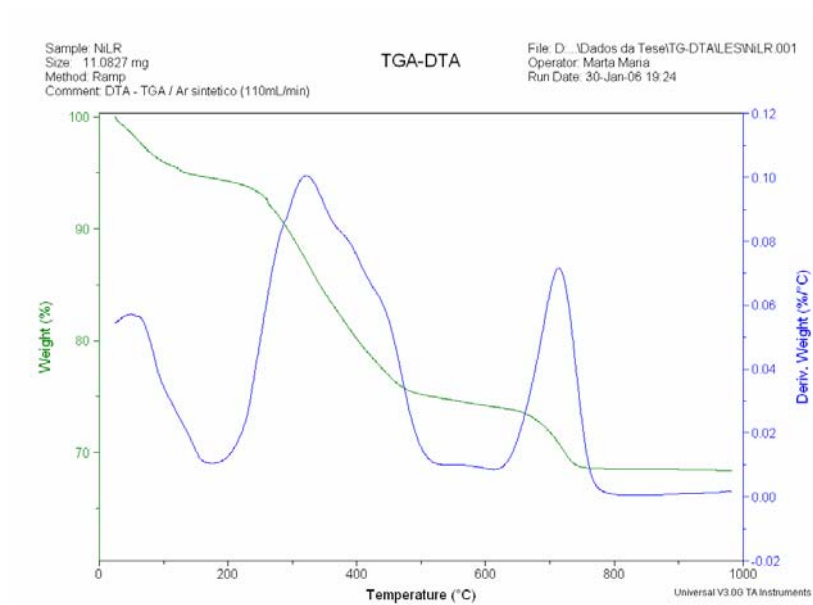


Figura 8.3. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra LNi.

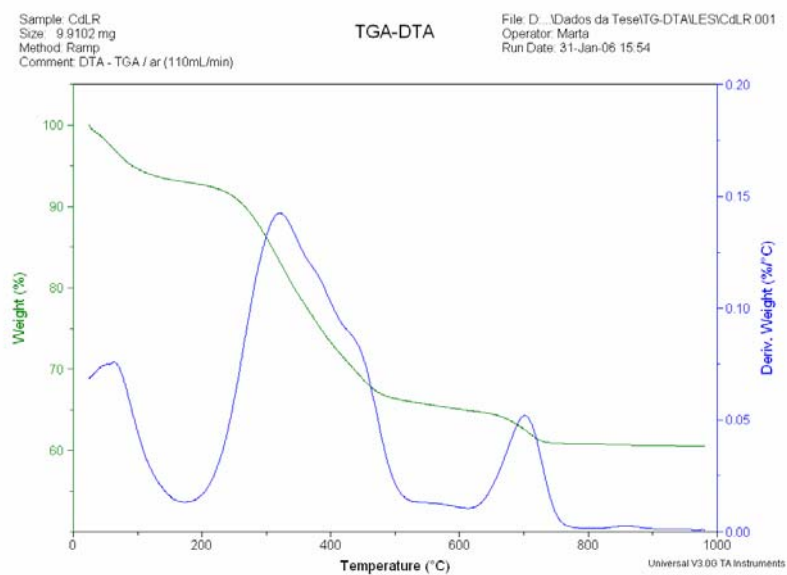


Figura 8.4. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra LCd.

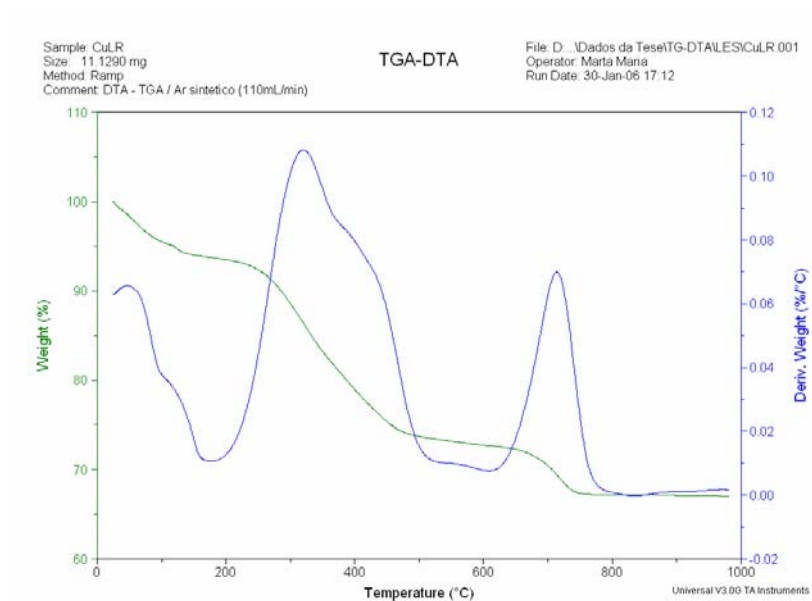


Figura 8.5. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra LCu.

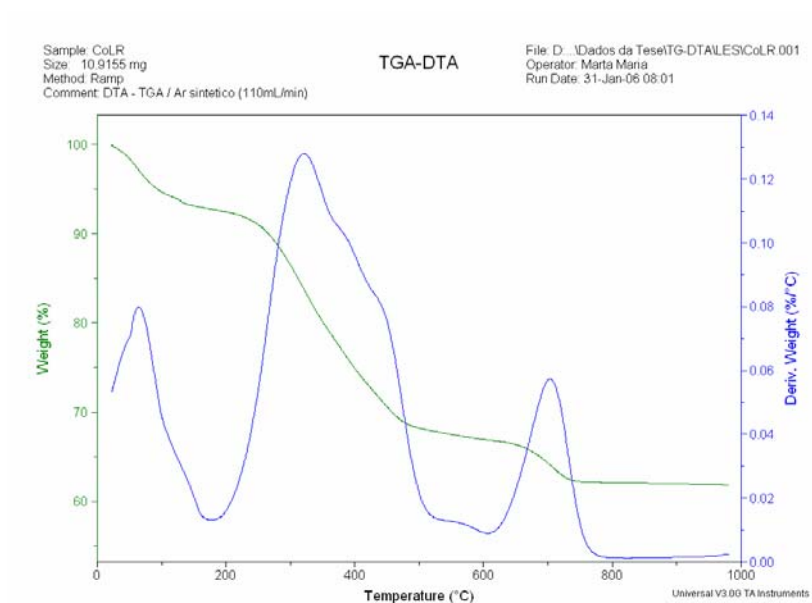


Figura 8.6. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra LCo.

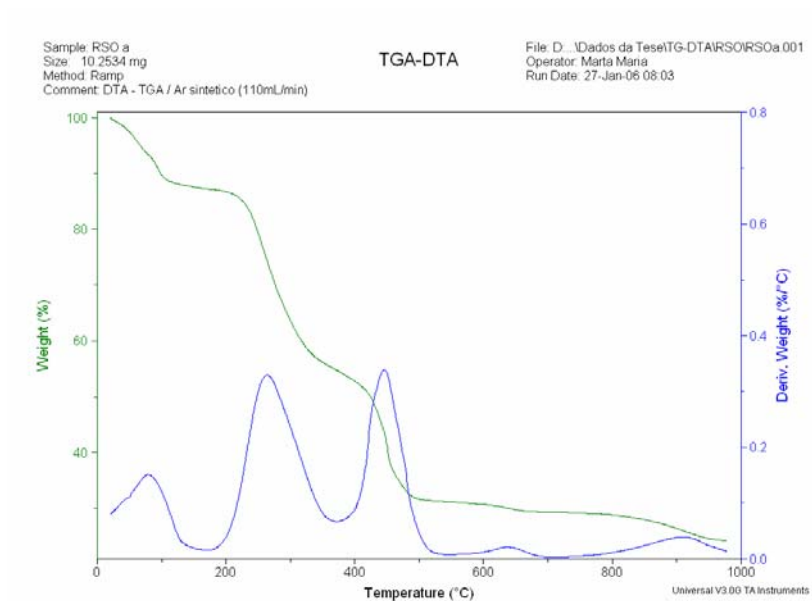


Figura 8.7. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra RSO.

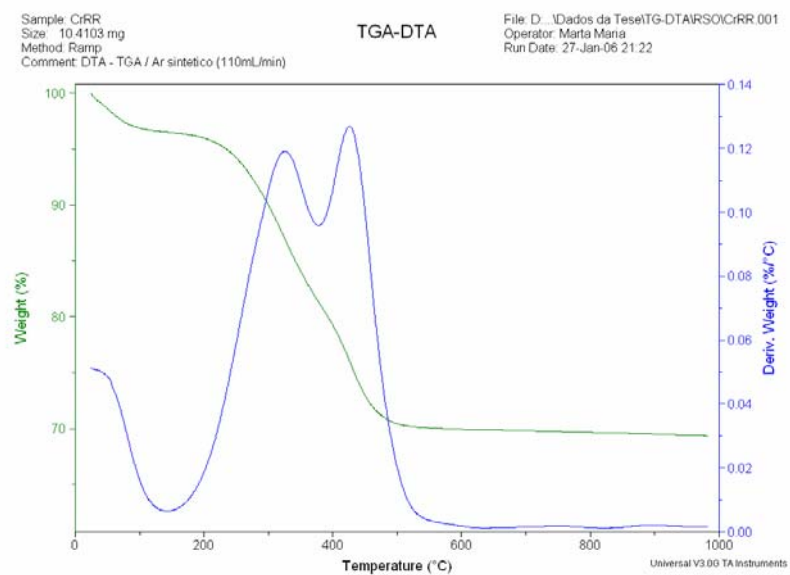


Figura 8.8. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra RCr.

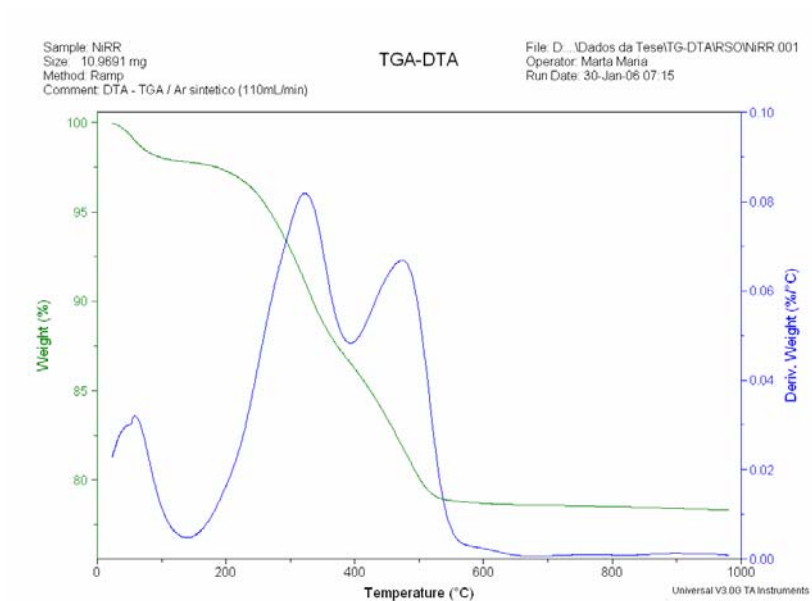


Figura 8.9. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra RNi.

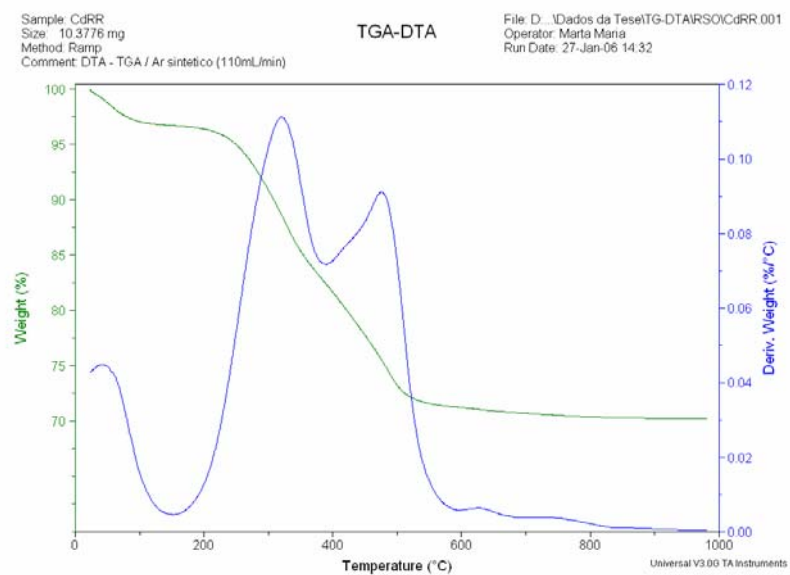


Figura 8.10. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra RCd.

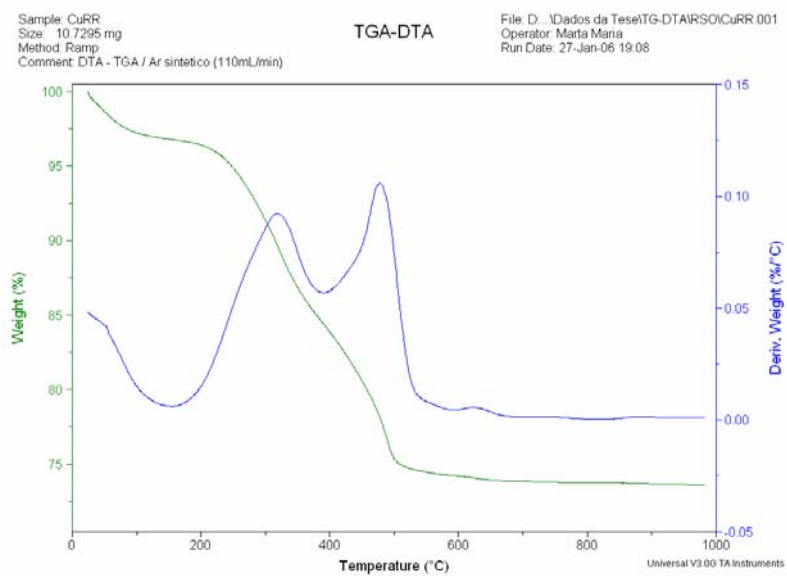


Figura 8.11. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra RCu.

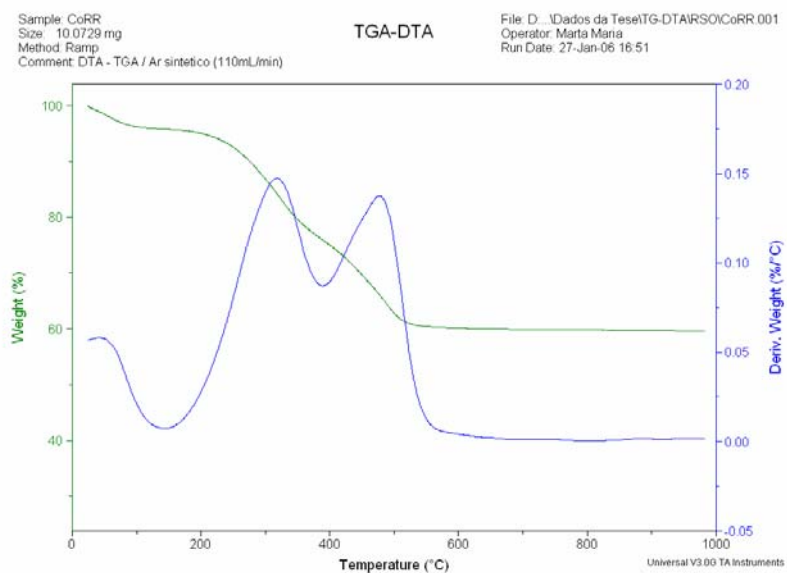


Figura 8.12. Sobreposição das curvas TG/DTG da amostra RCo.

8.2. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas

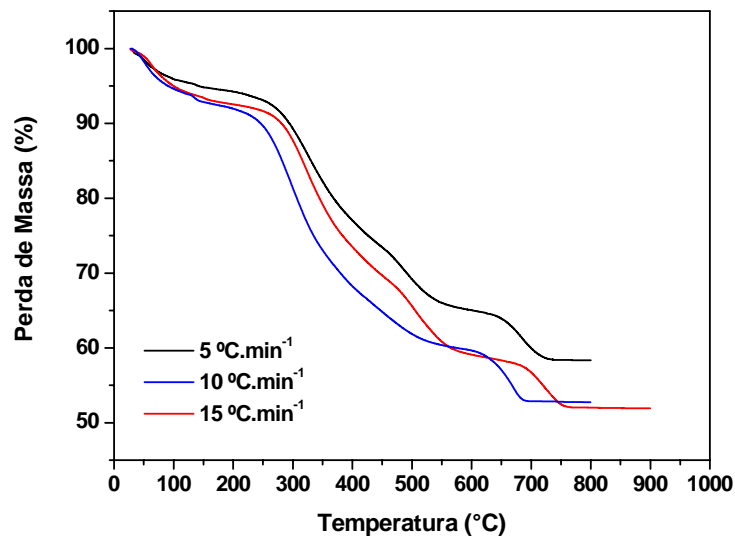


Figura 8.13. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra LES.

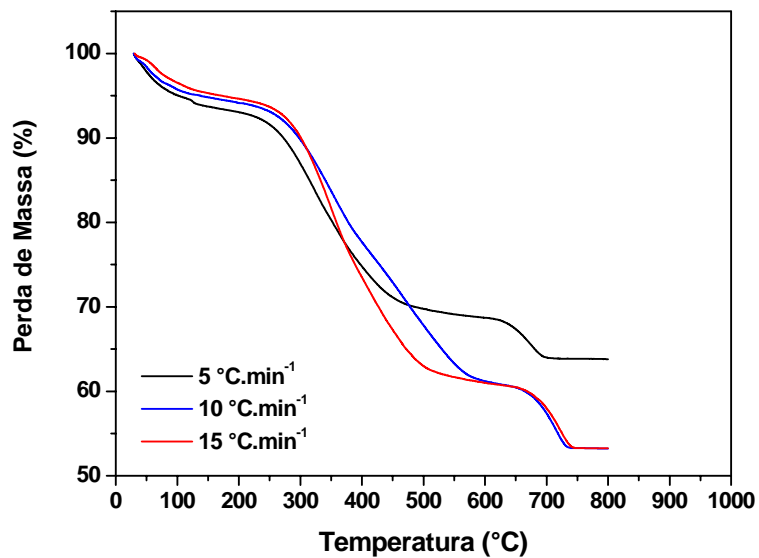


Figura 8.14. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra LCr.

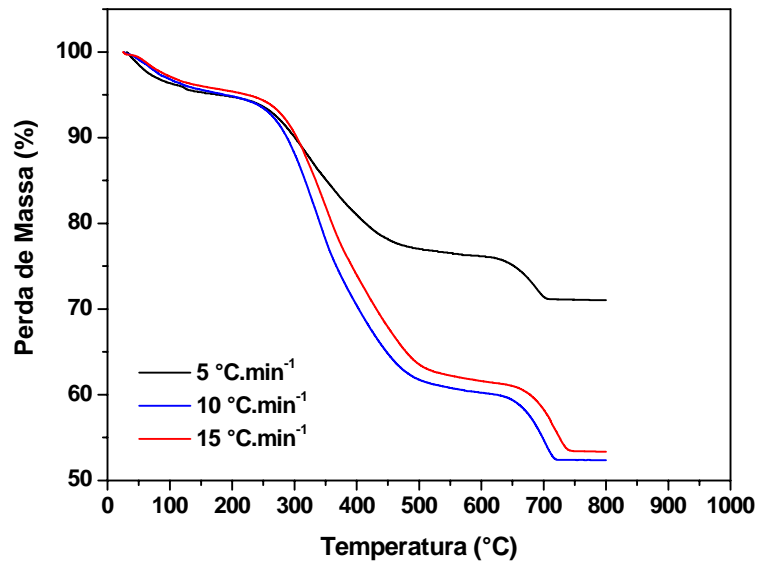


Figura 8.15. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra LNi.

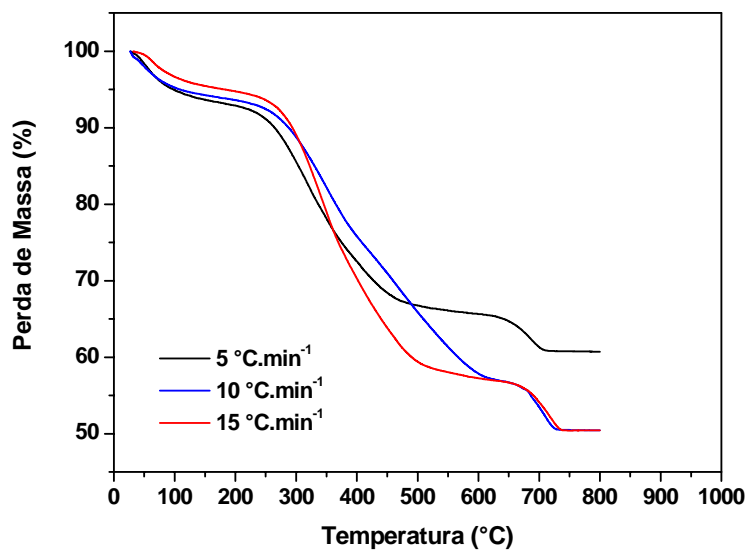


Figura 8.16. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra LCd.

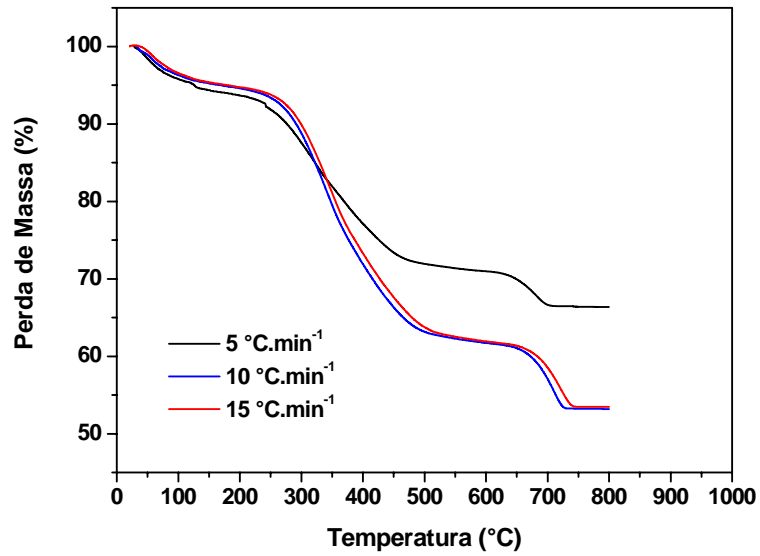


Figura 8.17. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra LCu.

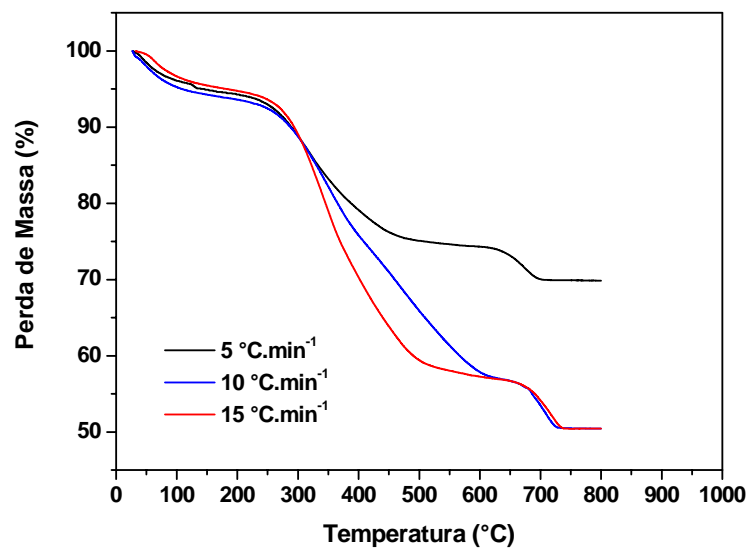


Figura 8.18. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra LCo.

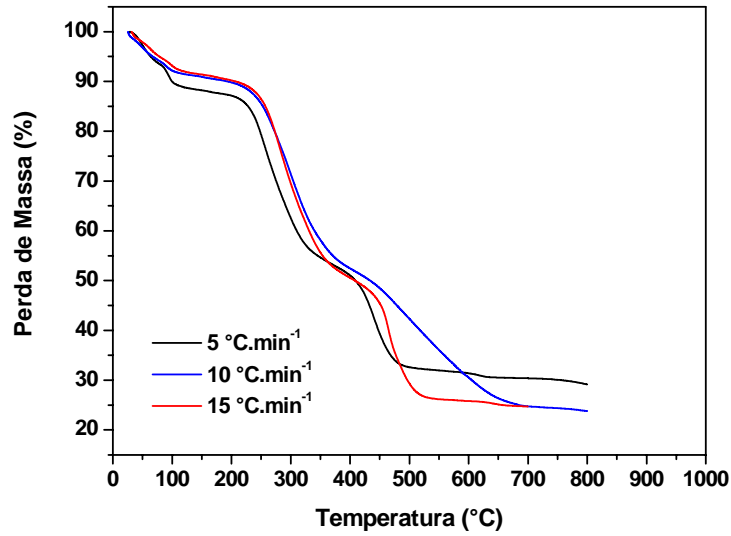


Figura 8.19. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra RSO.

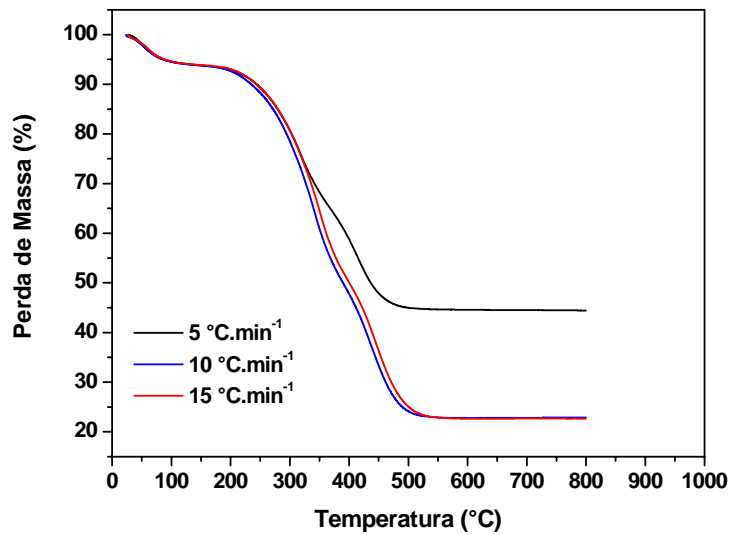


Figura 8.20. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra RCr.

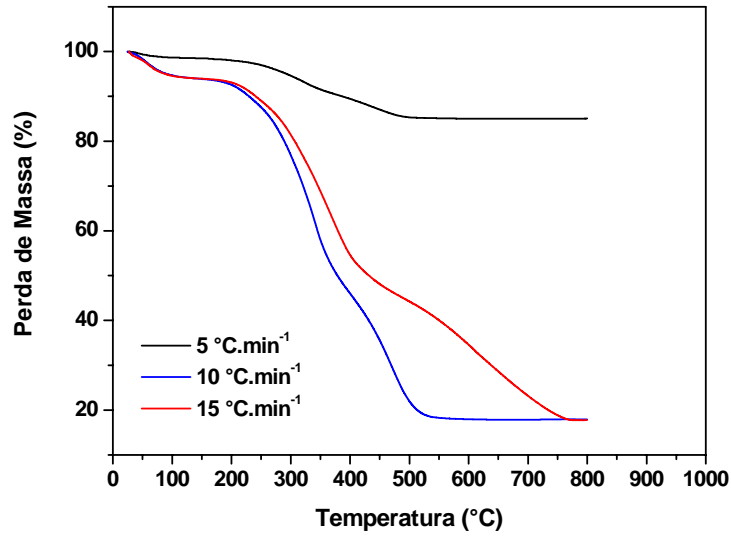


Figura 8.21. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra RNi.

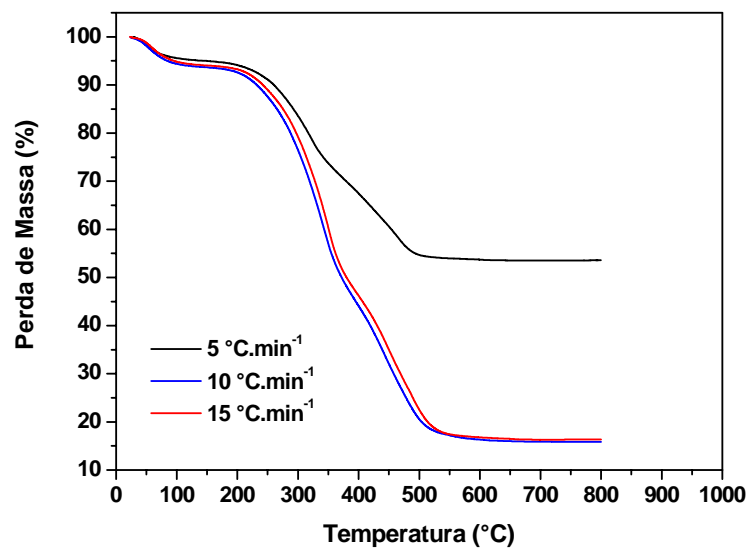


Figura 8.22. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra RCd.

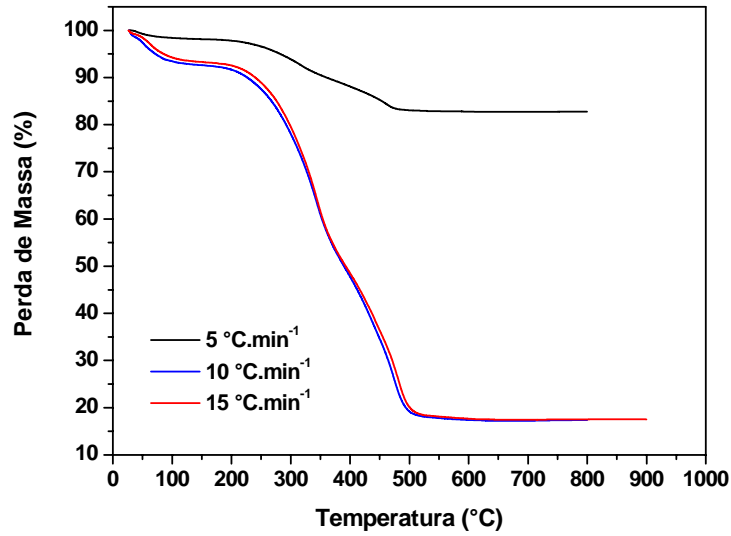


Figura 8.23. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra RCu.

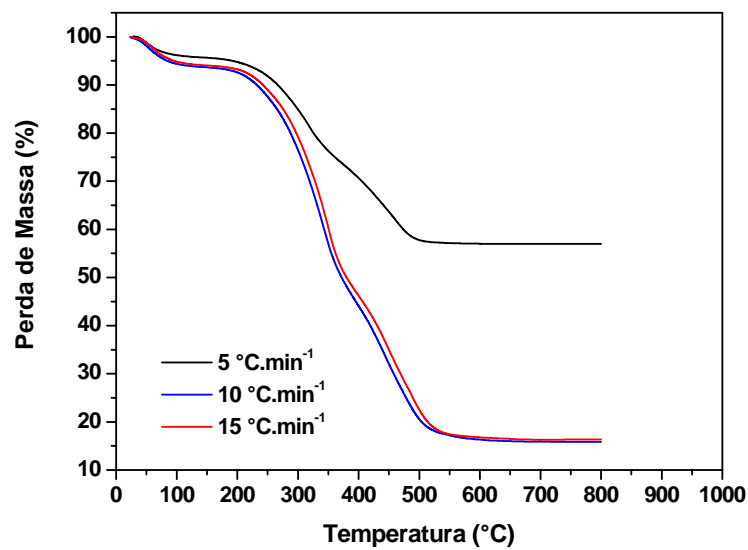


Figura 8.24. Sobreposição das curvas termogravimétricas não-isotérmicas a diferentes taxas de aquecimento para a amostra RCo.

8.3. Trabalhos publicados

➤ Trabalhos em revistas

1. BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Thermal decomposition study of the sewage sludge and of the organic waste used in the sorption of metals. *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, 83 (2) (2006) 291-295.
2. BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Biosorption process of the heavy metals in bioreactors loaded with sanitary sewage sludge. *Brazilian Journal of Chemistry Engineering*, 23 (2) (2006) 153-162.
3. BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Biosorption of heavy metals in upflow sludge columns. *Biosource Technology*, (IN PRESS).
4. BARROS, A. J. M.; PRASAD, S.; LEITE, V. D.; SOUZA, A. G. Estudo termogravimétrico do processo de sorção de metais pesados por resíduos sólidos orgânicos. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 11 (2) (2006) 184-190.

➤ Trabalhos completos em anais de eventos

1. BARROS, Aldre Jorge Moraes; LEITE, Valderi Duarte; SANTOS, Vandeci Dias dos; SANTOS, José Carlos Oliveira; SOUZA, Antonio Gouveia. III - 102 - Estudo da termodecomposição do lodo de esgoto e do resíduo sólido vegetal usado na sorção de metais. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2005, Campo Grande. Anais. 2005.

2. BARROS, Aldre Jorge Morais; PRASAD, Shiva; LEITE, Valderi Duarte; SOUZA, Antonio Gouveia. III – 104 - Avaliação do processo de biossorção de níquel em colunas verticais carregadas com biossólidos. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2005, Campo Grande. Anais. ABES, 2005.
3. BARROS, Aldre Jorge Morais; PRASAD, Shiva; LEITE, Valderi Duarte; SOUZA, Antonio Gouveia. III – 145 - Estudo da modificação do perfil termogravimétrico do RSO usado na sorção de metais pesados. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2005, Campo Grande. Anais. 2005.
4. BARROS, Aldre Jorge Morais; LEITE, Valderi Duarte; PRASAD, Shiva; SOUZA, Antônio Gouveia. Avaliação quimiométrica do processo de biossorção de cromo III em colunas verticais de lodo de esgoto. In: IV SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 2004, Porto Alegre. 2004.
5. BARROS, Aldre Jorge Morais; LEITE, Valderi Duarte; PRASAD, Shiva; SOUZA, Antônio Gouveia. Influência do pH na remoção de metais pesados pelo processo de sorção. In: IV SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 2004, Porto Alegre. 2004.
6. BARROS, Aldre Jorge Morais; PRASAD, Shiva; LEITE, Valderi Duarte; SOUZA, Antônio Gouveia. Processo de biossorção de cromo e níquel em bioreatores carregados com lodo de esgoto sanitário. In: IV SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 2004, Porto Alegre. 2004.
7. BARROS, Aldre Jorge Morais; LEITE, Valderi Duarte; PRASAD, Shiva; SOUZA, Antônio Gouveia. Uso de uma técnica termogravimétrica no estudo da decomposição de lodo de esgoto sanitário. In: IV SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL, 2004, Porto Alegre. 2004.

8. BARROS, Aldre Jorge Morais; LEITE, V D; PRASAD, S; SOUZA, A G. Avaliação quimiométrica do processo de bio sorção de metais pesados em colunas verticais de lodo de esgoto. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ/ II CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA - CBTERMO, 2004, CURITIBA. 2004.
9. BARROS, Aldre Jorge Morais; PRASAD, Shiva; LEITE, Valderi Duarte. Processo de bio sorção de metais pesados em bioreatores carregados com lodos de esgoto. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA - COBEQ/ II CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA - CBTERMO, 2004, Curitiba. 2004.
10. BARROS, Aldre Jorge Morais; LEITE, Valderi Duarte; PRASAD, Shiva. Processo de sorção de cromo e níquel em bioreatores carregados com lodo de esgoto. In: XI SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - SILUBESA, 2004, Natal. 2004.
11. BARROS, Aldre Jorge Morais; LEITE, Valderi Duarte; PRASAD, Shiva; SANTOS, Ieda Maria Garcia dos; SOUZA, Antônio Gouveia. Estudo termogravimétrico de lodo de esgoto sanitário usado no processo de bio sorção de metais pesados. In: XI SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - SILUBESA, 2004, Natal. 2004.

➤ Resumos simples em anais de eventos

1. BARROS, Aldre Jorge Morais; PRASAD, Shiva; LEITE, Valderi Duarte; SANTOS, Jose Carlos de Oliveira; SOUSA, Antonio Gouveia. Avaliação estabilidade térmica do lodo de esgoto sanitário aplicado como substrato no processo de bio sorção de metais pesados. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA E II CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2004, Poços de Caldas. 2004. p. 249.

2. BARROS, Aldre Jorge Morais; SANTOS, José Carlos de Oliveira; LEITE, Valderi Duarte; SOUSA, Antonio Gouveia; DUARTE, Maria do Socorro Bezerra; SANTOS, Vandeci Dias dos. Estudo calorimétrico do lodo de esgoto sanitário utilizado na biossorção de metais. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA E II CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2004, Poços de Caldas. 2004. p. 250.
3. BARROS, Aldre Jorge Morais; OLIVEIRA, Jose Carlos de; LEITE, Valderi Duarte; SOUSA, Antonio Gouveia; DUARTE, Maria Do Socorro Bezerra; SANTOS, Vandeci Dias dos. Estudo do comportamento calorimétrico dos resíduos sólidos orgânicos na sorção de metais pesados. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA E II CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2004, Poços de Caldas. 2004. p. 314.
4. BARROS, Aldre Jorge Morais; LEITE, Valderi Duarte; PRASAD, Shiva; SANTOS, José Carlos de Oliveira; SOUSA, Antonio Gouveia. Estudo termogravimétrico do lodo de esgoto sanitário e de resíduo sólidos orgânico. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA E II CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 2004, Poços de Caldas. 2004. p. 337.