

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E  
DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE BIOSORVENTES AGROINDUSTRIAIS E DE  
BIOMASSA MICROBIANA PARA REMOÇÃO DE CHUMBO

Enrico Emanuel Tonholo

Trabalho de Graduação apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. Gabriela Cantarelli Lopes

São Carlos - SP  
2022

## BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 12 de Abril de 2022 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Prof. Gabriela Cantarelli Lopes - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Convidado: Felipe Fernando Furlan - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Professor da disciplina: Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus que me permitiu e deu condições de realizar este trabalho e toda a graduação. Gostaria também de agradecer aos meus pais que me apoiaram e deram as condições necessárias durante todo o trajeto até aqui.

Também gostaria de deixar um agradecimento à minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gabriela Cantarelli Lopes, que se dedicou a me ajudar em todas as dúvidas e dificuldades que tive na realização do presente trabalho, além de ter sido minha professora durante a graduação. Obrigado pelos ensinamentos e paciência em todo tempo que passamos juntos.

Por fim, agradeço a instituição UFSCar - Universidade Federal de São Carlos e todo seu corpo docente, técnicos e colaboradores que neste período de graduação me ensinaram os conhecimentos técnicos essenciais e me mostraram como ser um profissional ético, tanto no âmbito profissional quanto em nossas vidas.

Obrigado a todos que de alguma forma iluminaram e instigaram minha jornada.

## RESUMO

Nas últimas décadas a sociedade passou por diversas transformações, dentre as quais o avanço da tecnologia e aumento da utilização de recursos naturais foram pilares de grande parte delas. Este fato fez com que o crescimento das indústrias de transformação e os produtos obtidos a partir delas fossem fundamentais para a sociedade moderna. Neste sentido, a contaminação gerada por essas indústrias aumentou, especialmente, a contaminação por metais pesados, que podem causar danos severos ao meio ambiente. Existem metais, como o ferro (Fe) e cobre (Cu) que são importantes para o funcionamento dos organismos, em proporções adequadas. Entretanto, alguns metais, como o chumbo (Pb), são especialmente nocivos e apresentam a característica de bioacumulação, o que o torna ainda mais perigoso. As normas de tratamento de efluentes relacionadas ao chumbo são rígidas e, assim, as indústrias precisam se adaptar a elas. Atualmente, as principais formas de remoção de metais pesados de efluentes são a precipitação química, eletrólise e osmose reversa. Entretanto estes métodos apresentam algumas ineficiências e, em geral, são caros. Como alternativa a estes métodos surge a adsorção, que é um processo caracterizado pela transferência de massa, no qual uma substância em uma corrente líquida é transferida, de modo seletivo, a uma superfície de um sólido poroso. Uma forma de realizar o processo de adsorção é através da utilização de biomassa vegetal ou microbiana para remover as substâncias em correntes líquidas, dando origem ao termo biossorção. Este método se caracteriza, principalmente, por ser mais viável economicamente em relação aos métodos tradicionais de adsorção. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo o estudo da eficiência de biossorbentes usados na remoção do chumbo em efluentes. Foram analisados biossorbentes de origem agroindustrial e de origem microbiana. Os aspectos analisados foram a cinética, termodinâmica e as isotermas de adsorção de cada processo. Através da pesquisa de artigos científicos foi possível a coleta de dados de biossorbentes utilizados para a remoção de chumbo (II). A partir destes dados, que se resumiram na concentração inicial de chumbo, a dosagem de biossorvente utilizado, temperatura em que o processo foi realizado e os resultados das análises cinética, termodinâmica e das isotermas de adsorção, foi possível verificar qual dos biossorbentes se mostram boas alternativas para a remoção de Chumbo. Ao final das análises, foi possível verificar que houve um número maior de experimentos realizados com materiais de origem agroindustrial, em função da maior disponibilidade e abundâncias destes materiais. Neste sentido, também verificou-se uma vasta variedade de produtos que podem ser utilizados como biossorbentes. Em relação à cinética dos processos, foi observada uma tendência ao modelo de pseudo-segunda ordem; já em relação às isotermas observou-se, quase na totalidade, um melhor ajuste no modelo de Langmuir e, por fim, o processo apresentou uma tendência maior em ser endotérmico e possuir aumento da entropia ao longo do tempo. Desse modo, a biossorção para o metal chumbo (II) é uma boa alternativa econômica sem perda de eficiência.

**Palavras-chaves:** chumbo, tratamento de efluentes, biossorção, biomassa microbiana, biomassa agroindustrial

## ABSTRACT

In the last decades society has undergone several transformations, among which the advancement of technology and the increased use of natural resources were the pillars of most of them. This fact has made the growth of the transformation industries and the products obtained from them fundamental to modern society. In this sense, the contamination generated by these industries has increased, especially contamination by heavy metals, which can cause severe damage to the environment. There are metals, such as iron (Fe) and copper (Cu), which are important for the functioning of organisms, in appropriate proportions. However, some metals, such as lead (Pb), are especially harmful and have the characteristic of bioaccumulation, which makes them even more dangerous. Effluent treatment regulations related to lead are strict, and thus industries need to adapt to them. Currently, the main ways to remove heavy metals from wastewater are chemical precipitation, electrolysis, and reverse osmosis. However, these methods have some inefficiencies and are generally expensive. As an alternative to these methods comes adsorption, which is a process characterized by mass transfer, in which a substance in a liquid stream is selectively transferred to a surface of a porous solid. One way to perform the adsorption process is through the use of plant or microbial biomass to remove substances in liquid streams, giving rise to the term biosorption. This method is characterized mainly by being more economically feasible than traditional adsorption methods. In this context, this work aimed to study the efficiency of biosorbents used in the removal of lead in effluents. Biosorbents of agroindustrial and microbial origin were analyzed. The aspects analyzed were the kinetics, thermodynamics and adsorption isotherms of each process. Through the research of scientific articles it was possible to collect data of biosorbents used for the removal of lead (II). From these data, which were summarized in the initial concentration of lead, the dosage of biosorbent used, temperature at which the process was performed and the results of kinetic and thermodynamic analysis and adsorption isotherms, it was possible to verify which of the biosorbents are good alternatives for the removal of lead. At the end of the analyses, it was possible to verify that there was a greater number of experiments performed with materials of agroindustrial origin, due to the greater availability and abundance of these materials. In this sense, it was also verified a wide variety of products that can be used as biosorbents. In relation to the kinetics of the processes, a tendency towards a pseudo-second order model was observed. In relation to the isotherms, a better fit in the Langmuir model was almost totally observed and, finally, the process showed a greater tendency to be endothermic and have an increase in entropy over time. In general, biosorption for the metal lead (II) is a good economical alternative without loss of efficiency.

**Key-words:** lead, wastewater treatment, biosorbents, agroindustrial, microbial.

## SUMÁRIO

<b>Banca Examinadora</b>	<b>i</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>ii</b>
<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Tabelas e Quadros</b>	<b>vi</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>vii</b>
<b>1 - Introdução</b>	<b>9</b>
<b>2 - Objetivos</b>	<b>11</b>
<b>3 - Revisão bibliográfica</b>	<b>13</b>
<b>3.1 Metais Pesados</b>	<b>13</b>
<b>3.2 Chumbo</b>	<b>13</b>
<b>3.3 Tratamento de Efluentes</b>	<b>14</b>
<b>3.4 Adsorção</b>	<b>14</b>
<b>3.5 Biossorventes</b>	<b>15</b>
<b>4 - Materiais e Métodos</b>	<b>17</b>
<b>4.1 Estudo Termodinâmico</b>	<b>19</b>
<b>4.2 Estudo cinético</b>	<b>20</b>
<b>4.3 Estudo cinético</b>	<b>21</b>
<b>5 - Resultados e Discussão</b>	<b>23</b>
<b>5.1 Estudo cinético</b>	<b>23</b>
<b>5.2 Estudos de Isotermas de Adsorção</b>	<b>27</b>
<b>5.3 Estudo Termodinâmico</b>	<b>30</b>
<b>6 - Conclusões e Sugestões</b>	<b>32</b>
<b>7 - Referências Bibliográficas</b>	<b>33</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Modelo cinético para Brotos de Cravo, OMS e Folha de Gergelim	23
<b>Figura 2</b>	Modelo Cinético para <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> e <i>Cephalosporium aphidicola</i>	23
<b>Figura 3</b>	Modelagem de Langmuir para Brotos de Cravo e Palha de Milho	26
<b>Figura 4</b>	Modelagem de Langmuir para <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> e <i>Aspergillus niger</i>	27

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

### LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b>	Propriedades físico-química do chumbo	12
<b>Quadro 2</b>	Biossorventes agroindustriais	15
<b>Quadro 3</b>	Biossorventes microbianos	16
<b>Quadro 4</b>	Dados cinéticos coletados para as biomassas agroindustriais	21
<b>Quadro 5</b>	Dados cinéticos coletados para as biomassas microbianas	23
<b>Quadro 6</b>	Dados de isotermas coletados de biomassa agroindustrial	25
<b>Quadro 7</b>	Dados de isotermas coletados de biomassa microbiana	26
<b>Quadro 8</b>	Dados termodinâmicos para biomassa agroindustrial	28
<b>Quadro 9</b>	Dados termodinâmicos para biomassa microbiana	29



## NOMENCLATURA

$q_e$	Concentração de soluto adsorvido no equilíbrio	$[mg \cdot g^{-1}]$
$C_e$	Concentração de soluto no equilíbrio	$[mg \cdot g^{-1}]$
$\Delta H^\circ$	Varição de entalpia	$[kJ \cdot mol^{-1}]$
$\Delta S^\circ$	Varição de entropia	$[J \cdot K^{-1}]$
$\Delta G^\circ$	Energia Livre de Gibbs	$[kJ \cdot mol^{-1}]$
$C_i$	Concentração inicial de chumbo	$[mg \cdot L^{-1}]$
$C_f$	Concentração final de chumbo	$[mg \cdot L^{-1}]$
$V$	Volume	$[L]$
$m$	Massa	$[g]$
$q_t$	Capacidade de adsorção em determinado tempo	$(mg \cdot g^{-1})$
$t$	Tempo	$[min]$
$K_2$	Constante de taxa de adsorção de segunda ordem	$[mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}]$
$q_{m\acute{a}x}$	Capacidade máxima de adsorção do bioissorvente	$[mg \cdot g^{-1}]$
$K_L$	constante de Langmuir	$[L \cdot mg^{-1}]$
$K_f$	Constantes de Freundlich	$[L \cdot mg^{-1}]$

## NÚMEROS ADIMENSIONAIS

$n$	Constante de Freundlich
-----	-------------------------

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas as questões ambientais vêm se tornando, cada vez mais, o centro das atenções, já que o acelerado desenvolvimento tecnológico, industrialização e urbanização trazem benefícios importantes para a sociedade, mas também geram consequências ruins para o meio ambiente (SILVA; CARVALHO; JUNIO, 2016). O crescimento das indústrias e a produção em larga escala se tornaram parte fundamental da sociedade moderna e, apesar de sua inegável importância, estas atividades industriais são responsáveis pela degradação ambiental causada por poluentes químicos, que são provenientes de despejos dos processos fabris (SILVA; CARVALHO; JUNIO, 2016).

Um tipo de contaminação muito preocupante é a provocada por metais. Embora os metais possam ser encontrados naturalmente na natureza, a interferência humana altera os ciclos geoquímicos e o balanço bioquímico, fazendo com que estes mesmos metais se tornem prejudiciais ao meio ambiente (BARTMEYER; OLIVEIRA; COELHO, 2019).

Alguns metais são essenciais à vida, como é o caso do ferro (Fe) e do cobre (Cu), que, em quantidades adequadas, desempenham papéis imprescindíveis para o bom funcionamento do organismo humano. No entanto, quando em concentrações excessivas, os efeitos destes metais se invertem e podem causar sérios danos à saúde. Existem também metais que são exclusivamente nocivos aos seres vivos, como é o caso do Chumbo (Pb), que, uma vez no organismo, podem gerar processos de bioacumulação e gerar distúrbios na saúde, em animais, plantas e nos seres humanos (BARTMEYER; OLIVEIRA; COELHO, 2019).

Existem, atualmente, métodos para o tratamento de efluentes industriais utilizados para reduzir a contaminação por metais pesados como a troca iônica, osmose reversa e adsorção. Apesar de eficientes, estas alternativas podem ser relativamente caras, como é o caso de adsorção utilizando carvão ativado (método geralmente utilizado), pois envolve altos custos operacionais e de equipamentos (SILVA; CARVALHO; JUNIO, 2016).

Além disso, outro problema de técnicas tradicionais de remoção de metais pesados é que fatores como o pH, temperatura, presença de outras substâncias ou mesmo a concentração do metal que se deseja remover, podem interferir no funcionamento do processo, diminuindo sua eficiência (BARTMEYER; OLIVEIRA; COELHO, 2019).

Considerando estes fatos, novos processos têm sido estudados na tentativa de substituir processos antigos, sendo mais baratos e eficientes. Uma importante alternativa é o uso de materiais biológicos para a remoção de metais pesados, que tem apresentado bom desempenho e credibilidade. Dentre algumas das novas tecnologias estudadas, estão a biossorção, método que emprega biossorventes no tratamento de efluentes. Tais biossorventes podem ser oriundos de resíduos agroindustriais ou de biomassas microbianas que podem ou não serem produzidos para o fim proposto (REZENDE, 2013).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo analisar diferentes estudos envolvendo biossorventes microbianos e agroindustriais e comparar dados de cinética, isotermas de adsorção e informações termodinâmicas dos compostos, procurando descobrir as vantagens e desvantagens de cada categoria e de cada biossorvente.

## 2. OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo geral fazer uma revisão bibliográfica dos biossorventes usualmente empregados para a remoção de chumbo em efluentes. O trabalho buscou analisar diferentes tipos de biossorventes que foram divididos em dois grupos principais: provenientes de biomassa microbiana e de resíduos agroindustriais.

Como objetivos específicos, tem-se:

a) Apresentar dados de cinética de cada biossorvente estudado e avaliar os parâmetros de capacidade de adsorção experimental, capacidade de adsorção em equilíbrio e a curva de adsorção ao longo do tempo

b) Apresentar as isotermas de adsorção dos biossorventes estudados e avaliar o modelo que obteve o melhor ajuste para cada biossorvente;

c) Apresentar dados termodinâmicos de cada biossorvente e avaliar a variação de entalpia, variação de entropia e Energia Livre de Gibbs de cada processo.

d) Comparar e avaliar a viabilidade de aplicação dos diferentes biossorventes.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Metais Pesados

Nas últimas décadas, os metais pesados têm recebido algumas definições, principalmente em relação às suas propriedades químicas, como segue (LIMA; MERÇON, 2011):

- Massa específica: são considerados pesados aqueles com valores elevados, entre 3,5 e 7 g/cm<sup>3</sup>;
- Massa atômica: são considerados pesados aqueles com valores maiores que a massa atômica do sódio (MM = 23 g/mol);
- Número atômico: segue o mesmo princípio da massa atômica, valores maiores que o número atômico do cálcio (Neste caso, usado como referência), são considerados metais pesados.

Para a classificação de um metal pesado, a massa específica é o quesito mais utilizado. Porém, existem outras características relevantes observadas e que podem afetar o meio ambiente e a vida humana, como o fato de formarem sulfetos e hidróxidos não solúveis (LIMA; MERÇON, 2011).

Outro ponto a se destacar, é que a classificação de “metal pesado” a um determinado elemento com uma massa específica maior que a do padrão utilizado pode ser imprecisa, porque na classificação existem os metais, semimetais e não metais. Além disso, alguns metais que se classificam como metais pesados, são fundamentais para a vida vegetal em doses adequadas, como é o caso do cobre (Cu), zinco (Zn), manganês (Mn), cobalto (Co), molibdênio (Mo), selênio (S). Entretanto existem metais que são exclusivamente tóxicos, como é o caso do chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), prata (Ag), titânio (Ti) e urânio (U) (FREIRE, 2005).

Em relação a intoxicação por metais pesados, ela acontece principalmente por via oral, ou seja, ao entrar em contato com algum corpo d'água ou também por alimentos contaminados. Os sintomas podem variar muito, tendo em vista que cada metal gera efeitos distintos no organismo e pode ser mais compatível com uma região específica do corpo ou mesmo de um órgão. Além disso, os sintomas podem se manifestar em um curto prazo, mas também ao longo prazo, já que o acúmulo progressivo de metais pesados pode se dar ao longo de muito tempo. De maneira geral, a população mais afetada é aquela com um sistema imunológico debilitado, baixa resistência física, crianças e idosos (MACEDO, 2012).

#### 3.2 Chumbo

O Chumbo (Pb) pertence à família 14 da tabela periódica, possui número atômico 82 e possui isótopos de massas atômicas 204, 206, 207 e 208. No Quadro 1 estão dispostas as suas propriedades físico químicas (GURUSWAMY, 2000):

Quadro 1 - Propriedades físico-química do chumbo

Propriedade	Comportamento
Coloração	Cinza-azulado
Estrutura Cristalina	Cubo de faces centradas
Massa atômica relativa	207,22g/mol
Ponto de Fusão	327,3°C (1 atm)
Ponto de Ebulição	1740°C (1atm)
Densidade	11,3307 g/cm <sup>3</sup> (25°C)
Entalpia de Fusão	23 kJ/kg ou 4744 kJ/mol
Entalpia de Vaporização	860 kJ/kg

Fonte: GURUSWAMY (2000)

A utilização do chumbo possui seus primeiros registros em 2000 a.C., sendo sua aplicação voltada para diversas finalidades nas sociedades da Grécia, Egito e Roma. Além disso, o chumbo é um metal que possui boa maleabilidade, ductibilidade e aumenta a resistência à oxidação em compostos. Por isso foi utilizado de maneira ampla na metalurgia, na produção de ligas, folhas, chapas e tubulações. Hoje em dia, o chumbo é também aplicado em isolamentos acústicos, munições e proteção contra raio-X. Outra aplicação do chumbo é a sua adição na gasolina, funcionando como antidetonante (SHIFER; MONTANO, 2005).

O avanço da compreensão dos riscos que o chumbo confere ao meio ambiente e à sociedade fez com que a procura por substitutos aumentasse. Isto porque, como a maioria dos metais pesados, possui alta toxicidade aos humanos e ao meio ambiente, se acumula no organismo e não é vital para as funções biológicas. A absorção do metal no organismo pode ocorrer a partir de diferentes formas: ingestão de alimentos, respiração ou pela pele (SOUZA, 2017).

Quando a exposição ao chumbo ocorre em um curto período de tempo e em grandes concentrações, ocorre a contaminação aguda, que é mais letal aos seres vivos. Já quando a exposição ocorre em um período maior de tempo e em concentrações menores, ocorre a contaminação crônica. Esta pode vir a ter a mesma gravidade da aguda, uma vez que a identificação e diagnóstico ocorrerem tardiamente e de maneira ineficiente (SOUZA, 2017).

Seguindo as tendências de contaminação por metais pesados, os sintomas causados pelo chumbo são diversos, já que os distúrbios no organismo são abrangentes. Entretanto, os principais sistemas atingidos são o gastrointestinal (principalmente o fígado), neuromuscular, sistema nervoso central (SNC), renal, além de interferir na pressão arterial. O que determina o nível de toxicidade do chumbo é a sua perturbação nas enzimas e membranas das células, já que ele se liga a compostos que possuem enxofre, fósforo, nitrogênio e oxigênio, gerando complexos estáveis que influenciam no funcionamento destas (SCHIFER; MONTANO, 2005).

Outro importante ponto a se destacar é o prejuízo ao ambiente aquático que pode ser causado em consequência do chumbo. Existem diversas formas em que este meio pode

ser afetado, dentre as quais estão a formação de complexos orgânicos e inorgânicos solúveis em água. O metal pode ficar preso às partículas coloidais orgânicas ou minerais, aos sedimentos ou anexado à biota. As condições de pH, força iônica, temperatura, presença de ligantes, correnteza e atividade biológica são o que define a maneira de complexação do metal com o ambiente aquático (AGUIAR; NOVAES, 2002).

Por fim, apesar da recente diminuição do uso do chumbo, a sua utilização ainda é extensa na indústria de canos, chapas, metal, baterias de automóveis e revestimento de cabos. Dessa forma, os efluentes lançados pelas empresas que utilizam este metal em seus processos podem conter quantias significativas de chumbo em sua composição, sendo assim necessário um processo de remoção do mesmo.

### 3.3 Tratamento de Efluentes

De acordo com a Resolução 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), são classificadas como águas doces aquelas com salinidade igual ou menor a 0,5%; águas salinas com uma salinidade entre 0,5% e 30%; águas salobras com salinidade superior a 30%. Já em relação às classes das águas, existem cinco diferentes categorias: Classe Especial, Classe 1, Classe 2, Classe 3, e Classe 4, esta somente para água doce. As três primeiras possuem uma exigência mais pura de limpeza para que possam ser utilizadas para o consumo humano e proteção das comunidades aquáticas, já a Classe 3 e Classe 4 destinam-se à navegação e harmonia paisagística, por possuírem pureza menos elevada.

Esta mesma resolução ainda determina que um corpo hídrico de água doce considerado Classe 1 não pode ultrapassar o limite de 0,01 mg/L de chumbo e pode se aproximar de 0,033 mg/L para ser classificado como Classe 3. Em relação a águas salobras e salinas, o valor de 0,01 mg/L se repete na Classe 1 e o valor máximo de 0,21 mg/L se aplica para a Classe 2. Além disso, também é determinado que os efluentes que estão sendo lançados no corpos hídricos não devem ultrapassar o limite de 0,5 mg/L (CONAMA, 2005).

Desta forma, percebe-se que as normas de tratamento de efluentes em relação ao chumbo são rígidas e, por isso, as indústrias precisam se adequar a essas normas. Entre as maneiras mais comuns de realização do tratamento de efluente que contém metais pesados é a precipitação química e posterior sedimentação e filtração. Entretanto, esta técnica apresenta um problema de ineficiência em função do grande volume de efluentes, concentração baixa de metais e ao tempo que leva para ocorrer. Assim, a busca por métodos alternativos está em constante desenvolvimento, visando atingir uma maior eficiência (ALVES, 2007).

Vale ressaltar também algumas outras técnicas aplicadas para o tratamento de efluentes, dentre elas estão: eletrólise, osmose reversa, ultrafiltração e adsorção. Esta última apresenta alguns pontos de destaque em relação às outras, como a pequena produção de resíduos, recuperação mais fácil de metais pesados, e reutilização do adsorvente (SPINELLI et al., 2005).

### 3.4 Adsorção

A adsorção é um processo caracterizado pela transferência de massa, no qual uma determinada substância ou um conjunto de substâncias, chamado de adsorvato, em uma corrente líquida ou gasosa, é transferida de maneira seletiva até uma superfície de um

sólido poroso, chamado de adsorvente. Esse processo pode ocorrer de maneira em que haja somente forças físicas (adsorção física), ou de modo em que sejam criadas ligações químicas entre o adsorvato e adsorvente (adsorção química) (HEUMANN, 1997).

Um exemplo de sistema comercial que utiliza estes fundamentos é o caso do carvão ativado, que possui uma boa capacidade de adsorção. Entretanto, o uso difundido deste mecanismo apresenta um alto custo associado. Assim, a necessidade de adsorventes novos, com custos associados menores e mais eficientes para remoção de poluentes é uma questão importante e tema de diversas pesquisas na atualidade (PEREIRA et al, 2008).

Neste contexto, há um destaque para as técnicas baseadas na bioadsorção, principalmente por serem técnicas mais viáveis economicamente e, ao mesmo tempo, eficientes. Este processo é definido como uma adsorção que utiliza biomassa vegetal ou microbiana para conter, remover e recuperar substâncias dissolvidas em correntes ou ambientes líquidos. A eficiência desta técnica relaciona-se na característica de atividade química da biomassa bem como nas condições operacionais (DA SILVA et al, 2014).

Além do processo de bioadsorção possuir baixos custos e alta eficiência, eles também conferem diminuição de lodos químicos e biológicos, alta eficiência em efluentes muito diluídos, não necessitam de nutrientes adicionais no processo e reutilização de matéria agroindustrial que seria descartada (CALFA; TOREM, 2007).

### 3.5 Bioadsorventes

Existem diversos tipos de materiais que podem ser utilizados como bioadsorventes, dentre os quais, pode-se citar os talos de uva, restos da produção agrícola de chá e café, casca de pinhão, casca de avelã, casca de amendoim, sabugo de milho, casca de arroz, casca de banana e laranja, polpa de beterraba, lignina modificada, microorganismos, entre outros (PACHECO, 2009).

Verificou-se um avanço significativo quando pesquisadores descobriram a eficiência de se retirar substâncias não desejáveis no ambiente a partir de microrganismos, surgindo a biorremediação por microrganismos, a qual apresentou maior eficiência quando comparado a processos físico-químicos convencionais (WAIHUNG et al, 1999). Um importante motivo para esta eficiência é a vasta variedade de microrganismos capazes de realizar a adsorção. É estimado que existam 1,5 milhão de espécies de fungos, dos quais apenas setenta e quatro mil espécies foram descritas, representando somente 5% do total de espécies existentes. Já as bactérias possuem quatro mil e setecentas espécies catalogadas, o que representa apenas 12% do total de quarenta mil e setecentas espécies estimadas (BULL, GOODFELLOW, SLATER, 1992). Desta forma, ainda existe um vasto espaço para a descoberta de novas espécies com potenciais para serem exploradas.

Os fungos apresentam uma característica importante de crescerem rapidamente, gerando uma grande quantidade de biomassa, além de poderem ser manipulados geneticamente e morfológicamente. O gênero de fungo *Aspergillus* é muito estudado devido à sua capacidade de crescer em uma grande quantidade de tipos de substratos e a espécie *Aspergillus sp.* pode ser utilizada como biorremediador de metais pesados presentes na água. Segundo Yakubu e Dudeney (1989), existem registros de bioadsorção expressiva de urânio pelo fungo *Aspergillus niger* e alta remoção de cádmio em baixas concentrações de biomassa de *Aspergillus oryzae*.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para desenvolvimento do trabalho foi realizada uma minuciosa pesquisa em teses e artigos disponibilizados no Portal Periódico CAPES. No presente estudo, selecionou-se obras com dados de bio sorção para o metal chumbo (Pb II) em semelhantes condições de operação, para que fosse possível produzir tabelas comparativas com os bio sorventes estudados.

Fez-se necessário uma profunda e completa revisão nos trabalhos analisados, com o objetivo de identificar as condições de operação, já que a maioria não apresentava tais condições de maneira clara. Entretanto, em alguns casos, não foi possível verificar algumas propriedades e um sinalizador *n/i* foi utilizado para sinalizar a ausência da informação.

Os quadros 2 e 3 mostram os bio sorventes analisados, divididos em dois grupos: biomassa agroindustrial e biomassa microbiana. Além dos bio sorventes, os quadros apresentam a concentração inicial do metal Chumbo (CO), a dosagem do bio sorvente utilizado no estudo, temperatura de operação do sistema (T) e a referência do estudo. É importante ressaltar que em alguns estudos foram adicionados aditivos ou realizado algum tipo de tratamento aos bio sorventes agroindustriais.

Quadro 2 - Bio sorventes agroindustriais

Biomassa agroindustrial	CO [mg/L]	Dosagem [g/L]	T [K]	Referência
Brotos de cravo da Índia	100	20,0	298	MAHIYA, SHARMA, LOFRANO (2016)
<i>Carissa carandas</i>	100	20,0	298	MAHIYA, SHARMA, LOFRANO (2016)
Casca de romã	104	1,0	293	AY et al (2012)
Folha de gergelim	108	1,0	303	LIU et al (2012)
Sementes de melão	100	2,0	303	AKAR et al (2012)
Musgo <i>Fontinalis antipyretica</i>	100	2,0	293	MARTINS, VILAR, BOAVENTURA (2013)
Casca de urucum	100	2,8	293	FONTANA (2016)
Serragem de madeira de mansonia	100	2,0	299	OFOMAJA (2010)
Castanha de água com Fe III	100	2,5	298	IRAWAN et al (2017)
Pinha em pó	100	4,0	291	OFOMAJA, NAIDOO, MODISE (2010)
Planta <i>Symphoricarpus albus</i>	100	4,0	298	AKAR et al (2008)



Biomassa agroindustrial	CO [mg/L]	Dosagem [g/L]	T [K]	Referência
Palha de milho com <i>Aspergillus oryzae</i>	100	4,0	298	JI et al (2017)
Colza	100	1,0	293	MOROSANU et al (2016)
Casca de banana	100	3,0	303	SILVA (2014)
Casca de amendoim com <i>Aspergillus oryzae</i>	100	4,0	291	OFOMAJA, NAIDOO, MODISE (2010)
Podas de oliveira	100	10,0	298	BLAZQUEZ et al (2010)
Casca de amendoim	100	4,0	298	JI et al (2017)
Palha de milho	100	4,0	298	JI et al (2017)
OMS (resto da produção de óleo de oliva)	100	10,0	298	CALERO, BLAZQUEZ, MARTÍN-LARA (2011)
Casca da semente <i>Calophyllum inophyllum</i>	100	20,0	301	LAWAL et al (2009)

Quadro 3 - Biossorventes microbianos

Biomassa microbiana	CO [mg/L]	Dosagem [g/L]	T [K]	Referência
<i>Bacillus subtilis UV-mutant</i>	100	2,0	293	WANG, Ting; SUN, Hongwen (2013)
Microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	100	<i>n/i</i>	298	BAYRAMOGLU, G. et al (2006)
<i>Penicillium simplicissimum</i>	100	<i>n/i</i>	303	LI, X. et al (2008)
Lodo bacteriano	100	1,0	293	WANG, X. et al (2006)
<i>Bacillus licheniformis</i>	100	0,7	303	WEN, X. et al. (2012)
<i>Pseudomonas sp</i>	100	0,5	288	LI, D. et al (2017)
<i>Trichoderma longibrachiatum</i>	100	<i>n/i</i>	298	ADEOGUN, A. I. et al (2012)
<i>Pseudomonas sp. I3</i> não vivo	100	0,5	288	LI, D. et al (2017)

Biomassa microbiana	CO [mg/L]	Dosagem [g/L]	T [K]	Referência
<i>Cephalosporium aphidicola</i>	100	2,0	303	TUNALI, S. et al (2005)
Microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	100	1,0	303	EDRIS, G; ALHAMED, Y.; ALZHRANI, A. (2013)
<i>Aspergillus niger</i>	100	1,0	298	DURSIN, Arzu Y. (2014)
Alga verde <i>Spirogyra</i>	100	0,5	298	GUPTA, V.k.; RASTOGI, A. (2007)
Levedura modificada com partículas magnéticas de quitosana	100	1,0	303	LI, T. et al (2012)

#### 4.1 Estudo Termodinâmico

Um dos objetivos do trabalho foi a análise do comportamento termodinâmico do processo de bioadsorção do chumbo. Para isso foram utilizadas as Equações 1, 2 e 3 a seguir:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (2)$$

$$\ln K_d = \frac{-\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3)$$

Sendo  $q_e$  a concentração de soluto adsorvido no equilíbrio ( $mg_{soluto} \cdot g_{adsorvente}^{-1}$ ),  $C_e$  a concentração de soluto no equilíbrio ( $mg_{soluto} \cdot g_{solução}^{-1}$ ),  $\Delta H^\circ$  a variação de entalpia,  $\Delta S^\circ$  a variação de entropia e  $\Delta G^\circ$  energia livre de Gibbs padrão de reação.

Com o objetivo de encontrar os valores de ( $\Delta H^\circ$ ) e ( $\Delta S^\circ$ ), plotou-se um gráfico de  $\ln K_d$  versus  $\frac{1}{T}$ , no qual o coeficiente angular representa o valor da entalpia e o coeficiente linear o valor de entropia. Para a determinação da energia livre de Gibbs padrão de reação ( $\Delta G^\circ$ ) foi utilizado a equação 2.

A análise termodinâmica foi importante para a avaliação dos parâmetros citados visando uma operação em larga escala.

## 4.2 Estudo cinético

Outro objetivo deste trabalho foi o estudo cinético dos diferentes biossorventes. Neste sentido, foi importante a determinação da capacidade de adsorção experimental ( $q_{exp}$ ), a capacidade de adsorção em equilíbrio ( $q_e$ ), além da curva de adsorção ao longo do tempo ( $q_t$ ), sendo valores maiores de ( $q_{exp}$ ) e ( $q_e$ ) melhores, uma vez que significam a quantidade em miligramas de chumbo adsorvida para a quantidade em gramas de biossorvente utilizado. Logo, estes são importantes parâmetros de comparação para a determinação da eficiência dos materiais utilizados.

Para a determinação da capacidade de adsorção experimental ( $q_{exp}$ ), utilizou-se a Equação 4 a seguir:

$$q_{exp} = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (4)$$

Nesta equação,  $C_i$  e  $C_f$  representam as concentrações inicial e final do chumbo na solução, em  $mg.L^{-1}$ , respectivamente,  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  a massa de biossorvente que foi utilizada (g).

Para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas utilizou-se a equação de Lagergren (TUNALI, S. et al.), equação cinética de pseudo-primeira ordem para adsorção em superfícies sólidas em um sistema sólido líquido. Sua forma derivativa é apresentada a seguir na Equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

Nesta equação  $q_e$  e  $q_t$  são a medida de capacidade de adsorção ( $mg.g^{-1}$ ) em equilíbrio e em um determinado tempo  $t$  (min), respectivamente. Já o termo  $k_1$  é a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem.

Após integração e linearização, tem-se a Equação 6 a seguir:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303}t \quad (6)$$

Existe também outro modelo cinético de pseudo-segunda ordem, que se baseia no poder de adsorção de sólidos na fase líquida. A diferença deste é que descreve melhor o comportamento do processo em todo o tempo em que ocorre, diferentemente do modelo de pseudo-primeira ordem que tende a não descrever de forma adequada os primeiros minutos do processo. A sua forma diferencial é dada pela Equação 7.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

sendo  $q_t$  a concentração de soluto que foi adsorvido na superfície do adsorvente ( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $q_e$  a concentração de soluto adsorvido no equilíbrio ( $mg \cdot g^{-1}$ ) num determinado tempo  $t$  ( $min$ ) e  $k_2$  é a constante de taxa de adsorção de segunda ordem ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )

De maneira semelhante ao caso anterior, utiliza-se sua forma integrada e linearizada da equação, dada pela Equação 8, para obter as constantes e a capacidade de adsorção a partir dos dados experimentais

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

### 4.3 Isotermas de adsorção

A análise das Isotermas de adsorção foi realizada com o intuito identificar, dentre os biossorventes analisados, a máxima quantidade de molécula de chumbo que pode ser adsorvida, representado por ( $q_{m\acute{a}x}$ ), sendo este um importante parâmetro de comparação entre os materiais analisados. Os dois modelos utilizados para o estudo das isotermas de adsorção foram o de Freundlich e Langmuir.

O modelo de Langmuir descreve, de forma mais simples, o processo de adsorção através de um modelo matemático que se baseia em três suposições principais: a primeira é que a superfície de adsorção é homogênea e, portanto, o processo é constante e independente da extensão da superfície; a segunda suposição é de que as moléculas do soluto se adsorvem em sítios ativos específicos e não possuem interação entre si; a terceira hipótese é de que a adsorção máxima acontece no momento em que uma monocamada molecular cobre toda superfície do adsorvente.

A forma linearizada do modelo de Langmuir é apresentada pela Equação 9:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{k_L q_{m\acute{a}x}} \quad (9)$$

sendo  $C_e$  a concentração de soluto no equilíbrio ( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $q_e$  a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $q_{m\acute{a}x}$  a capacidade máxima de adsorção do biossorvente ( $mg \cdot g^{-1}$ ) e  $k_L$  a constante de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ ).

O modelo de Freundlich é utilizado na sua forma linearizada de acordo com a Equação 10 a seguir:

$$\log(q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (10)$$

Sendo  $k_f$  e  $n$  as constantes de Freundlich. Os demais parâmetros são os mesmos do modelo de Langmuir.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises realizadas tiveram o objetivos de identificar, dentre todos os materiais capazes de realizar adsorção, quais as vantagens e desvantagens de cada um deles, além de identificar os prós e contras de cada uma das famílias dos materiais analisados (biomassa microbiana e agroindustrial). Estas análises se basearam no estudo cinético, termodinâmico e em isotermas de adsorção.

Um ponto importante a ser destacado é que foram apresentadas, nas tabelas a seguir, os resultados apenas do melhor modelo de ajuste para cada um dos materiais, pois a maioria dos estudos apresentaram somente os dados do melhor ajuste. Assim, as lacunas com os resultados do modelo menos ajustado foram preenchidos com (-) e aqueles nos quais não foi informado pelos autores com *n/i*.

### 5.1 Estudo cinético

A seguir serão apresentados nos Quadros 4 e 5 os resultados das análises cinéticas dos bioissorventes de biomassa agroindustrial e microbiana, respectivamente. Os parâmetros apresentados nos quadros são a capacidade de adsorção experimental ( $q_{exp}$ ), a capacidade de adsorção ( $q_e$ ), bem como as constantes de taxa de adsorção de primeira ordem ( $k_1$ ) e segunda ordem ( $k_2$ ), tais parâmetros são apresentados na seção de Metodologia. Os resultados apresentados foram retirados dos artigos pesquisados.

Quadro 4: Dados cinéticos coletados para as biomassas agroindustriais

Biomassa agroindustrial	$q_{exp}$ [mg/g]	Pseudo 1ª ordem		Pseudo 2ª ordem		Referência
		$q_e$ [mg/g]	$K_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg/g]	$K_2$ [g/mg.min]	
Brotos de cravo da Índia	<i>n/i</i>	-	-	121,95	0,00012	MAHIYA, SHARMA, LOFRANO (2016)
Carissa carandas	<i>n/i</i>	-	-	106,38	0,00037	MAHIYA, SHARMA, LOFRANO (2016)
Casca de romã	<i>n/i</i>	-	-	101,66	0,01590	AY et al (2012)
Folha de Gergelim	92,00	-	-	93,11	0,00318	LIU et al (2012)
Sementes de melão	69,55	-	-	81,04	0,00098	AKAR et al (2012)
Musgo Fontinalis antipyretica	48,60	-	-	49,30	0,00700	MARTINS, VILAR, BOAVENTURA (2013)
Casca de urucum	35,70	-	-	36,60	0,00950	FONTANA (2016)

Biomassa agroindustrial	$q_{exp}$ [mg/g]	Pseudo 1ª ordem		Pseudo 2ª ordem		Referência
		$q_e$ [mg/g]	$K_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg/g]	$K_2$ [g/mg.min]	
Serragem de madeira de mansonia	35,25	-	-	36,50	0,0048	OFOMAJA (2010)
Castanha de água com Fe III	n/i	24,72	0,129	-	-	IRAWAN et al (2017)
Pinha em pó c/ tratamento básico	22,92	-	-	23,38	0,14190	OFOMAJA, NAIDOO, MODISE (2010)
Planta <i>Symphoricarpos albus</i>	19,93	-	-	20,22	0,09560	AKAR et al (2008)
Palha de milho com <i>Aspergillus oryzae</i>	8,30	-	-	13,76	0,00190	Jl et al (2017)
Colza	13,08	-	-	13,24	0,00541	MOROSANU et al (2016)
Casca de banana	8,98	-	-	12,50	0,03187	SILVA (2014)
Casca de amendoim com <i>Aspergillus oryzae</i>	7,13	-	-	12,16	0,00280	OFOMAJA, NAIDOO, MODISE (2010)
Pinha em pó	8,09	-	-	8,82	0,08410	OFOMAJA, NAIDOO, MODISE (2010)
Podas de oliveira	n/i	-	-	7,84	0,04900	BLAZQUEZ et al (2010)
Casca de amendoim	4,62	-	-	7,62	0,02000	Jl et al (2017)
Palha de milho	6,49	-	-	5,60	0,0085	Jl et al (2017)
OMS (resto da produção de óleo de oliva)	3,44	-	-	3,79	0,15600	CALERO, BLAZQUEZ, MARTÍN-LARA (2011)
Casca da semente <i>Calophyllum inophyllum</i>	3,37	3,350	0,001	-	-	LAWAL et al (2009)

Quadro 5: Dados cinéticos coletados para as biomassas microbianas

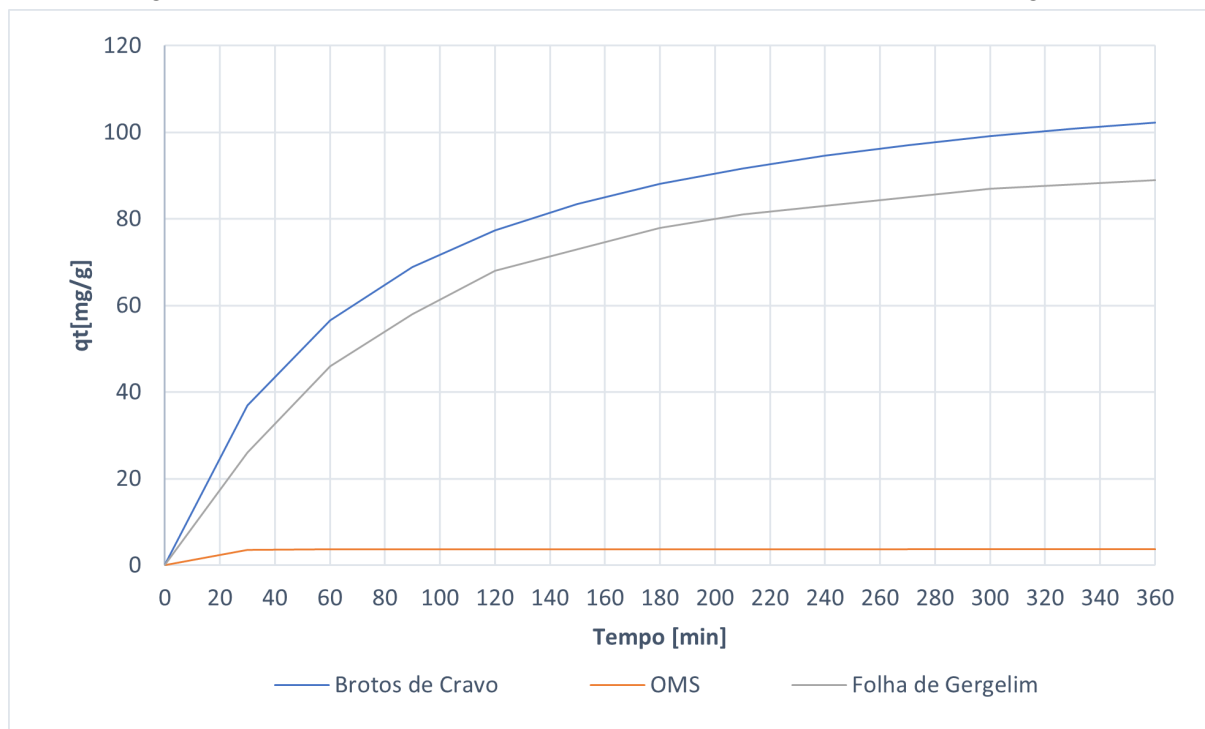
Biomassa microbiana	$q_{exp}$ [mg/g]	Pseudo 1ª ordem		Pseudo 2ª ordem		Referência
		$q_e$ [mg/g]	$K_1$ [min <sup>-1</sup> ]	$q_e$ [mg/g]	$K_2$ [g/mg.min]	
<i>Bacillus subtilis</i> UV-mutant	420,90	404,80	0,053	-	-	WANG, Ting; SUN, Hongwen (2013)
Microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	380,70	-	-	372,90	0,00510	BAYRAMOGLU, G. et al (2006)
<i>Penicillium simplicissimum</i>	n/i	-	-	112,36	0,00620	LI, X. et al (2008)
Lodo bacteriano	82,80	-	-	83,50	0,00620	WANG, X. et al (2006)
Levedura modificada com partículas magnéticas de quitosana	n/i	-	-	61,50	0,00600	LI, T. et al (2012)
<i>Bacillus licheniformis</i>	n/i	-	-	59,24	0,00070	WEN, X. et al. (2012)
Alga verde <i>Spirogyra</i>	52,00	-	-	59,17	0,00054	GUPTA, V.k.; RASTOGI, A. (2007)
<i>Pseudomonas</i> sp. I3 vivo	49,48	-	-	47,35	0,00530	LI, D. et al (2017)
<i>Trichoderma longibrachiatum</i>	46,35	-	-	45,49	0,00170	ADEOGUN, A. I. et al (2012)
<i>Pseudomonas</i> sp. I3 não vivo	42,37	-	-	41,44	0,01210	LI, D. et al (2017)
<i>Cephalosporium aphidicola</i>	38,77	-	-	38,17	0,01680	TUNALI, S. et al (2005)
Microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	35,50	36,02	0,080	-	-	EDRIS, G; ALHAMED, Y.; ALZAHIRANI, A. (2013)
<i>Aspergillus niger</i>	23,30	n/i	n/i	n/i	n/i	DURSIN, Arzu Y. (2014)



Ao se analisar os dados no Quadro 4, onde são apresentados os resultados para as biomassas agroindustriais, é percebido uma tendência para o ajuste do modelo de 2ª ordem, o que sugere que a taxa de adsorção depende da quantidade adsorvida de chumbo pelo bioissorvente e a quantidade adsorvida em estado de equilíbrio.

Com destaque ainda no Quadro 4, considerando apenas os bioissorventes com modelo de pseudo 2ª ordem, pode-se inferir que os Brotos de Cravo da Índia obtiveram o melhor desempenho na capacidade de adsorção ( $q_e$ ), com 121,95 miligramas de chumbo por grama de bioissorvente utilizado. Já a biomassa OMS (resto de produção de óleo de oliva) mostrou-se como a menos eficiente entre os bioissorventes analisados, com capacidade de 3,790 mg/g. Entretanto, ainda que mais eficientes, os Brotos de Cravo da Índia não são os mais acessíveis, diferentemente da Folha de Gergelim que é facilmente obtida e, muitas vezes, é material de descarte. Na Figura 1 é mostrado, de maneira visual, a diferença da capacidade de adsorção em um dado tempo  $q_t$  entre os bioissorventes Brotos de Cravo da Índia, OMS e Folha de Gergelim.

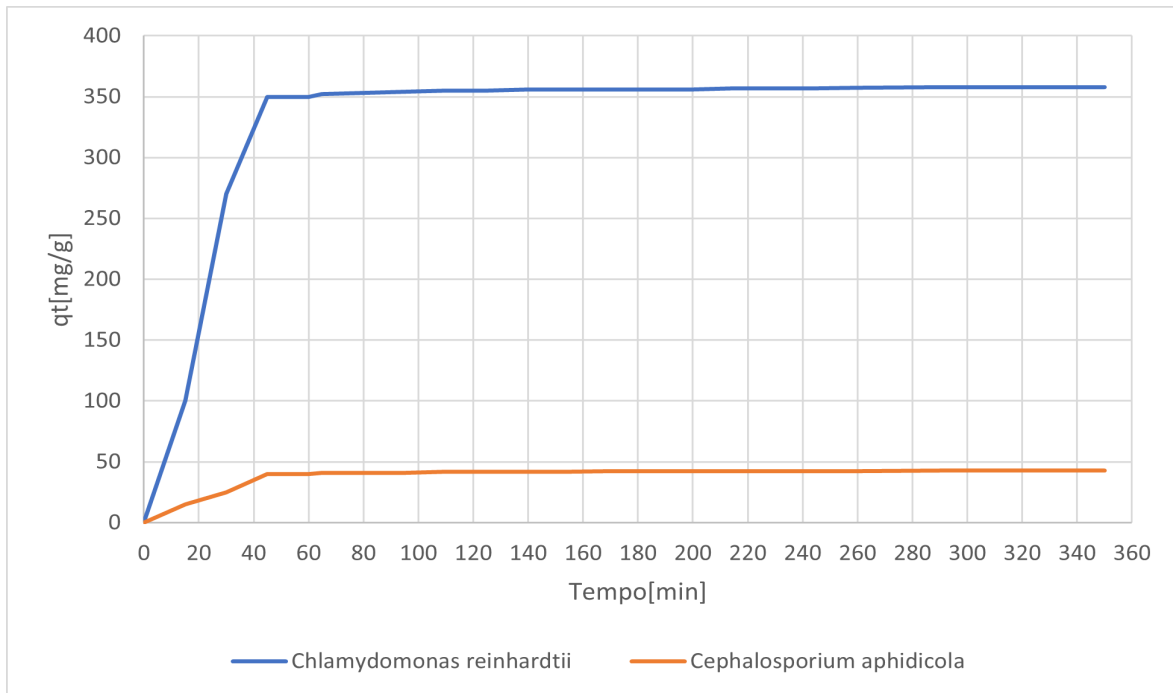
Figura 1: Modelo cinético para Brotos de Cravo, OMS e Folha de Gergelim



Fonte: dados dos artigos adaptados pelo autor

Agora, tendo em vista os dados de biomassa microbiana, mostrados no Quadro 5, e ainda analisando somente os dados de 2ª ordem, a Microalga *Chlamydomonas Reinhardtii* dispõe da melhor eficiência, com capacidade de 372,9 mg/g. Por outro lado, a *Cephalosporium aphidicola* apresenta apenas 38,17 mg/g. A Figura 2 apresenta o comparativo visual da diferença entre estes dois bioissorventes.

Figura 2: Modelo Cinético para *Chlamydomonas reinhardtii* e *Cephalosporium aphidicola*.



Fonte: Dados dos artigos adaptados pelo autor

Outro ponto a se destacar é que, em relação à constante de adsorção, os biossorbentes de origem microbiana apresentaram uma maior capacidade de adsorção, bem como uma velocidade de adsorção superior aos de origem agroindustrial.

## 5.2 Estudo de Isotermas de Adsorção

Os dados de estudo das isotermas de adsorção foram divididos em dois grupos: obtidos a partir das biomassas agroindustriais, mostrados no Quadro 6, e a partir das biomassas microbianas, mostrados no Quadro 7. Os resultados apresentados foram os parâmetros mostrados na seção metodologia, dos quais tem-se o ( $K_L$ ) sendo a constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção, ( $q_{máx}$ ) sendo a máxima quantidade de molécula adsorvida, ( $n$ ) representando o grau de heterogeneidade do sistema e ( $K_F$ ) a constante de Freundlich que se relaciona com a distribuição dos sítios ativos além da capacidade de adsorção de cada adsorbente. Os resultados apresentados nos Quadros 6 e 7 foram retirados da bibliografia pesquisada.

Quadro 6: Dados de isotermas coletados de biomassa agroindustrial

Biomassa agroindustrial	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich		Referência
	$K_L$ [L/mg]	$q_{máx}$ [mg/g]	$n$	$K_F$ [mg/g]	
Brotos de cravo da Índia	0,9230	5414,18	-	-	MAHIYA, SHARMA, LOFRANO (2016)
Casca de romã	0,3470	166,63	-	-	AY et al (2012)
Castanha de água com Fe III	0,0652	150,43	-	-	IRAWAN et al (2017)
Sementes de melão	0,0201	75,21	-	-	AKAR et al (2012)
Planta <i>Symphoricarpos albus</i>	0,0361	52,84	-	-	AKAR et al (2008)
Casca de urucum	4,3500	43,60	-	-	FONTANA (2016)
Casca da semente <i>Calophyllum inophyllum</i>	0,0130	34,51	-	-	LAWAL et al (2009)
Podas de oliveira	0,0350	22,79	-	-	BLAZQUEZ et al (2010)
Palha de milho com <i>Aspergillus oryzae</i>	0,0807	21,79	-	-	JI et al (2017)
Colza	0,4000	21,29	-	-	MOROSANU et al (2016)
Casca de amendoim com <i>Aspergillus oryzae</i>	0,0586	20,92	-	-	OFOMAJA, NAIDOO, MODISE (2010)
Casca de amendoim	0,0400	14,62	-	-	JI et al (2017)
Palha de milho	0,0190	11,89	-	-	JI et al (2017)
Casca de banana	-	-	1,205	55,040	SILVA (2014)

Ao analisar os dados de biomassa agroindustrial, pode-se perceber que o Modelo de Langmuir deteve o melhor ajuste em relação aos parâmetros, uma vez que na bibliografia pesquisada ficou claro que a não apresentação dos resultados do Modelo de Freundlich demonstrava que este havia obtido um pior ajuste. Isto indica que a adsorção se dá em monocamada, sem haver interação entre as espécies e de forma homogênea.

Observando os valores coletados e examinando apenas os bioissorventes que se ajustam ao modelo de Langmuir, os Brotos de cravo da Índia apresentaram o melhor resultado, com  $q_{m\acute{a}x}$  de 5414,18 mg/g, já a Palha de Milho forneceu um valor de 11,89 mg/g, o que o torna pouco atrativo como bioissorvente. A Figura 3 apresenta a modelagem de Langmuir a partir dos dados de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) para cada concentração de chumbo ( $C_e$ ).

Quadro 7: Dados de isotermas coletados de biomassa microbiana

Biomassa microbiana	Modelo de Langmuir		Modelo de Freundlich		Referência
	$K_L$ [L/mg]	$q_{m\acute{a}x}$ [mg/g]	$n$	$K_F$ [mg/g]	
Microalga <i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	0,4789	384,40	-	-	BAYRAMOGLU, G. et al (2006)
Microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	0,0090	178,50	-	-	EDRIS, G; ALHAMED, Y.; ALZHRANI, A. (2013)
<i>Penicillium simplicissimum</i>	0,5900	144,90	-	-	LI, X. et al (2008)
Alga verde <i>Spirogyra</i>	0,0210	140,84	-	-	GUPTA, V.k.; RASTOGI, A. (2007)
Lodo bacteriano	0,0320	131,60	-	-	WANG, X. et al (2006)
Levedura modificada com partículas magnéticas de quitosana	0,0311	127,37	-	-	LI, T. et al (2012)
<i>Bacillus licheniformis</i>	0,0613	110,41	-	-	WEN, X. et al. (2012)
<i>Cephalosporium aphidicola</i>	0,0150	92,41	-	-	TUNALI, S. et al (2005)
<i>Trichoderma longibrachiatum</i>	0,0980	58,82	-	-	ADEOGUN, A. I. et al (2012)
<i>Pseudomonas</i> sp. I3 vivo	0,4000	49,48	-	-	LI, D. et al (2017)
<i>Pseudomonas</i> sp I3 não vivo	0,3800	42,37	-	-	LI, D. et al (2017)
<i>Aspergillus niger</i>	0,0220	34,92	-	-	DURSIN, Arzu Y. (2014)

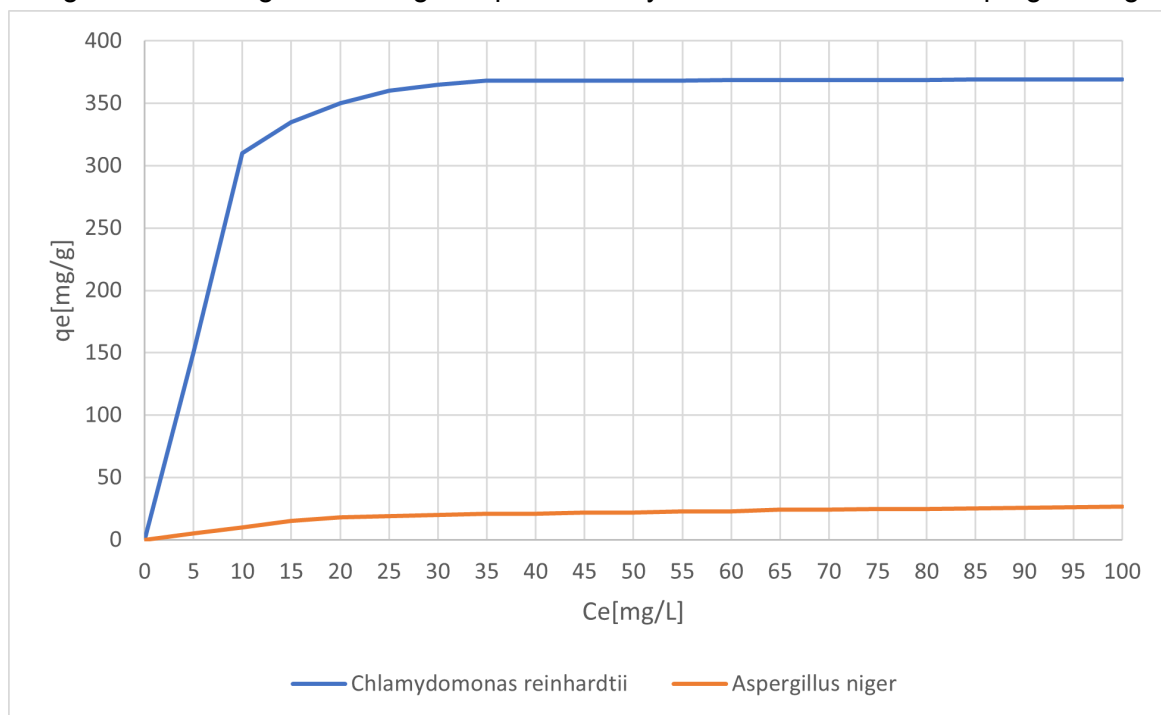
Da mesma forma, analisando os dados do quadro de biomassa microbiana, todos os biossorbentes analisados obtiveram melhor ajuste no Modelo de Langmuir. Entre os valores encontrados, o resultado mais eficaz se deu com a Microalga *Chlamydomonas reinhardtii*, de  $q_{m\acute{a}x}$  de 384,4 mg/g, em contrapartida, o *Aspergillus niger* possui  $q_{m\acute{a}x}$  de 34,92 mg/g, o que o torna menos atrativo entre os estudados para o processo de adsorção do chumbo.

A Figura 4 apresenta a modelagem de Langmuir para estes dois biossorbentes microbianos.

Figura 3: Modelagem de Langmuir para Brotos de Cravo e Palha de Milho.



Fonte: Dados dos artigos adaptados pelo autor

Figura 4: Modelagem de Langmuir para *Chlamydomonas reinhardtii* e *Aspergillus niger*.

Fonte: Dados dos artigos adaptados pelo autor

### 5.3 Estudo Termodinâmico

Os dados de estudo termodinâmico foram divididos também em dois grupos: biomassa agroindustrial, dispostos no Quadro 8 e biomassa microbiana, dispostos no Quadro 9. Os resultados obtidos são os valores dos parâmetros apresentados na seção de metodologia, dos quais: Energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), Entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), Entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e a faixa de temperatura em que foram analisados. Os resultados foram obtidos da bibliografia pesquisada e, por se tratar de um estudo mais complexo, poucos artigos apresentaram informações referentes à termodinâmica.

Quadro 8 - Dados termodinâmicos para biomassa agroindustrial

Biomassa agroindustrial	$\Delta G^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta S^\circ$ [kJ/mol.K]	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	Faixa de Temperatura	Referência
Casca de roma	-27,25	108,040	4,43	293K - 323K	AY et al (2012)
Folha de Gergelim	-26,51	0,158	21,52	293K - 313K	LIU et al (2012)
Semente de urucum	-26,59	0,337	75,67	293K - 313K	FONTANA (2016)
Castanha de água com Fe III	<0	91,790	-9,56	298K - 333K	IRAWAN et al (2017)
Planta <i>Symphoricarpos albus</i>	-3,90	68,400	17,18	288K - 338K	AKAR et al (2008)
Colza	-35,33	0,155	10,05	297K - 323K	MOROSANU et al (2016)

Biomassa agroindustrial	$\Delta G^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta S^\circ$ [kJ/mol.K]	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	Faixa de Temperatura	Referência
Podas de oliveira	-23,46	0,01134	-19,80	298K - 333K	BLAZQUEZ et al (2010)
Casca da semente Calophyllum inophyllum	<0	29,200	7,79	308K - 343K	LAWAL et al (2009)

Quadro 9 - Dados termodinâmicos para biomassa microbiana

Biomassa microbiana	$\Delta G^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta S^\circ$ [kJ/mol.K]	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	Faixa de Temperatura	Referência
Alga verde Spirogyra	-20,46	0,084	4,00	298K - 318K	GUPTA, V.k.; RASTOGI, A. (2007)
Levedura modificada com partículas magnéticas de quitosana	-22,11	79,780	2,11	293K - 313K	LI, T. et al (2012)
<i>Cephalosporium aphidicola</i>	-2,95	0,109	30,54	293K - 313K	TUNALI, S. et al (2005)

Com base no Quadro 8, observou-se, na totalidade, valores negativos para a Energia Livre Gibbs Padrão de Reação ( $\Delta G^\circ$ ) indicando que no equilíbrio há mais massa do soluto por grama de adsorvente do que massa de soluto por grama. Já a variação de Entropia ( $\Delta S^\circ$ ), para todos os bioadsorventes, foi um valor positivo. Tendo-se em vista os valores de variação de Entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), somente a Castanha de água com Fe(III) e as Podas de Oliveira apresentaram valores negativos, indicando que estes dois bioadsorventes realizam um processo exotérmico durante a bioadsorção, e o restante dos bioadsorventes passam por um processo endotérmico.

Analisando o Quadro 9, repete-se os mesmos resultados analisados nos bioadsorventes agroindustriais, em relação à variação de Energia Livre de Gibbs e Entropia. Já em relação à Entalpia, os três bioadsorventes microbianos realizam um processo endotérmico.

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Em primeiro lugar, observou-se um número maior de experimentos realizados com materiais de origem agroindustrial, provavelmente em função da maior abundância e acessibilidade destes materiais, e também, de exigirem um processo de preparação menos dispendioso. Os biossorventes microbianos, em alguns casos, exigem um cuidado maior e necessitam de mais tempo para sua preparação, entretanto, vale ressaltar, que em muitos casos eles podem também ser resíduos de processos industriais e uma boa alternativa para tratamento de efluentes. Assim, uma análise econômica seria necessária para definição de qual biossorvente possui o melhor custo e benefício.

Um importante ponto a se destacar é que há uma grande variedade de produtos para a remoção de chumbo, isto é de extrema importância pois corrobora para a viabilidade do processo, uma vez que uma vasta quantidade de materiais garante mais possibilidades de utilização desta técnica independente da existência de uma fonte de um material específico em um determinado local.

Observou-se também uma predominância do modelo pseudo-segunda ordem em descrever melhor os processos. Isto deve-se, provavelmente, pelo fato de que este modelo descreve o comportamento do processo durante todo o período em que ocorre, ou seja, durante todo tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, e o modelo de primeira ordem, geralmente, não se ajusta bem nos primeiros minutos do processo.

Sobre as isotermas de adsorção, observou-se, quase na totalidade, um melhor ajuste no modelo de Langmuir. Isto é uma evidência de ocorrem as premissas deste modelo, ou seja, a superfície possui um número fixo de sítios de adsorção, adsorção limitar-se à monocamada, à equivalência das energias dos sítios e, por último, a adsorção ser reversível.

Por fim, pôde-se analisar que o processo de biossorção do chumbo apresenta uma tendência maior em ser endotérmico e aumentar a entropia ao decorrer do processo e possuir energia livre de Gibbs padrão de reação inferior a zero.

Com todos os resultados e análises conclui-se que a biossorção para o metal chumbo (II), nas condições apresentadas, possui grande efetividade, já que é possível obter-se ótimos resultados de adsorção do metal com materiais que são geralmente descartados.

Para futuros trabalhos sugere-se um aprofundamento na análise econômica dos biossorventes analisados, bem como a disponibilidade, abundância e dificuldades de manuseio no processo dos mesmos. Além disso, um aprofundamento na análise termodinâmica mostra-se também importante, com o objetivo de avaliar quais são as implicações práticas do aumento da entropia durante o processo e da energia livre de Gibbs padrão de reação ser menor do que zero.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABC News. Olive pile. 2015. Disponível em: <<https://www.abc.nlte.au/news/2009-06-09/olive-pile/6225148?nw=0>> . Acesso em: 20, set, 2020.

ADEOGUN, A. I. et al. Kinetics and equilibrium parameters of biosorption and bioaccumulation of lead ions from aqueous solutions by *trichoderma longibrachiatum*. Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences, Nigeria, v. 1, n. 5, p. 1221-1234, jan./2012.

AGUIAR, M. R. M. P. D; NOVAES, Amanda Cardoso. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Química Nova, Rio de Janeiro, RJ, v. 25, n. 6, p. 1145-1154, mai./2002.

AKAR, S. T. et al. Biosorption potential of the waste biomaterial obtained from *Cucumis melo* for the removal of  $Pb^{2+}$  ions from aqueous media: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism analysis. Chemical Engineering Journal, Eskisehir, Turkey, v. 185, n. 186, p. 82-90, jan./2012.

AKAR, S. T. et al. Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpus albus*: Batch and dynamic flow studies. Journal of Hazardous Materials, Turkey, v. 165, n. 165, p. 126-133, set./2008.

ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C.. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. Sci. agric., Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998. Available from . Acesso em 28 Set. 2020.

ALVES, Allani Christine Monteiro. Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado. 2007. 69 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) - Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.

ALDIA, J. P. M. Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – PUC Rio. Rio de Janeiro. 2009.

AY, Ç. Ö. et al. Characterization of *Punica granatum* L. peels and quantitatively determination of its biosorption behavior towards lead (II) ions and Acid Blue 40. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Turkey, v. 100, n. 100, p. 197-204, mai./2012.

BARTMEYER, B. C.; OLIVEIRA, L. H. D. S; COELHO, L. H. G. Comparação da retenção de cádmio e chumbo nos tecidos vegetais das macrófitas aquáticas aguapé (*eichhornia* sp.) e taboa (*typha* sp.) por biossorção e fitorremediação. Holos Environment, Rio Claro, v. 19, n. 1, p. 145-159, mai./2019.

BAYRAMOLU, G. et al. Biosorption of mercury(II), cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous system by microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* immobilized in alginate beads.

International Journal of Mineral Processing, Yah?ihan-K?r?kkale, Turkey, v. 81, n. 81, p. 35-43, jun./2006.

BLÁZQUEZ, G. et al. Batch biosorption of lead(II) from aqueous solutions by olive tree pruning waste: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. Chemical Engineering Journal, Granada, Spain, v. 168, n. 168, p. 170-177, dez./2010.

BULL, A.T.; GOODFELLOW, M.; SLATER, J.H. Biodiversity as a source of innovation in biotechnology. Annual Review of Microbiology, Palo Alto, v. 46, p. 219-252, 1992.

CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G.; MARTÍN-LARA, M. A.. Kinetic Modeling of the Biosorption of Lead(II) from Aqueous Solutions by Solid Waste Resulting from the Olive Oil Production. Journal of Chemical & Engineering Data, Granada, Spain, v. 56, n. 56, p. 3053-3060, mai./2011.

CALFA, Bruno Abreu; TOREM, Maurício Leonardo. Biorreagentes - aplicações na remoção de metais pesados contidos em efluentes líquidos por biossorção/bioflotação. Metalurgia & Materiais, Ouro Preto, Brasil, v. 60, n. 3, p. 537-542, set./2007.

CONAMA Resolução N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.

DA SILVA, et al. Biossorção de metais pesados: uma revisão. 2014. Disponível em:. Acesso em 19 de agosto de 2019.

DURSUN, Arzu Y.. A comparative study on determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of biosorption of copper(II) and lead(II) ions onto pretreated *Aspergillus niger*. Biochemical Engineering Journal, Department of Environmental Engineering, Firat University, 23100 Elazig, Turkey, v. 28, n. 28, p. 187-195, nov./2005.

EDRIS, Gaber; ALHAMED, Yahia; ALZHRANI, Abdulrahim. Biosorption of Cadmium and Lead from Aqueous Solutions by *Chlorella vulgaris* Biomass: Equilibrium and Kinetic Study. Arabian Journal for Science and Engineering, Saudi Arabia, v. 39, n. 39, p. 87-93, nov./2013.

FONTANA, K. B. et al. Biossorção de pb(ii) por casca de urucum (bixa orellana) em soluções aquosas: estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. Química. Nova, Departamento de Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa Campus, Ponta Grossa, Brazil., v. 39, n. 9, p. 1078-1084, jun./2016.

FREIRE, M. D. F. I. Metais pesados e plantas medicinais. Revista Científica Eletrônica de Agronomia, Garça, v. 4, n. 8, p. 1-14, dec./2005.

GUPTA, V.k.; RASTOGI, A.. Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies. Hazardous Materials, Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Roorkee, Roorkee 247667, India, v. 152, n. 152, p. 407-414, jul./2007.

GURUSWAMY, Sivaraman. Engineering Properties and Applications of Lead Alloys. 1. ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2000. p. 19-25.

HEUMANN, W.L. Industrial air pollution control systems. McGraw- Hill, 620 p, 1997.

HO, Y.S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, Vol. 34, 1999. Disponível em: <<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959298001125>>>. Acesso em: 25/01/2022.

IRAWAN, C. et al. Biosorption of Lead (II)–containing Sasirangan Textile Wastewater using Nanocomposites of *Eleocharis dulcis* Fibers with Iron (III) Nanoparticles as Adsorbent. *Banjarbaru, Indonesia*, v. 156, n. 5011, p. 9999-99999, jan./2017.

JI, Z. et al. Composite of Biomass and Lead Resistant *Aspergillus Oryzae* for Highly Efficient Aqueous Phase Pb(II) Adsorption. *Wiley Online Library, Institute of Environmental Engineering Research, Central South University of Forestry and Technology, Changsha, People's Republic of China, People's Republic of China*, v. 36, n. 6, p. 1658-1666, abr./2017.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T.; CULLIMORE, D.R. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus nidulans*. *Bioresource Technology, Essex*, v. 70, n. 1, p. 95-104, 1999.

KAWAI, B. et al. Poluição ambiental por metais. 2012. Disponível em: <<http://www.fernandosantiago.com.br/met90.htm>> . Acesso em: 18/12/2021.

LAWAL, O. et al. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II) ions onto the seed husk of *Calophyllum inophyllum*. *Journal of Hazardous Materials, Nigeria*, v. 177, n. 177, p. 829-835, dez./2009.

LI, D. et al. Characterization of Pb<sup>2+</sup> biosorption by psychrotrophic strain *Pseudomonas* sp. I3 isolated from permafrost soil of Mohe wetland in Northeast China. *Journal of Environmental Management, Changchun, China*, v. 196, n. 196, p. 8-15, mar./2017.

LI, T. et al. Removal of lead (II) from aqueous solution with ethylenediamine-modified yeast biomass coated with magnetic chitosan microparticles: Kinetic and equilibrium modeling. *Chemical Engineering Journal, Changsha, PR China*, v. 214, n. 214, p. 189-197, out./2012.

LI, X. et al. Kinetic studies for the biosorption of lead and copper ions by *Penicillium simplicissimum* immobilized within loofa sponge. *Journal of Hazardous Materials, China*, v. 159, n. 159, p. 610-615, mar./2008.

LIU, L. et al. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead (ii) biosorption on sesame leaf. *BioResources, China*, v. 7, n. 3, p. 3555-3572, jan./2012.

MACEDO, Rui Bocchino. *Segurança, Saúde, Higiene e Medicina Do Trabalho*. 2. ed. Curitiba: IESDE Brasil S.A., 2012. p. 47-50.

MAHIYA, Suresh; SHARMA, Sanjay K.; LOFRANO, Giusy. Adsorptive behavior, isothermal studies and kinetic modeling involved in removal of divalent lead from aqueous solutions, using *Carissa carandas* and *Syzygium aromaticum*. *Cogent Environmental Science, India*, ago./2016.

MARTINS, R. J. E; VILAR, V. J. P; Boaventura, r. A. R. Kinetic modelling of cadmium and lead removal by aquatic mosses. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Porto, Portugal, v. 31, n. 1, p. 229-242, mai./2013.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J.C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. Rev Panam Salud Publica. 15(2):119–29, 2004

MOROSANU, I. et al. Biosorption of lead ions from aqueous effluents by rapeseed biomass. New Biotechnology, Iasi, Romania, v. 39, n. 39, p. 110-124, ago./2016.

OFOMAJA, A. E.; NAIDOO, E. B.; MODISE, S. J.. Kinetic and Pseudo-Second-Order Modeling of Lead Biosorption onto Pine Cone Powder. Industrial & Engineering Chemistry Research, South Africa, v. 49, n. 6, p. 2562-2572, out./2010.

OFOMAJA, Augustine E.. Intraparticle diffusion process for lead (II) biosorption onto mansonia wood sawdust. Bioresource Technology, Vanderbijlpark, South Africa, v. 101, n. 101, p. 5868-5876, abr./2010.

PACHECO, Júlio. Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados com íons metálicos. 2009. Tese de Doutorado.

PEREIRA, E. et al. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl<sub>3</sub> como agente ativante Química Nova, Lavras, Brasil, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, jul./2008.

REZENDE, C. S. H. et al. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluentes de indústria de tintas. ENGEVISTA, Niterói, v. 15, n. 1, p. 43-50, abr./2013.

RIBEIRO, Caroline. Battery industry effluent treatment: Evaluation of the potential of dolomite, fish scale and cationic resin in combined processes. Chemical Engineering D.Sc. Thesis. West Paraná State University, Brazil, Toledo, PR, 2018

SCHIFER, T. D. S; JUNIOR, Stanislaw Bogusz; MONTANO, M. A. E. Aspectos toxicológicos do chumbo. Infarma, Brasil, v. 17, n. 56, p. 67-72, 2005.

Schoenhals, M.; Oliveira, V.A.; Follador, F.A.C. Remoção de chumbo de efluente de indústria recicladora de baterias, Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal, v. 6, n. 2, p. 055-072, mai/ago 2009.

SILVA, D. et al. Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético. Revista Virtual de Química, Brasil, v. 10, n. 5, p. 1-2, nov./2011.

SILVA, M. D. S. P. D. et al. Influência do método de preparo da casca do coco verde como biossorvente para aplicação na remoção de metais em soluções aquosas. Revista DAE, [S.I.], v. 99999, n. 193, p. 66-73, abr./2013.

SILVA, W. G.; CARVALHO, C. C.; JUNIO, W. M. O. Remoção de chumbo em soluções aquosas por biossorção utilizando cascas de maracujá quimicamente modificados. XIV ENEEAmb, II Fórum Latino e I SBEA, Brasília, p. 52 - 59, 2016.

SOUZA, I. D. Mapa Metabólico da Intoxicação por Chumbo. 2017. 83. (Mestrado em Bioinformática) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal - RN, 2017.

SPINELLI, V. A. et al. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, Julho/Setembro, vol. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

Sukapure, R., & Thirumalachar, M. (1963). Studies on *Cephalosporium* Species from India: I. *Mycologia*, 55(5), 563-569. doi:10.2307/3756433

Tatiana Gerus. *Calophyllum inophyllum* Images. 2019. Disponível em: <<http://tropical.theferns.info/image.php?id=Calophyllum+inophyllum>>. Acesso em: 20, set., 2020.

TUNALI, S. et al. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Separation and Purification Technology*, Turkey, v. 47, n. 47, p. 105-112, jun./2005.

WAIHUNG, L.; CHUA, H.; LAM, K-H.; BI, S-P. A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass. *Chemosphere*, Oxford, v. 39, n. 15, p. 2723-2736, 1999.

WANG, Ting; SUN, Hongwen. Biosorption of heavy metals from aqueous solution by UV-mutant *Bacillus subtilis*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, v. 20, n. 20, p. 7450-7463, mai./2013.

WANG, X. et al. Biosorption of cadmium(I1) and lead(I1) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge. *Journal of Environmental Sciences*, China, v. 18, n. 5, p. 840-844, jan./2006.

WEN, X. et al. A novel biosorbent prepared by immobilized *Bacillus licheniformis* for lead removal from wastewater. *Chemosphere*, Changsha, PR China, v. 200, n. 200, p. 173-179, fev./2012.

YAKUBU, N. A.; DUDENEY, A. W. L. Biosorption of uranium with *Aspevgillus niger*. *Immobilization of Ions by Biosorption*, Chichester, UK: H. H. Eccles & S. Hunt. Ellis Horwood, p. 183-200, 1986