

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

FERNANDA DE OLIVEIRA TAVARES

**UTILIZAÇÃO DO FRUTO DE *Moringa oleifera* Lam NO
PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE CHUMBO (II) DE ÁGUAS
CONTAMINADAS**

MARINGÁ- PR

Fevereiro de 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DO FRUTO DE *Moringa oleifera* Lam NO
PROCESSO DE BIOSORÇÃO DE CHUMBO (II) DE ÁGUAS
CONTAMINADAS**

Fernanda de Oliveira Tavares

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Angélica Marquetotti
Salcedo Vieira.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Rosângela
Bergamasco

Dissertação de mestrado apresentado ao
programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Estadual de
Maringá, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química.

MARINGÁ- PR

Fevereiro de 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

T231u Tavares, Fernanda de Oliveira
Utilização do fruto de *Moringa oleifera* Lam no processo de bioadsorção de chumbo (II) de águas contaminadas / Fernanda de Oliveira Tavares. -- Maringá, 2016.
xi, 102 f. : figs., tabs.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Prof. Dr. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira.
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

1. Chumbo - Adsorção. 2. *Moringa oleifera* - Remoção de metais - Água contaminadas. 3. Bioadsorção - *Moringa oleifera* - Remoção de metais. I. Vieira, Angélica Marquetotti Salcedo, orient. II. Bergamasco, Rosângela, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

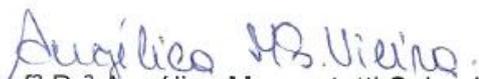
CDD 23.ed. 660.284235

GVS-002744

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão da dissertação de mestrado apresentada por Fernanda de Oliveira Tavares perante a Comissão Julgadora do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química em 23 de Fevereiro de 2016.

COMISSÃO JULGADORA


Prof^a Dr^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira
Orientadora / Presidente


Prof^a Dr^a Gisele Cristina dos Santos Bazanella
Membro


Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria
Membro

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à DEUS por permitir que eu chegasse até aqui, lutando com força e sabedoria mesmo diante às dificuldades, fazendo com que eu vencesse esse desafio.

A minha orientadora Prof. Dra. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira e a minha coorientadora Prof. Dra. Rosângela Bergamasco por todo aprendizado e por toda ajuda prestada.

Aos meus pais, Mara e José Grande, agradeço pelos ensinamentos que me foi dado, pelo apoio e suporte financeiro que me permitiram traçar meus objetivos, sempre me incentivando e estando ao meu lado nos momentos mais difíceis.

A minha avó Maria Adelaide, à quem devo tudo o que hoje me tornei e que sempre me deu muita força para seguir adiante em minha vida, que sempre acreditou no meu potencial para vencer essa jornada.

Ao meu namorado Fabricio Neris pelo apoio, amor, incentivo e compreensão nos momentos de ausência.

As minhas irmãs que sempre me incentivaram e torceram por mim.

Aos meus tios e minhas tias que sempre me deram força para acreditar e lutar pelos meus sonhos.

A Pós. Dra. Marcela Fernandes Silva pelo aprendizado, sugestões, incentivo e por toda paciência.

Ao Prof. Dr. Marcelo Vieira pela ajuda prestada.

A Prof. Dra. Raquel Guttierres Gomes pelos conselhos, apoio e carinho.

Aos meus amigos e colegas, com os quais dividi as angústias e expectativas durante esse período, em especial a Laura Adriane de Moraes Pinto à quem tive o prazer de trabalhar junto, além da amizade de longa data; a Ana Letícia Silva Coelho e Jean César Marinozi Vicentini, amigos que o mestrado me deu a honra de fazer, e a Tatiani Ferrari por todo companheirismo e suporte prestado.

Ao LGCPA (Laboratório de Gestão, Controle e Preservação Ambiental) pelo fornecimento das instalações necessárias para realização da minha pesquisa.

À equipe de trabalho do LGCPA em que tive a honra de conhecer e conviver; pessoas maravilhosas que se tornaram grandes amigos e parceiros de trabalho.

A CAPES, CNPQ e Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

Aos membros da banca que disponibilizou parte do seu tempo para prestigiar o meu trabalho.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Meu eterno agradecimento!!!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
2. OBJETIVO GERAL	3
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1.1 Adsorção.....	4
3.1.2 Isotermas de adsorção	5
3.1.3 Modelo cinético de adsorção.....	9
3.1.4 Técnicas de caracterização de adsorvente	11
3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.2.1 Contaminação da água por metais.....	13
3.2.2 Métodos para a remoção de metais de águas contaminadas	16
3.2.3 Biossorção e influência de fatores que podem afetar este processo.....	18
3.2.4 Biossorção de Chumbo.....	20
3.2.5 Utilização da moringa como biossorvente	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 PREPARAÇÃO DOS BIOSSORVENTES	28
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES	30
4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	31
4.3.1 Preparo da Solução Aquosa de Chumbo	32
4.3.2 Ensaio de Adsorção	33
4.3.2.1 Efeito do tempo de contato.....	33
4.3.2.2 Efeito da velocidade de agitação	33
4.3.2.3 Efeito do pH	34

4.3.2.4	Efeito da temperatura	34
4.3.2.5	Efeito da massa de biossorvente.....	34
4.3.3	Eficiência de remoção do chumbo sob as diferentes condições estudadas ..	34
4.3.4	Estudos Cinéticos	35
4.3.5	Isotermas de adsorção	35
4.3.6	Termodinâmica de adsorção.....	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS BIOSSORVENTES	37
5.2	ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	54
5.2.1	Avaliação do tempo de equilíbrio e da capacidade de remoção de chumbo (II) por moringa.....	54
5.2.2	Influência do pH na biossorção de chumbo	56
5.2.3	Influência da temperatura na biossorção.....	59
5.2.4	Influência da quantidade de massa de biossorvente.....	61
5.2.5	Influência da velocidade de agitação na remoção de chumbo	63
5.3	MODELAGEM CINÉTICA	65
5.4	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	67
5.5	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	68
6.	CONCLUSÃO	73
7.	REFERÊNCIAS	74
	APÊNDICES.....	87
	APÊNDICE A- ANÁLISE DE FTIR APÓS A BIOSSORÇÃO.....	88
	APÊNDICE B- MODELAGEM CINÉTICA DOS DADOS	93
	APÊNDICE C- GRÁFICOS UTILIZADOS NA TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação das isotermas segundo Brunauer et al.....	6
Figura 2- Classificação das isotermas segundo Mccabe et al.	7
Figura 3- Passos envolvidos no mecanismo de adsorção	10
Figura 4- Partes integrantes da moringa (A) Sementes, (B) Cascas e (C) Vagem de moringa	28
Figura 5- Fluxograma para caracterização dos adsorventes	30
Figura 6- Fluxograma do estudo de adsorção utilizando biossorventes obtidos da moringa para a remoção de chumbo.	32
Figura 7- Espectro de FTIR da casca de semente de moringa antes da biossorção– (A) CST, (B) CTB e (C) CTA.....	39
Figura 8- Espectro de FTIR da semente de moringa antes da biossorção– (A) SST, (B) STB e (C) STA.....	40
Figura 9- Espectros de FTIR da vagem de moringa antes da biossorção– (A) VST, (B) VTB e (C) VTA	42
Figura 10- Espectros de FTIR da SST de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção.....	44
Figura 11- Espectros de FTIR da STB de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção.....	45
Figura 12- Espectros de FTIR da STA de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção.....	45
Figura 13- Difratoograma de raios-X das cascas de sementes de moringa	46
Figura 14- Difratoograma de raios-X das sementes de moringa	47
Figura 15- Difratoograma de raios-X das vagens de moringa.....	47
Figura 16- Fotomicrografia obtida por MEV da superfície da casca de sementes de moringa: (A) CST, (B) CTB e (C) CTA	48

Figura 17- Fotomicrografia obtida por MEV da superfície da semente de moringa: (A) SST, (B) STB e (C) STA	49
Figura 18- Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de vagem da moringa: (A) VST, (B) VTB e (C) VTA	50
Figura 19- Ponto de carga zero das cascas de semente de moringa	51
Figura 20- Ponto de carga zero das sementes de moringa	52
Figura 21- Ponto de carga zero das vagens de moringa	52
Figura 22- Capacidade adsortiva do chumbo pelas cascas de semente de moringa em função do tempo.....	54
Figura 23- Capacidade adsortiva do chumbo pela semente de moringa em função do tempo.....	55
Figura 24- Capacidade adsortiva do chumbo pela vagem de moringa em função do tempo	55
Figura 25- Remoção de chumbo por cascas de moringa em função do pH.....	57
Figura 26- Remoção de chumbo por semente de moringa em função do pH.....	57
Figura 27- Remoção de chumbo por vagem de moringa em função do pH	58
Figura 28- Remoção de chumbo em função da temperatura de biossorção por cascas de sementes de moringa.....	59
Figura 29- Remoção de chumbo em função da temperatura de biossorção por sementes de moringa	60
Figura 30- Remoção de chumbo em função da temperatura de biossorção por vagens de moringa	60
Figura 31- Remoção de chumbo em função da quantidade de massa de casca de semente de moringa	61
Figura 32- Remoção de chumbo em função da quantidade de massa de semente de moringa	62

Figura 33- Remoção de chumbo em função da quantidade de massa de vagem de moringa	62
Figura 34- Remoção de chumbo em função da velocidade de agitação para cascas de sementes de moringa.....	63
Figura 35- Remoção de chumbo em função da velocidade de agitação para sementes de moringa	64
Figura 36- Remoção de chumbo em função da velocidade de agitação para vagem de moringa	64
Figura 37- Isotermas de bioissorção de chumbo por cascas de semente de moringa (A) CST, (B) CTB e (C) CTA	68
Figura 38- Isoterma de bioissorção de chumbo por semente de moringa- (A) SST, (B) STB e (C) STA.....	70
Figura 39- Isoterma de bioissorção de chumbo por vagens de moringa- (A) VST, (B) VTB e (C) VTA	71
Figura 40- Espectros de FTIR da CST de moringa- (A) antes da bioissorção e (B) depois da bioissorção.....	88
Figura 41- Espectros de FTIR da CTB de moringa- (A) antes da bioissorção e (B) depois da bioissorção.....	88
Figura 42- Espectros de FTIR da CTA de moringa- (A) antes da bioissorção e (B) depois da bioissorção.....	89
Figura 43- Espectros de FTIR da SST de moringa- (A) antes da bioissorção e (B) depois da bioissorção.....	89
Figura 44- Espectros de FTIR da STB de moringa- (A) antes da bioissorção e (B) depois da bioissorção.....	90
Figura 45- Espectros de FTIR da STA de moringa- (A) antes da bioissorção e (B) depois da bioissorção.....	90
Figura 46- Espectros de FTIR da VST de moringa- (A) antes da bioissorção e (B) depois da bioissorção.....	91

Figura 47- Espectros de FTIR da VTB de moringa- (A) antes da bioissorção e (B) depois da bioissorção.....	91
Figura 48- Espectros de FTIR da VTA de moringa- (A) antes da bioissorção e (B) depois da bioissorção.....	92
Figura 49- Modelagem cinética de bioissorção de chumbo por CST de moringa.....	93
Figura 50- Modelagem cinética de bioissorção de chumbo por CTB de moringa	93
Figura 51- Modelagem cinética de bioissorção de chumbo por CTA de moringa	94
Figura 52- Modelagem cinética de bioissorção de chumbo por SST de moringa	94
Figura 53- Modelagem cinética de bioissorção de chumbo por STB de moringa.....	95
Figura 54- Modelagem cinética de bioissorção de chumbo por STA de moringa.....	95
Figura 55- Modelagem cinética de bioissorção de chumbo por VST de moringa.....	96
Figura 56- Modelagem cinética de bioissorção de chumbo por VTB de moringa	96
Figura 57- Modelagem cinética de bioissorção de chumbo por VTA de moringa	97
Figura 58- CST como bioissorvente na remoção de chumbo	98
Figura 59- CTB como bioissorvente na remoção de chumbo.....	98
Figura 60- CTA como bioissorvente na remoção de chumbo	99
Figura 61- SST como bioissorvente na remoção de chumbo	99
Figura 62- STB como bioissorvente na remoção de chumbo	100
Figura 63- STA como bioissorvente na remoção de chumbo.....	100
Figura 64- VST como bioissorvente na remoção de chumbo	101
Figura 65- VTB como bioissorvente na remoção de chumbo	101
Figura 66- VTA como bioissorvente na remoção de chumbo	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação entre a adsorção química e a adsorção física.....	5
Tabela 2- Máxima concentração de metais aceitável de acordo com o EPA	14
Tabela 3- Efeitos tóxicos provocados pelos metais	15
Tabela 4- Vantagens e desvantagens nos processos de remoção de metais.....	16
Tabela 5- Nomenclatura dos bioissorventes	29
Tabela 6- Composição elementar da biomassa por EDX antes da bioissorção.....	37
Tabela 7- Composição elementar da biomassa por EDX após a bioissorção	38
Tabela 8- Principais grupos funcionais observados nas biomassas por FTIR	43
Tabela 9- Parâmetros obtidos pela modelagem cinética de bioissorção de chumbo por moringa	65
Tabela 10- Parâmetros termodinâmicos.....	67
Tabela 11- Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich para cascas de sementes de moringa como bioissorvente	69
Tabela 12- Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich para sementes de moringa como bioissorvente	70
Tabela 13- Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich para vagens de moringa como bioissorvente	71

UTILIZAÇÃO DO FRUTO DE *Moringa Oleifera* Lam NO PROCESSO DE BIOSSORÇÃO DE CHUMBO (II) DE ÁGUAS CONTAMINADAS

ORIENTADORA: PROF^a DR^a. ANGÉLICA MARQUETOTTI SALCEDO VIEIRA

COORIENTADORA: PROF^a DR^a. ROSÂNGELA BERGAMASCO

Defesa de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química;
Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900
– Maringá – PR, Brasil, defendida em 23 de fevereiro de 2016. 118 p.

RESUMO

O chumbo é um metal pesado considerado altamente tóxico, responsável por causar uma série de danos à saúde, além de ser extremamente nocivo para a flora e a fauna. Diante deste fato, diversas técnicas vêm sendo estudadas para a remoção deste metal de águas contaminadas, dentre elas destaca-se a adsorção. Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial de biossorção de chumbo (II) de águas contaminadas por casca de semente, sementes e vagens de *Moringa oleifera* Lam (moringa), em sua forma natural e após aplicação de tratamento químico ácido e básico, totalizando assim 9 biossorventes. Primeiramente foram realizados os estudos de caracterização das partes dos frutos de moringa a fim de avaliar o efeito promovido pelo tratamento químico aplicado, bem como para propiciar melhor entendimento do mecanismo de ação envolvido nos processos de biossorção dos íons de chumbo. As análises de caracterização mostraram que a moringa pode ser um biossorvente em potencial e que a aplicação do tratamento químico básico pode promover modificações na estrutura do material que favorecem a biossorção do metal analisado. Após a etapa de caracterização, o processo de biossorção foi estudado a partir de águas artificialmente contaminadas por chumbo. No estudo de biossorção foi avaliada a influência dos parâmetros tempo de contato, pH, temperatura, dose de biossorvente e velocidade de agitação na adsorção. A modelagem cinética dos dados foi

analisada quanto aos modelos de pseudo- primeira e segunda ordem, e as isotermas quanto ao melhor ajuste pelos modelos de adsorção de Langmuir e de Freundlich. Estudos termodinâmicos foram empregados para melhor compreender o processo de biossorção. A partir dos parâmetros estudados, pôde-se obter como condições ótimas para todos os biossorventes analisados, 30 minutos requerido para a ocorrência do equilíbrio, pH 5-6, temperatura de 25°C, 0,5 gramas de dosagem do biossorvente e 100 rpm de velocidade de agitação. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O modelo de isoterma que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais para as cascas de sementes e sementes, foi o modelo proposto por Freundlich e para as vagens, o modelo de Langmuir. A análise dos dados termodinâmicos obtidos mostrou que o processo de adsorção é favorável e de natureza exotérmica. Por meio dos resultados encontrados foi possível concluir que as partes avaliadas de moringa são eficientes na biossorção de chumbo (II).

Palavras- chave: Chumbo. *Moringa oleifera*. Biossorção.

USE OF FRUIT OF *Moringa oleifera* Lam IN THE PROCESS OF BIOSORPTION OF LEAD (II) FROM CONTAMINATED WATER

AUTHOR: FERNANDA DE OLIVEIRA TAVARES

SUPERVISOR: PROF^a. DR^a. ANGÉLICA MARQUETOTTI SALCEDO VIEIRA
PROF^a. DR^a. ROSÂNGELA BERGAMASCO

Master Thesis; Chemical Engineering Post-Graduate Program; State University of Maringá; 5790, Colombo Avenue, BL E46-09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on february 23th, 2015. 118 p.

ABSTRACT

Lead is a heavy metals considered highly toxic, responsible for causing a number of health problems as well as being extremely harmful to flora and fauna. Given this fact, several techniques have been studied for removal this metal from contaminated water, among which stands out the adsorption process. In this sense, the objective of this study was to evaluate the potential of lead (II) removal from contaminated water using hulls of seeds, seeds and pods of *Moringa oleifera* Lam (moringa) as biosorbents, in its natural form, and after application of chemical treatment (acidic and basic), thus totaling 9 biosorbents. First the characterization studies of the parts of fruits of *Moringa* were conducted to evaluate the effect promoted by the applied chemical treatment and also to provide a better understanding of action mechanism involved in biosorption processes of lead ions. The characterization analyzes showed that the jug can be a potential biosorbent and the application of basic chemical treatment may promote changes in the structure of the material which promote the biosorption of the metal analyzed. After the step of characterization the biosorption process was studied from artificially water contaminated by lead. In biosorption study evaluated the influence of some parameters such as contact time, pH, temperature, biosorbent dose and stirring speed in the adsorption. Kinetic modeling of the data was analyzed as to the models of pseudo first order and pseudo

second order, and the isotherms as the best fit by adsorption models of Langmuir and Freundlich. Thermodynamic studies were used to better understand the biosorption process. From the studied parameters, it was possible to obtain optimum conditions for all analyzed biosorbents, 30 minutes required for the occurrence of equilibrium, pH range between 5-6, 25 ° C, 0.5 grams of biosorbent dosage and 100 rpm for agitation speed. The kinetic model of pseudo-second order was the best fit to the experimental data. The isotherm model that showed the best fit to the experimental data for the hulls of seeds and seed, was the model proposed by Freundlich and for pods, the Langmuir model. The analysis of the thermodynamic data obtained showed that the adsorption process is favorable and of exothermic nature. Through the results has been possible to conclude that the parties assessed of moringa are efficient in biosorption of lead (II) from contaminated water.

Key- words: Lead. Moringa. Biosorption.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A contaminação da água por metais pesados é um assunto de enorme importância, uma vez que sua presença provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas da água, interferindo diretamente na qualidade, além de desencadear uma série de problemas ambientais e de saúde pública. (Huang e Liu, 2013).

A presença de metais pesados está diretamente ligada às atividades industriais, das quais o despejo de efluentes sem tratamento adequado é um dos principais responsáveis pela contaminação das águas. Dentre estes metais pesados encontrados em efluentes, o chumbo é um dos mais problemáticos. Seu caráter extremamente tóxico é responsável por causar uma série de danos ao sistema nervoso, rins, fígado e sistema reprodutivo, além de ser extremamente nocivo para a flora e a fauna (Fu e Wang, 2011; Kulkarni et al., 2013).

Diante deste fato, diversas técnicas vêm sendo estudadas para a remoção de chumbo de águas contaminadas, como por exemplo a oxidação, troca iônica, osmose reversa, eletrólise, evaporação, precipitação química, adsorção com adsorventes comerciais, entre outros. No entanto, algumas restrições são encontradas ao escolher um método apropriado para promoção da remoção, sejam elas de caráter técnico como por exemplo baixo índice de remoção do contaminante e/ou financeiros devido ao elevado custo envolvido no processo, tornando-os economicamente inviáveis. (Bhatnagara e Sillanpää, 2011).

Dentre os processos existentes para remoção de metais da água, os processos de biossorção apresentam uma série de vantagens, quando comparados ao tratamento convencional, como baixo custo, biodegradabilidade, não agressividade ao meio-ambiente e remoção de concentrações significativas de metais tóxicos em solução (Rathinam et al., 2010). A afinidade biológica natural destes compostos por elementos metálicos vem sendo estudada por diversos pesquisadores (Gautam et al., 2014; Tasar et al., 2014; Zafar et al., 2014).

Extratos naturais de plantas como a *Moringa oleifera*, pinhão manso, goma de guar, *Strychnos potatorum*, *Hibiscus sabdariffa* e *Clidemia angustifolia* têm sido utilizados para a purificação de água por muitos séculos (Pritchard et al., 2010). Entre vários biossorventes relatados na literatura, a *Moringa oleifera* (moringa) é identificada

como um promissor bioissorvente devido a sua grande capacidade de adsorção, formação de volume reduzido de lodo, baixo custo e renovabilidade (Reddy et al., 2011; Meneghel et al., 2013). Apesar de a moringa ser amplamente estudada para purificação da água, ainda pouco se conhece sobre o potencial bioissorvente de suas cascas e vagem, uma vez que a maior parte da literatura atual faz referência apenas ao uso das sementes e folhas. Desta forma, a necessidade de novos estudos se faz necessário para elucidar a potencialidade do uso da moringa em sua totalidade como bioissorvente para a remoção de chumbo de águas contaminadas.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a eficiência da moringa (casca de semente, semente e vagem) em sua forma natural e após tratamento químico ácido e básico no processo de biossorção de chumbo (II) de águas contaminadas.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar as características físico-químicas e estruturais da moringa por meio de técnicas de caracterização específicas visando sua utilização como biossorvente, bem como avaliar as alterações promovidas pelos tratamentos químicos;
- ✓ Otimizar as condições operacionais associadas aos parâmetros tempo de contato, pH, temperatura, dosagem de biossorvente e velocidade de agitação, para determinação da capacidade máxima da biossorção de chumbo por moringa como biossorvente;
- ✓ Aplicar os modelos cinéticos e de isoterma de adsorção que serão propostos para os diferentes biossorventes avaliados.
- ✓ Verificar o modelo cinético e isotérmico que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1.1 Adsorção

A adsorção envolve transferência de material de uma fase para uma superfície. Embora a adsorção esteja geralmente associada a transferência de um gás ou um líquido a uma superfície sólida, a transferência de um gás a uma superfície líquida também ocorre. A substância a ser concentrada na superfície sólida é chamada de adsorvato e o material no qual o adsorvato acumula-se, é definida como adsorvente (Hines e Maddox, 1985). O processo de adsorção está diretamente relacionado com a superfície total do adsorvente, pois quanto maior a superfície do material, maior será a intensidade das forças não balanceadas disponíveis para adsorção (Ramalho, 1977).

Segundo Rutheven (1984), a adsorção pode ser classificada quanto as forças envolvidas na interação entre o adsorvato e o adsorvente e pelo valor de energia envolvida no processo, denominadas de adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção).

A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente devido à existência de forças de Van der Waals do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo induzido. As interações são fracas e de longo alcance, em que a energia liberada quando uma partícula é adsorvida fisicamente é da mesma ordem de grandeza que a entalpia de condensação (Atkins, 1994). O calor de adsorção é relativamente baixo em relação à quimiossorção, possuindo caráter reversível (Rutheven, 1984). Ainda com relação a fisiossorção, a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato apresentando possibilidades de outras camadas serem depositadas no adsorvente. É um fenômeno rápido e permite a recuperação do adsorvato por meio do processo inverso, denominado eluição (Adamson e Gast, 1997). Na adsorção química, o adsorvato (moléculas ou átomos) une-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, com ocorrência de efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Este fato faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes (Crow, 1994). Segundo

Atkins e Paula (2008) e Schmal (2010), as entalpias de fisiossorção e quimiossorção são da ordem de $-0,5$ a 5 kcal.mol^{-1} e -10 a $-100 \text{ kcal.mol}^{-1}$, respectivamente.

Em suma, a adsorção física é caracterizada por envolver apenas forças intermoleculares fracas e a adsorção química por envolver essencialmente a formação de ligação química entre a molécula de adsorvato e a superfície do adsorvente. Rutheven (1997) apresenta as características gerais que as distinguem, conforme apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- Comparação entre a adsorção química e a adsorção física

Parâmetro	Adsorção física	Adsorção química
Calor de Adsorção (ΔH)	Baixo, menor 1-5 vezes o calor latente de vaporização.	Alto, maior que 1-5 vezes o calor latente de vaporização.
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas	Somente monocamada; pode ocorrer dissociação das espécies envolvidas
Faixa de temperatura	Temperatura relativamente baixa	Possível em uma gama extensa de temperaturas
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do sorbato	Com transferência de elétrons e formação de ligações químicas entre o sorbato e a superfície
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível

Fonte: Rutheven (1997)

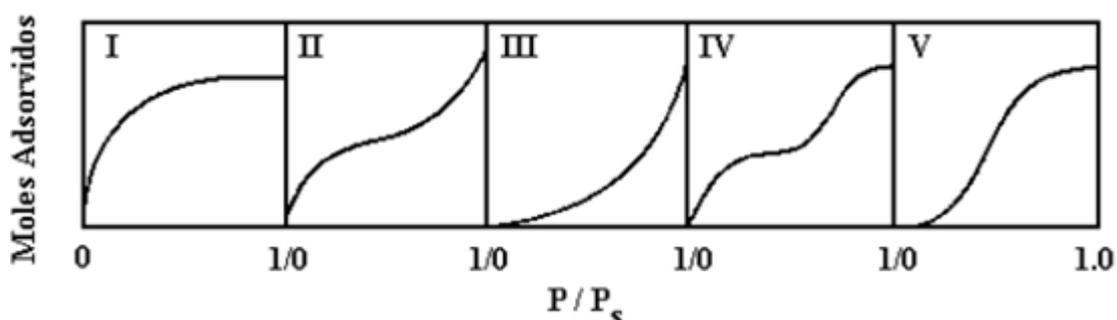
3.1.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção podem ser definidas como modelos termodinâmicos que representam o processo de adsorção a uma determinada temperatura após um tempo de equilíbrio. As isotermas de equilíbrio descrevem quantitativamente a distribuição de equilíbrio de um soluto entre as duas fases envolvidas no processo em uma larga faixa de concentração. A adsorção física representa o fenômeno da maioria dos processos de

separação, onde, por não ocorrer a transferência de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente e nem a dissociação das espécies adsorvidas, o processo torna-se unicamente representado pelo fenômeno de adsorção física. Os modelos de adsorção física dependem fundamentalmente da temperatura, e em geral a elevação de temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente, ocasionado pela dessorção do adsorvato (Nassar e Magdy, 1997).

Brunauer et al. (1940) dividiu as isotermas de adsorção física em 5 tipos, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1- Classificação das isotermas segundo Brunauer et al.



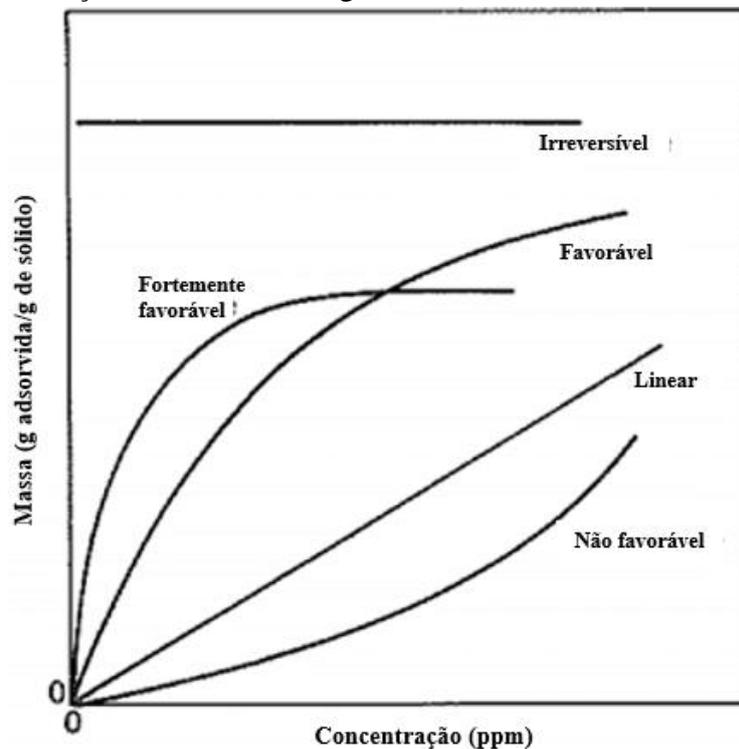
Fonte: Brunauer et al. (1940)

As isotermas pertencentes ao tipo 1 apresentam características de adsorventes microporosos, os quais o tamanho dos poros não é muito maior do que o diâmetro da molécula de adsorvato. Para tais adsorventes há um limite de saturação devido ao total preenchimento do poro por uma única molécula de adsorvato. Isotermas do tipo 2 e 3 são observadas em adsorventes em que existe uma vasta gama de tamanhos de poro; esta variação permite ao adsorvente a capacitação de avançar de forma contínua de uma adsorção monocamada para multicamada. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas superficiais, quer sobre uma superfície plana ou na parede de um poro cujo diâmetro é muito maior do que o diâmetro molecular do sorbato. Caso os efeitos de atração intermolecular sejam grandes, ou seja, as atrações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações sorbato-superfície, uma curva isotérmica do tipo V é observada (Brunauer et al., 1940; Rutheven, 1984). Em várias ocasiões foram propostas, a partir de mecanismos de adsorção, expressões matemáticas que se ajustassem às distintas curvas isotérmicas experimentais. O tratamento quantitativo formulado por

Langmuir (1918) descreve o processo de adsorção correspondente a uma isoterma do tipo I.

Ainda em relação a classificação das isotermas, em função de uma série de propriedades do sistema e do adsorvente, a isoterma de adsorção pode assumir formas características que evidenciem tais propriedades, sendo necessário um estudo completo do mecanismo de adsorção envolvido em relação ao sistema utilizado. Estudos de McCabe et al. (1985) ilustraram a classificação das isotermas conforme mostrado na Figura 2. De acordo com o tipo de adsorção (fisiossorção ou quimiossorção), forças predominantes (forças de Van der Waals, pontes de hidrogênio), características físico-químicas do adsorbato e propriedades do sistema, a isoterma pode assumir uma forma ou outra.

Figura 2- Classificação das isotermas segundo McCabe et al.



Fonte: McCabe et al. (1985)

Segundo McCabe et al. (1985), para a isoterma linear, a capacidade de adsorção é proporcional a concentração em equilíbrio e não mostra um limite máximo para a capacidade do adsorvente. Isotermas voltadas com cavidade para baixo são bastante favoráveis, sendo possível obter uma capacidade máxima de remoção relativamente alta. Quando estas são muito favoráveis, apresentam-se como uma função constante e são

consideradas como irreversíveis. Para as isotermas que apresentam a concavidade voltada para cima, a capacidade de remoção só é satisfatória em condições de alta concentração do adsorvato, sendo desfavoráveis para baixas concentrações.

A relação de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato descrita pelas isotermas de adsorção, caracterizam-se por certas constantes as quais expressam as propriedades superficiais e afinidade do adsorvente por um determinado adsorvato, fornecendo assim informações valiosas sobre os mecanismos de adsorção. Dessa forma, diversos modelos vêm sendo aplicados dentre os quais os de Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich-Peterson, Dubinin- Radushekevick, entre outros. Os modelos de Langmuir e de Freundlich, são os mais aplicados devido a sua simplicidade e aplicabilidade.

A isoterma de adsorção de Langmuir (1918) é dada pela equação (1), em que de acordo com Langmuir a adsorção ocorre em uma superfície homogênea e em monocamadas para todos os sítios disponíveis e sem que haja a interação entre moléculas adsorvidas.

$$q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

Onde C_e (mg.L^{-1}) e q_e (mg.g^{-1}) são as concentrações de equilíbrio do adsorvato nas fases líquida e sólida, respectivamente, Q_m e b são constantes de Langmuir. Q_m representa a capacidade máxima de remoção do metal (mg.g^{-1}), enquanto que b é constante de equilíbrio de sorção (l.g^{-1}), relacionadas com a energia de adsorção.

Ainda de acordo com a isoterma de Langmuir, uma constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio (R_L), dado pela equação (2) pode ser determinada.

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

Onde, C_i a concentração inicial mais alta (mg.L^{-1}). Se $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável.

A isoterma de adsorção de Freundlich (1906) é definida pela equação (3). Este modelo matemático é empírico baseado na adsorção de uma superfície heterogênea.

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

Onde q_e e C_e são as concentrações de equilíbrio de adsorvato presentes nas fases sólida e líquida em mg.g^{-1} e mg.L^{-1} , respectivamente. K_f e n são as constantes característica do modelo de Freundlich, e indicam a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente. Se o valor de $1/n$ é menor que 1 a adsorção é favorável.

3.1.3 Modelo cinético de adsorção

A cinética de adsorção detalha as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente desde a fase líquida externa até nas regiões microporosas dos adsorventes, onde para cada resistência, há um mecanismo distinto de difusão. A modelagem desenvolve-se basicamente através das leis de Fick conforme mostrado nas Equações 4 e 5, considerando que não há reação química e que a difusão ocorre somente em uma direção.

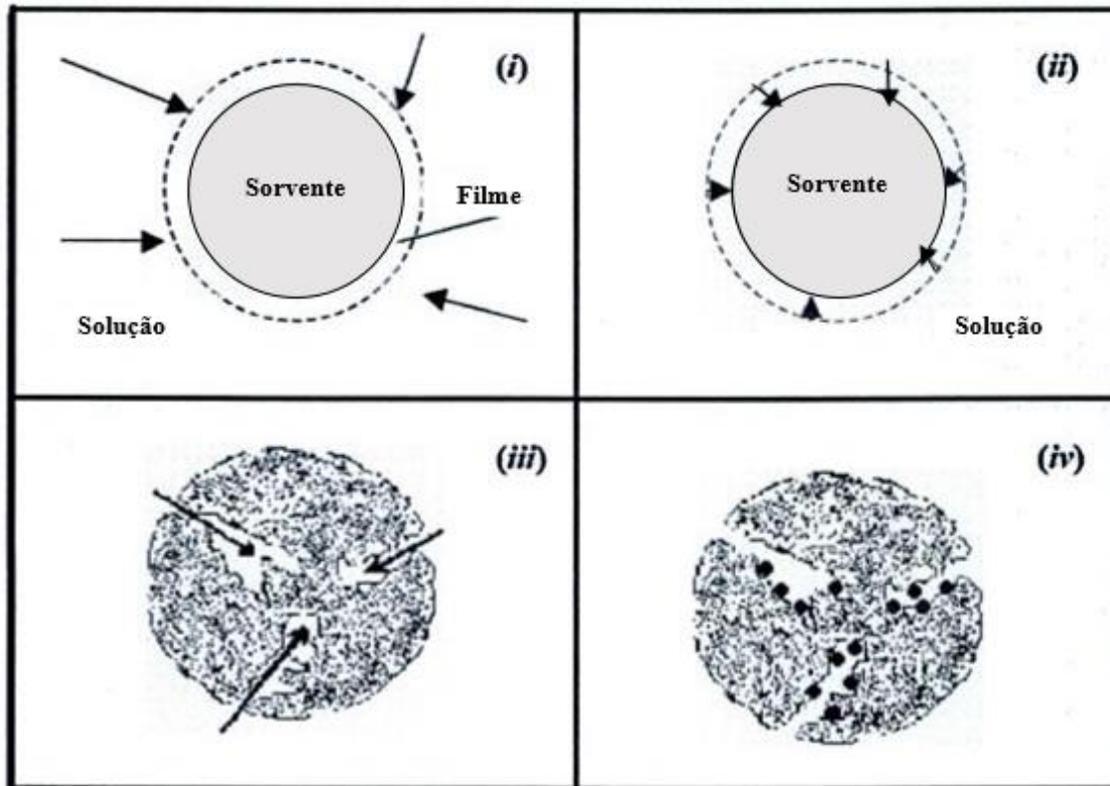
$$J = -D \left(\frac{dC}{dX} \right) \quad (4)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \left(\frac{d^2C}{dX^2} \right) \quad (5)$$

em que J é o fluxo de massa por unidade de tempo ($\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), D o coeficiente de difusão ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), C a concentração das espécies metálicas (g.m^{-3}), X a variável do eixo de difusão (m) e t a variável de tempo (s).

O mecanismo de adsorção depende das características físicas e/ou químicas do adsorvente, bem como do processo de transferência de massa. Assume-se que o processo de sorção ocorre por meio de uma sucessão de passos conforme apresentado na Figura 3. De acordo com Montanher et al. (2007), em sistema sólido-líquido, quatro etapas limitantes podem ser salientadas: (i) transporte do adsorvato da fase aquosa para o filme que envolve a partícula do adsorvente; (ii) transporte do adsorvato através do filme até a superfície das partículas do adsorvente (difusão externa); (iii) transferência do adsorvato da superfície para o interior das partículas do adsorvente, por difusão através dos poros (difusão intrapartícula); (iv) retenção do adsorvato nos sítios ativos do material adsorvente, por meio do processo de adsorção.

Figura 3- Passos envolvidos no mecanismo de adsorção



Fonte: Montanher et al. (2007)

Vários modelos cinéticos têm sido utilizados para o estudo do mecanismo de adsorção, dentre os quais destacam-se os modelos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda ordem (Ho et al., 1996) e difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963).

O modelo de pseudo-primeira ordem baseia-se no pressuposto de que a taxa de soluto adsorvido com o tempo é proporcional a diferença na capacidade de equilíbrio de adsorção e a quantidade adsorvida. A forma linear da equação de pseudo-primeira ordem é dada pela equação (6):

$$\log(Q_e - q) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (6)$$

onde Q_e e q são as quantidades de adsorvato adsorvidas (mg.g^{-1}) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; K_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}). A constante k_1 pode ser calculada a partir da inclinação da reta do gráfico $\log(Q_e - q)$ versus t .

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na suposição de que a etapa limitante da velocidade da adsorção envolve o processo de quimiossorção. O modelo linear de pseudo-segunda ordem pode ser representado pela equação (7):

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

Em que K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), Q_e e q são as quantidades de chumbo adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t (min). A partir da reta do gráfico de t/q versus t , os valores das constantes k_2 e q_e podem ser calculados. A constante k_2 é usada para calcular a velocidade de adsorção inicial h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), para t_0 , como apresentado na equação (8):

$$h = k_2 Q_e^2 \quad (8)$$

O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos acima e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado para descrever o mecanismo de difusão do processo de adsorção.

De acordo com Weber e Morris (1963), se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula (k_{dif}) pode ser definido pela equação (9):

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{1/2} + C \quad (9)$$

onde q_t é a quantidade de chumbo adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), t é o tempo de agitação (min) e C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é uma constante relacionada com a resistência à difusão. O valor de k_{dif} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$) pode ser obtido da inclinação e o valor de C da intersecção da curva do gráfico q_t versus $t^{0,5}$.

3.1.4 Técnicas de caracterização de adsorvente

Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX)

A espectroscopia por fluorescência de raio-X se baseia na análise dos raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de um feixe de elétrons, devido a interação deste feixe com a amostra, provocando o espalhamento e a emissão de vários tipos de radiações, sendo a radiação de raio-X utilizadas para determinar os elementos químicos presentes na amostra. Sua capacidade de caracterização se relaciona ao princípio fundamental de que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios-X emitidos são característicos desta estrutura, tornando-se possível a identificação do elemento (Schmal, 2011).

Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para identificar grupos funcionais de uma amostra. O princípio se baseia no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados de níveis vibracionais (Smith, 2011).

Difratometria de Raios-X (DRX)

O método de difração de raios-X (DRX), consiste em incidir na amostra radiação-X monocromática e a interferência construtiva da radiação refletida ou difratada nos planos cristalinos presentes na amostra traduz-se no aparecimento de um pico de difração (Anderson, 1985).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia de varredura fornece informações sobre a morfologia do material analisado. O equipamento gera imagens de alta resolução, em preto e branco, com aumento de até 2×10^5 vezes, da morfologia externa de uma amostra decorrente basicamente das diferenças topográficas apresentadas pela superfície da amostra. A imagem é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra sob condições de

vácuo, promovendo a emissão de elétrons secundários retro espalhados e absorvidos assim como os característicos Raios-X (Mannheimer, 2002; Schmal, 2011).

3.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.2.1 Contaminação da água por metais

A Organização Mundial da Saúde (OMS) define que para a água ser considerada potável, esta deve ser isenta de coloração (transparente), inodora, não apresentar sabor desagradável e estar livre de microorganismos ou produtos químicos em concentração de risco para a saúde humana. A qualidade e acessibilidade à água potável são de extrema importância para a saúde. A água pode conter agentes causadores de doenças e produtos químicos tóxicos que podem causar riscos para a saúde pública. Os metais pesados são os mais prejudiciais dos poluentes químicos devido aos seus efeitos tóxicos para os seres humanos e os animais (Reddy et al., 2011). Chumbo, mercúrio, cromo, arsênio, cádmio, zinco, cobre e níquel são os mais comuns contaminantes encontrados nas águas de superfície bem como nas águas subterrâneas. (Chen et al., 2014). A contaminação de ambientes aquáticos por metais é uma grande preocupação, devido à sua toxicidade, persistência no ambiente, subsequente acumulação em habitats aquáticos, microrganismos, flora e fauna, que, por sua vez, entram na cadeia alimentar e provocam efeitos significativos na saúde humana (Coelho et al., 2014).

A água apresenta grande vulnerabilidade à contaminação por metais pesados, que ao contrário das substâncias tóxicas orgânicas; que apresentam a capacidade de serem degradadas; apresentam natureza não biodegradável e persistem no ambiente por longo tempo, representando acumulação potencial para os seres humanos quando expostos a alimentos e água contaminados (Isabel et al., 2004; Sharma et al., 2006). Os metais podem ser introduzidos na água por meio de uma combinação de processos naturais, tais como intemperismo das rochas e emissões vulcânicas, bem como por meio de uma série de atividades antrópicas, tais como operações de mineração, minérios de refino, disposição de lodo, processamento de materiais radioativos, metalização, etc (Sharma, 2008).

A contaminação da água por metais pesados tem gerado preocupação para pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos com o controle da poluição (Oliveira

et al., 2001; Júnior Gonçalves et al., 2013). Entre as classes de contaminantes, os metais pesados merecem maior preocupação devido à sua elevada toxicidade, acumulação e retenção no organismo (Araújo et al., 2013). Diversos metais são necessários para executar as funções vitais do corpo e, portanto, não podem ser considerados como compostos com alta toxicidade ou propriedades ecotóxicas (Nadeem et al., 2006; Obuseng et al., 2012). No entanto, o chumbo (Pb), por exemplo; é considerado um dos metais de maior toxicidade, pois mesmo em quantidades vestigiais, apresenta efeito tóxico para o organismo (Gonçalves et al. 2009; Júnior Gonçalves et al., 2013).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), o chumbo ocupa o segundo lugar na lista de substâncias perigosas prioritárias, podendo provocar sérios danos nos rins, fígado, cérebro, sistema nervoso e reprodutivos, além de provocar várias doenças neurológicas (Reddy et al., 2010).

A Tabela 2 apresenta os limites máximos permitidos para alguns metais na água potável, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

Tabela 2- Máxima concentração de metais aceitável de acordo com o EPA

Metais	Concentração máxima (mg/L)
Antimônio	0,006
Arsênio	0,010
Berílio	0,004
Cromo total	0,1
Cadmio	0,005
Cobre	1,3
Chumbo	0,015
Mercúrio	0,002
Selênio	0,05
Prata	0,1

Fonte: Araújo et al. (2013)

Além do EPA, outros órgãos regulamentam o limite máximo permissível de chumbo em água potável. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO), o limite recomendável é de 0,05 mg.L⁻¹. No Brasil, o órgão regulamentador para a qualidade da água para consumo humano é o Ministério da Saúde, e dispõe sobre as normas para que

os padrões de potabilidade sejam atendidos, estabelecendo assim, um conjunto de valores máximos permissíveis relacionados as características físico-químicas, microbiológicas e organolépticas das águas destinadas ao consumo humano, estabelecendo como limite para a presença de chumbo na água de 0,01 mg.L⁻¹ (Brasil, 2011).

A presença de metais, mesmo que em concentrações moderadas, no ambiente, vêm sendo vinculada a uma série de danos ao organismo humano, como por exemplo doenças do sistema nervoso central, doenças de rins ou fígado, pele, ossos e dentes (Zevenhoven, 2001; Araújo et al., 2013). Alfarra et al. (2014) relataram alguns dos efeitos tóxicos provocados por metais, bem como as fontes em que estes são encontrados, conforme apresentado na Tabela 3.

Tabela 3- Efeitos tóxicos provocados pelos metais

Metal	Fonte	Efeito tóxico
Cadmio	galvanoplastia , fundição pigmentos , mineração	cancerígenas, renal e distúrbios , insuficiência pulmonar, lesões ósseas , de câncer, perda de peso, hipertensão
Chumbo	fabricação de baterias , pigmentos , galvanoplastia , munição	danos cerebrais , anemia , anorexia , mal-estar , perda de apetite
Cromo	galvanoplastia , tintas e pigmentos, processamento de metais , fabricação de aço e indústria de conservas	dor epigástrica , náuseas, diarreia grave , tumores pulmonares , cancerígenas, mutagénicas, teratogénicas
Cobre	chapeamento eletrônicos, fabricação de pintura , desenho fio de cobre de polimento , e impressão de operações	reprodutiva e neurotoxicidade para o desenvolvimento , e toxicidade aguda , tontura, diarreia
Arsênio	fundição , mineração, produção de energia a partir de combustíveis fósseis, rochas sedimentares	distúrbios da medula óssea , depressão , hemólise , tumores hepáticos , sintomas gastrointestinais , cardiovasculares e do sistema nervoso funções
Mercúrio	erupções vulcânicas , incêndios florestais , bateria	corrosivo para a pele , os olhos , os músculos , distúrbios neurológicas e renais

Níquel	fabricação de sulfato de cobre , galvanoplastia , metais não ferrosos , processamento mineral	função reduzida de pulmão , câncer de pulmão , bronquite crônica , dermatite, asma crônica
Zinco	Mineração e processos manufaturados	Distúrbios gastrointestinais, náuseas e diarreia

Fonte: Alfarrá et al. (2014)

3.2.2 Métodos para a remoção de metais de águas contaminadas

Um grande número de pessoas estão expostas aos perigos de poluentes presentes na água potável (Ezhilarasi et al., 2014). Visando a remoção destes poluentes da água, muitos métodos físicos e químicos têm sido desenvolvidos para remoção de metais pesados em solução. Os métodos mais comuns para a recuperação das águas contaminadas por metais são a precipitação química, coagulação, extração com solvente, eletrólise, separação por membrana, troca iônica e técnicas de adsorção (Reddy et al., 2010). No entanto, muitos destes processos são dispendiosos, apresentam baixa seletividade e podem resultar na remoção incompleta dos contaminantes (Sharma et al., 2006; Meneghel et al., 2013). Desse modo, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de baixo custo para o tratamento de águas contaminadas que possam reduzir as concentrações de íons metálicos para níveis ambientalmente aceitáveis.

A Tabela 4 mostra algumas das vantagens e desvantagens obtidas em relação aos métodos aplicados para a remoção de metais de acordo com Volesky (2001) e Alfarrá et al. (2014).

Tabela 4- Vantagens e desvantagens nos processos de remoção de metais

Método	Vantagem	Desvantagem
Precipitação química	Baixo Custo Simples A maioria dos metais podem ser removidos	Problemas de eliminação Elevada quantidade de lodo produzida
Troca de íons	Seletividade Alta regeneração de materiais	Pequenas quantidades de íons metálicos removidos Alto custo
Coagulação	Formação de lodo	Grande consumo de produtos químicos Alto custo

Ultrafiltração por membranas	Alta eficiência (> 95% para um único metal em solução) Menor consumo de produtos químicos	Custo inicial alto Eficiência decresce quando há mais de um metal em solução
Adsorção utilizando carvão	Alta eficiência (>99%) Maioria dos metais podem ser removidos	Não regeneração do adsorvente Alto custo do carvão Desempenho de remoção depende do adsorvente
Métodos eletroquímicos	Metais puros podem ser conseguidos Não há consumo de produtos químicos	Alto custo inicial e de funcionamento pH inicial e densidade de corrente
Osmose reversa	Efluente puro (para reciclagem)	Altas pressões Custo elevado
Evaporação	Efluente puro obtido	Requer uma fonte de energia caro Produce lodo
Oxidação e redução biológica	Baixo custo	Quando o sistema biológico são utilizados a taxa de conversão é lento e suscetível às condições climáticas adversas

Fonte: Adaptada de Volesky (2001) e Alfarra et al. (2014)

Diante das vantagens e desvantagens apresentadas por alguns dos processos existentes, a adsorção tem emergido como um dos processos mais eficientes e eficazes para a remoção de metais pesados a partir de soluções aquosas. Popularmente, o material mais utilizado nos processos adsorptivos é o carvão ativado, no entanto, o alto custo torna-o inviável para uso prático. Tal fato contribui para que os adsorventes de baixo custo ganhassem cada vez mais visibilidade nos dias atuais (Meneghel et al., 2013).

A remoção de metais pesados da água envolvendo a biossorção pode ser uma opção bastante interessante, principalmente pela disponibilidade de materiais biossorventes em grandes quantidades e a baixo custo, tornando a nova técnica economicamente viável e amiga da natureza.

3.2.3 Bioissorção e influência de fatores que podem afetar este processo

A bioissorção é definida como o processo no qual materiais de baixo custo são utilizados para sequestrar contaminantes de soluções aquosas, sendo estes materiais denominados como bioissorventes (Volesky, 2007).

Um número crescente de pesquisas (Sharma, 2008; Chigondo et al., 2013; Erdem et al., 2013; Yahaya e Akinlabi; 2015) têm sido voltada para o estudo de adsorventes alternativos como por exemplo resíduos agrícolas, resíduos de alimentos e materiais naturais, capazes de promover remoção potencial de contaminantes além de serem considerados fontes economicamente viáveis para o tratamento de águas contaminadas. (Reddy et al., 2011).

O processo de adsorção é atrativo no tratamento água contendo metais pesados. Visando maximizar o potencial de remoção de metais por adsorção, diversos estudos têm investigado os possíveis fatores influentes neste processo. Dentre os parâmetros que afetam o processo de separação por adsorção, destacam-se: o pH da solução, a temperatura, velocidade de agitação, massa de adsorvente, tempo de contato, concentração inicial de soluto, entre outros. (Volesky, 1990). Um outro fator de relevância é a estrutura e a composição do adsorvente, em que várias pesquisas têm apontado que, modificações estruturais da biomassa por meio de tratamentos químicos, por exemplo, podem favorecer a afinidade entre o adsorvato e o adsorvente (Reddy et al., 2010).

pH da solução

O pH da solução pode ser relacionado como um dos parâmetros mais importantes no processo de adsorção de íons metálicos, interferindo diretamente nos sítios ativos do material adsorvente e na especiação dos íons em solução, afetando assim a disponibilidade dos íons para a adsorção, uma vez que a hidrólise, a complexação por ligantes orgânicos e inorgânicos, reações redox e de precipitação são fenômenos fortemente influenciados pelo pH (Deng et al., 2009).

Quantidade de bioissorvente

O aumento da massa de adsorvente propiciará o aumento da quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície do adsorvente em função do aumento do número de sítios ativos disponíveis. No entanto, quantidades muito elevadas de material adsorvente em um meio darão origem a agregados, os quais diminuem a área superficial do adsorvente e diminuem o número de sítios ativos. (Bhatti et al., 2010).

Tempo de contato entre adsorvente e adsorvato

A concentração de adsorvato em solução decresce com o tempo até atingir um valor constante, ou seja, ocorre a saturação dos sítios ativos para a ocorrência da adsorção, assim a quantidade adsorvida está em equilíbrio dinâmico com a quantidade que está sendo dessorvida (Das e Das, 2013). O tempo requerido para a ocorrência do equilíbrio dinâmico é denominado de tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do material nas condições operacionais estabelecidas. O tempo requerido é dependente das interações entre adsorvente-adsorvato e das condições do sistema.

Temperatura

A avaliação da temperatura proporciona a obtenção de dados termodinâmicos do processo, sendo de grande importância para a compreensão da espontaneidade do processo e como a variação da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia podem influenciar na captura do metal. Das e Das (2013), afirmam que a temperatura não exerce grandes influências no processo de remoção por adsorção na faixa de temperatura entre 20 a 35°C, sendo constada sua influência apenas em condições mais extremas.

Quantidade do adsorvato

Maiores quantidades de adsorvato favorecem a retenção do mesmo no material adsorvente, portanto; o valor da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio por unidade de massa do adsorvente (Q_e) aumenta. Concentrações elevadas, podem levar ao esgotamento dos sítios ativos disponíveis na superfície do material adsorvente para a adsorção (Javadian et al., 2013).

Natureza do adsorvente

A adsorção é resultado de interações eletrostáticas e formações de complexos entre íons metálicos e grupos funcionais, tais como carbonilas, aminas, amidas, hidroxilas e fosfatos que estão presentes nas biomassas vegetais, devido a estas serem constituídas basicamente por macromoléculas como lignina, celulose, hemicelulose e proteínas (Reddy et al., 2010). A ligação entre os grupos funcionais e o adsorvato depende de fatores tais como o número de sítios disponíveis na biomassa e a interação entre o adsorvato-adsorvente, além da sua acessibilidade e estado químico do elemento em estudo.

3.2.4 *Biossorção de Chumbo*

Uma série de autores tem relatado o potencial de diversos produtos para a remoção de chumbo de águas contaminadas. Singh et al. (2006) avaliaram os efeitos de vários parâmetros tais como o tempo de contato, concentração inicial da solução, pH do meio e temperatura, utilizando o farelo de milho como biossorvente para a remoção de chumbo (II) a partir de solução aquosa. A eficiência máxima de remoção foi de 98,4% ao utilizar as condições otimizadas de tempo de equilíbrio (100 minutos), 50 mL de solução contendo íons chumbo a 100 mg.L^{-1} , pH (6,5), dosagem de biossorvente (1 g) e temperatura (20°C). Ao avaliar o pH, a remoção aumentou de 23,6% para 96,8% com o aumento de pH de 3,2 a 6,5 e, posteriormente, houve a diminuição de 96,8% para 31,2% quando o pH variou de 6,5 a 8,0. Em relação a concentração inicial dos íons de chumbo, a eficiência foi reduzida de 96,8 a 85,73% quando a concentração variou de 100 a 150 mg.L^{-1} , porém a capacidade de remoção foi aumentada de $96,8 \text{ mg.L}^{-1}$ para $125,59 \text{ mg.L}^{-1}$. Para a análise de temperatura foi observado uma diminuição da adsorção de 98,4 para 91,0% ao variar a temperatura de 20 a 40°C . Issabayeva et al. (2006) em sua pesquisa de remoção de chumbo (II) utilizando carvão de casca de palmeira ativado como biossorvente, verificaram alta capacidade de remoção para íons de chumbo, especialmente em pH 5, com capacidade máxima de remoção de 95,2 mg de íons chumbo/grama de sorvente. Estudos desenvolvidos por Rashed (2006) revelaram que o tempo de equilíbrio requerido para remoção de íons chumbo (II) de águas poluídas foi de 3 e 5 horas para o damasco e pêssago, respectivamente; com eficiência de remoção superior a 95,8% para ambos biossorventes ao utilizar um 50 mL de solução a 25 mg.L^{-1}

e dosagem de bioissorvente de 1 g. A remoção de íons de chumbo aumentou linearmente ao variar a massa de adsorvente de 0,5 a 1,5 g, mostrando-se ainda altamente dependente do pH, uma vez que este afeta a carga superficial do adsorvente, o grau de ionização e de especiação da solução de chumbo.

Abdel-Ghani et al. (2007) em seu estudo avaliaram a influência dos parâmetros de pH, tempo de contato, concentração de metal e massa de adsorvente utilizando cascas de arroz, espigas de milho e serragem como bioissorvente. Neste estudo, verificou-se que o aumento na concentração inicial de chumbo (II) de 5 a 50 mg.L⁻¹, diminuiu a eficiência de remoção pelos bioissorventes testados. A casca de arroz mostrou melhor eficácia para a remoção dos íons, apresentando eficiência de 98,15% ao utilizar 50 mL de solução a 25 ppm e dosagem de bioissorvente de 1 g.

As características de bioissorção de íons chumbo (II) sobre a casca de pinheiro foram investigadas por Gundogdu et al. (2009). O tempo de contato otimizado foi de 4h e pH 4, pois em pHs menores, os íons de hidrogênio competem com os íons de chumbo (II) para os sítios ativos sobre a superfície da casca. As experiências não foram conduzidas para além de pH 8,0 para evitar a precipitação de íons de chumbo (II) como o Pb(OH)₂. Os modelos de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Freundlich apresentaram bom ajuste em relação aos dados experimentais, apresentando coeficientes de correlação de 0,97 e 0,99, respectivamente. Este fato pode ser explicado devido à distribuição tanto homogênea como heterogênea de sítios ativos na superfície da casca. Oliveira et al. (2009) investigaram a adsorção de chumbo (II) e cobre (II) em sistema mono e multi-componente por casca de amendoim. O equilíbrio foi atingido após 200 min, conseguindo eficiência de remoção em sistemas de mono e bi-componente de 78% e 35% para a remoção de cobre e 58% e 59% de remoção de chumbo, respectivamente. A capacidade de remoção pelo modelo de Langmuir foi de 0,21 ± 0,03 mmol.g⁻¹ para o cobre e 0,18 ± 0,02 mmol.g⁻¹ para o chumbo, e em sistemas bi-componente, verificou sorção competitiva de cobre e chumbo, com capacidade de remoção total de 0,21 mmol.g⁻¹. Em relação a cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais. Farag et al. (2009) em seu estudo visaram avaliar a eficiência de remoção de íons de chumbo utilizando a espiga de milho, a quitosana e salsola como bioissorventes. Acharya et al. (2009) desenvolveram estudos sobre a remoção de chumbo (II) por carvão ativado por cloreto de zinco preparado a partir de madeira de tamarindo. Observou-se que a adsorção de chumbo (II) é muito rápida na fase inicial e diminui quando se aproxima do

equilíbrio. Este fato provavelmente se deve ao aumento do gradiente de concentração entre o adsorbato em solução e o adsorvido em adsorvente, em que no início do processo há maior quantidade de sítios vagos disponíveis para a ocorrência da adsorção. O percentual de remoção de chumbo (II) aumenta com o aumento da dosagem do adsorvente e diminui com o aumento da concentração inicial em chumbo (II) em solução. O modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais obtidos, sendo a capacidade máxima de remoção de 43,85 mg.g⁻¹.

Oliveira et al. (2009) afirmaram que a eficiência da remoção também pode estar relacionada com a presença de grupos carbonila e hidroxila pertencentes a composição do material biossorvente. Os grupos carbonila estão presentes em gorduras, lignina, proteína e grupos de pectina e hidroxila estão presentes na celulose e lignina. O oxigênio pertencente a estes grupos (carbonilas e hidroxilas), é considerado uma base de Lewis forte, devido à presença de seus elétrons vagos, que podem ligar-se a um cátion de metal, podendo também ocorrer com o nitrogênio de amidas presentes nas proteínas.

Chakravarty et al. (2010) avaliaram o potencial de cerne em pó de palmeira como biossorvente. O material mostrou-se eficiente para a remoção de chumbo (II), com alcance de equilíbrio aos 25 minutos e eficiência de 97% a partir de 50 mL de solução aquosa a 20 mg.L⁻¹ de chumbo e dosagem de biossorvente de 0,5 g. Tan et al. (2010) estudaram o efeito produzido pelo tratamento químico básico em espigas de milho para remoção de chumbo. A capacidade máxima calculada a partir de Langmuir, revelou um aumento de 0,0783 para 0,2095 mmol.g⁻¹ quando em comparação as espigas sem aplicação do tratamento básico. Isto se deve ao fato de ter havido um aumento da quantidade de grupos carboxílicos presentes na biomassa revelados a partir de análises de espectroscopia de infravermelho (FTIR).

Liao et al. (2011), investigaram o potencial de remoção de íons chumbo (II) a partir de cinza de casca de amendoim. Os resultados experimentais indicaram que a taxa de remoção aumentava com a diminuição da dosagem de biossorvente e com o aumento da concentração inicial de chumbo. Os parâmetros de pH, velocidade de agitação, e a temperatura de adsorção não exerceram nenhum efeito sobre a remoção. Kanawade e Gaikwad (2011) ao utilizar a *Tridax procumbens* como biossorvente, concluíram que o tempo de contato necessário para a ocorrência do equilíbrio seria 200 minutos com dosagem de biossorvente de 6 gramas. Momčilović et al. (2011) desenvolveram estudos com carvão ativado de pinheiro negro para remoção de chumbo, em que a capacidade

máxima de remoção foi de 27,53 mg.g⁻¹. A análise da estrutura de superfície de carbono indicou que os grupos carboxílicos são os mais abundantes de todos os grupos funcionais contendo oxigênio. As micrografias não apresentaram quaisquer alterações significativas na morfologia de carbono causada pela ocorrência da adsorção.

Huan et al. (2012) em seu trabalho, avaliaram a eficiência das cascas de frutas cítricas, casca de maracujá e bagaço de cana para remoção de cobre (II), cádmio (II), níquel (II) e de chumbo (II). As análises de caracterização da biomassa indicaram que os biossorventes selecionados eram ricos em grupos carboxila (COOH) e hidroxila (OH), apresentando a capacidade de produzir uma complexação com os metais pesados. O modelo de isotermas que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Langmuir, mostrando melhor capacidade de remoção para as cascas de frutas cítricas (154,49 mg.kg⁻¹), seguido das cascas de maracujá (109,91 mg.kg⁻¹). O bagaço de cana apresentou capacidade máxima de remoção relativamente baixa em relação aos demais biossorvente avaliados, sendo esta de 28,27 mg.kg⁻¹. Singha e Das (2012), compararam a eficiência da palha de arroz, farelo de arroz, casca de arroz, casca de coco, folhas de Nim, e raízes de plantas para a remoção de íons chumbo (II) de solução aquosa. Os dados cinéticos de sorção foram melhor descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem para todos os biossorventes, exceto para a casca de arroz que seguiu modelo de difusão intrapartícula. Os estudos termodinâmicos indicaram que os processos de adsorção foram endotérmicos.

Barbosa et al. (2013) em sua pesquisa avaliaram a remoção de chumbo de águas contaminadas utilizando carvões ativados de casca de melância e de casca de noz, modificados através de ativação química com ácido fosfórico a 40% m/m. Neste estudo, obtiveram capacidade máxima de remoção de 40,9 mg.g⁻¹ ao utilizar o carvão a base de casca de melância e de 32,3 mg.g⁻¹ ao utilizar o carvão elaborado contendo casca de noz. Agwaramgbo et al. (2013) avaliaram a capacidade de remoção do carvão, café e chá, espinha de peixe e cafeína para remoção de chumbo de soluções aquosas. A eficiência de remoção dos biossorventes avaliados foi maior ao utilizar o carvão vegetal como adsorvente (100%) > chá (97%) > café moído (88%) > café instantâneo (83,5%) > grãos de café (82%) > cafeína (1,3%). Jalali e Aboulghazi (2013) utilizaram o resíduo de girassol para remoção do chumbo (Pb) e cádmio (Cd) a partir de soluções aquosas. 150 minutos foram necessários para que cerca de 97 e 87% de íons de Pb e Cd fossem removidos das soluções, respectivamente. Para ambos os metais, o modelo de Langmuir é o que melhor se ajustou aos dados experimentais, apresentando capacidade máxima de

remoção de 182 mg.g⁻¹ para o chumbo e de 70 mg g⁻¹ para o cádmio, respectivamente. A cinética de adsorção representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem, obteve para a velocidade de reação 8,42.10⁻² e 8,95.10⁻² g.mg⁻¹.min⁻¹ para Cd e Pb, respectivamente.

Song et al. (2014) ao utilizar carvão preparado a partir de cascas de coco e, ativado pelo uso de KOH, puderam concluir que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, além de apresentarem maior capacidade de remoção (151,52 mg.g⁻¹) em relação ao carvão sem ativação.

Malathi et al. (2015), avaliaram o potencial de adsorção das sementes de algodão sem ativação química e após serem ativadas quimicamente por ácido sulfúrico para a remoção de chumbo (II). Com base na isoterma de Langmuir, a capacidade de adsorção encontrada para o carvão ativado quimicamente foi de 115,86 mg.g⁻¹, apresentando capacidade máxima de remoção 5,3 vezes maior do que o material sem ativação. Basu et al. (2015) obtiveram capacidade máxima de adsorção utilizando cascas de lentilha como bioissorvente, de 81,43 mg.g⁻¹ a partir de concentração inicial de íons chumbo (II) de 250 mg.L⁻¹. O processo de adsorção foi bem interpretado pelo modelo de Langmuir e modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Existe uma gama de materiais utilizados na remoção de chumbo de águas contaminadas, conforme já apresentado. A moringa tem sido investigada por alguns autores na remoção de metais (Sharma, 2008; Reddy et al., 2010).

3.2.5 Utilização da moringa como bioissorvente

A utilização de materiais alternativos para a remoção de poluentes tem sido estudada com a finalidade de se reduzir as despesas com materiais e atividades ao longo do tratamento (Oliveira et al., 2005; Meneghel et al., 2013). A galvanoplastia e indústrias que processam materiais, como por exemplo o couro, cimento, aço, fertilizantes, entre outros, são responsáveis pela liberação de metais pesados tóxicos em águas, e podem causar danos graves para a saúde humana e para o ambiente. (Rao e Rehman, 2010). Dentre os materiais alternativos estudados para o tratamento de água destaca-se a moringa.

A família Moringaceae é representada por quatorze espécies e um único gênero (Moringa), sendo a *Moringa oleifera* Lam a espécie mais conhecida (Anwar et al., 2007;

Júnior Gonçalves et al., 2013). Nativa do norte da Índia, a árvore de moringa é comumente cultivada em regiões semi-áridas, tropicais e subtropicais, devido a sua fácil adaptação as condições climáticas, já que esta planta possui boa tolerância à seca. Sua produção se dá durante todo o ano, seus frutos e folhas são comestíveis, podendo ser consumidos em todas as estações do ano. (Sharma et al., 2006, Júnior Gonçalves et al., 2013).

Atualmente a Índia destaca-se por ser o maior produtor de moringa, com uma produção anual de 1,1 a 1,3 milhões de toneladas, mas a planta também é cultivada na África, Arábia, Sudeste da Ásia, no Pacífico e Ilhas do Caribe e América do Sul. (Keer e Silva, 1999; Nadeem et al, 2006; Bhatti et al., 2007; Reddy et al., 2010; Sumithra e Karthikeyan, 2014). No Brasil, é cultivada em diversas partes do país. A planta veio inicialmente para fins ornamentais, só mais tarde teve suas potencialidades descobertas e começou a ser cultivada por seus benefícios medicinais, industriais e por seu alto valor nutritivo (Meneghel et al., 2013; Reddy et al., 2011).

Somada as características nutricionais e medicinais da moringa, a planta tem um papel adicional; esta apresenta ampla aplicação no tratamento de águas, atuando como coagulante ou adsorvente na remoção de poluentes (Meneghel et al., 2013). A moringa quando comparada aos produtos químicos inorgânicos utilizados no tratamento de água, apresenta uma série de vantagens, destacando-se seu baixo custo, baixa produção de lodo, biodegradabilidade, além de não afetar o pH da água. (Araújo et al., 2013).

Tais propriedades podem estar associadas a sua composição. A moringa contém uma série de aminoácidos, ácidos graxos, vitaminas e compostos fenólicos (flavonóides, antocianinas, cianetos e cinamatos), conhecidos por possuir grupos funcionais capazes de ancorar uma série de poluentes, como por exemplo metais (Chuang et al., 2007; Reddy et al., 2011).

As sementes são usadas como polímero natural orgânico devido as suas propriedades polieletrólíticas catiônicas (Muyibi e Okuofu, 1995; Basra et al., 2014). Já a casca contém benzil glucosinolatos, estes grupos funcionais são bons sequestradores de metal a partir da solução aquosa (Bennett et al., 2003; Reddy et al., 2011).

Como coagulante, aspectos como a turbidez, alcalinidade total de sólidos dissolvidos e de dureza tem sido estudados na literatura. (Megat, 2001; Folkard e Sutherland, 2002; Sharma et al., 2006). Embora a moringa seja amplamente aplicada como um agente coagulante, diversos estudos vêm sendo realizados a fim de explorar

outras as aplicações potenciais deste material, especialmente para remoção de metais a partir de sistemas aquosos por adsorção (Araújo et al., 2013).

Alguns autores relatam a utilização da moringa na biossorção de metais pesados. Sharma et al. e Kumari et al. (2006) avaliaram as sementes de moringa como biossorvente para a remoção de cádmio (Cd) e arsênio (As), respectivamente. A eficiência de remoção máxima obtida foi de 85,10% para o cádmio, de 60,21 % para o As (III) e de 85,60% para o As (V).

Sharma et al. (2007) avaliaram o potencial de remoção das sementes de moringa para o cromo (III) e para o níquel (II), com eficiência de 81,02% para o Cr (III) e de 75,64% para o Ni (II). Bhatti et al. (2007) investigaram a remoção dos íons de zinco (II) da água utilizando as vagens de moringa quimicamente modificados com ácidos e bases e observaram que a capacidade de biossorção foi aumentada com a aplicação do pré-tratamento.

Sharma (2008) avaliou a remoção de cádmio (II) e chumbo (II) juntamente e em separado, por sementes de moringa. A partir dos dados experimentais obtidos, foi possível concluir que a capacidade de adsorção de cádmio e chumbo para remoção de íons metálicos binários foi de 76,59 % para o cádmio e de 81,10 % para o chumbo, apresentando baixa eficiência quando em comparação com íons metálicos em separado, sendo esta de 85,10 % e 96,10 %.

Raj e colaboradores (2010) desenvolveram estudos sobre a biossorção de níquel (II) utilizando sementes de moringa. Os pesquisadores avaliaram os efeitos de algumas variáveis do processo de adsorção, como por exemplo, o pH da solução, o tempo de contato, a concentração de contaminante e volume de solução de íons metálicos sobre a remoção. Os estudos de sorção revelaram como condições ótimas: concentração de Ni (II) de 25 mg.L⁻¹, tempo de contato de 40 min, volume de 200 mL de solução a pH 6,5, para obtenção da remoção máxima, sendo esta de 75,64 %.

Estudos tem sido desenvolvidos visando avaliar a remoção de metais por cascas e folhas de moringa, dentre eles destacam-se os estudos de Reddy et al. (2012) visando otimizar as condições ótimas de remoção para o Cd (II), Cu (II) e Ni (II) por folhas modificadas de moringa e de Meneghel et al. (2013), em que a pesquisa mostrou-se satisfatória para a remoção de cromo por cascas de moringa.

Estas características tornam esta planta uma alternativa extremamente atraente para o tratamento de águas contaminadas, além de ser rápida e de baixo custo, quando comparada aos materiais sintéticos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

As partes integrantes da moringa utilizadas neste trabalho estão ilustradas na Figura 4.

Figura 4- Partes integrantes da moringa (A) Sementes, (B) Cascas e (C) Vagem de moringa



A moringa utilizada nos experimentos foi colhida na cidade de Aracajú- SE em fevereiro de 2015. Neste estudo foram avaliadas as cascas de sementes, sementes e vagens de moringa como bioissorventes para a remoção de chumbo.

A preparação dos adsorventes se deu inicialmente com o preparo das cascas e vagens. As partes foram separadas, trituradas e lavadas com água destilada aquecida a 50°C até que a água de lavagem se tornasse visualmente incolor para a retirada das sujidades. Posteriormente, as partes do fruto lavadas foram secas em estufa a 60°C até peso constante. Depois de seco, o material foi submetido ao processo de padronização granulométrica, a fim de se obter partículas na faixa de 32-80 mesh. As cascas resultantes desta etapa receberam o nome de CST, já as vagens receberam o nome de VST.

Para o preparo das sementes, as mesmas foram selecionadas, descascadas manualmente e em seguida trituradas. A fim de reduzir o teor do óleo, as sementes foram desengorduradas conforme metodologia descrita por Martín et al. (2010). O procedimento consiste em adicionar etanol (95%) às sementes trituradas na proporção de 3:1 (volume de etanol/ massa de moringa), com agitação por 30 minutos. O líquido resultante foi desprezado, e o sólido (semente de moringa) foi seco em estufa a 60 °C por 12 horas.

Após a secagem, padronizou-se a granulometria na faixa de 32-80 mesh. O pó obtido foi utilizado como bioissorvente e recebeu o nome de SST.

Os materiais obtidos da separação granulométrica sem tratamento (casca de sementes, sementes e vagens), foram utilizados para a aplicação do tratamento químico de acordo com a metodologia proposta por Kumar e Gaur (2011) com modificações. O agente de tratamento ácido escolhido foi o HCl (Nuclear®, concentração de 36,5 - 40%) e o agente básico escolhido o NaOH (Synth®, 97% de pureza), ambos utilizados a 0,1 mol.L⁻¹. O material sem tratamento foi adicionado ao agente de tratamento na proporção de 1:3 (massa de material/volume de solução) e deixado em agitação a 80 rpm durante 30 minutos a 25 °C. Em seguida o material foi lavado com água destilada até neutralização do pH, filtrado e seco em estufa a 60 °C até peso constante. O pó obtido por meio do tratamento químico ácido e por meio do tratamento químico básico, foi utilizado como adsorvente na remoção de chumbo de águas contaminadas. Ao fim do tratamento ácido, os materiais receberam o nome de STA para as sementes, VTA para vagens e CTA para as cascas. Já os materiais tratados básicos foram nomeados de STB, CTB e VTB para as sementes, cascas e vagens, respectivamente. Todos os adsorventes foram armazenados em local seco, isento de luminosidade até sua utilização.

A Tabela 5 descreve a nomenclatura atribuída aos bioissorventes avaliados.

Tabela 5- Nomenclatura dos bioissorventes

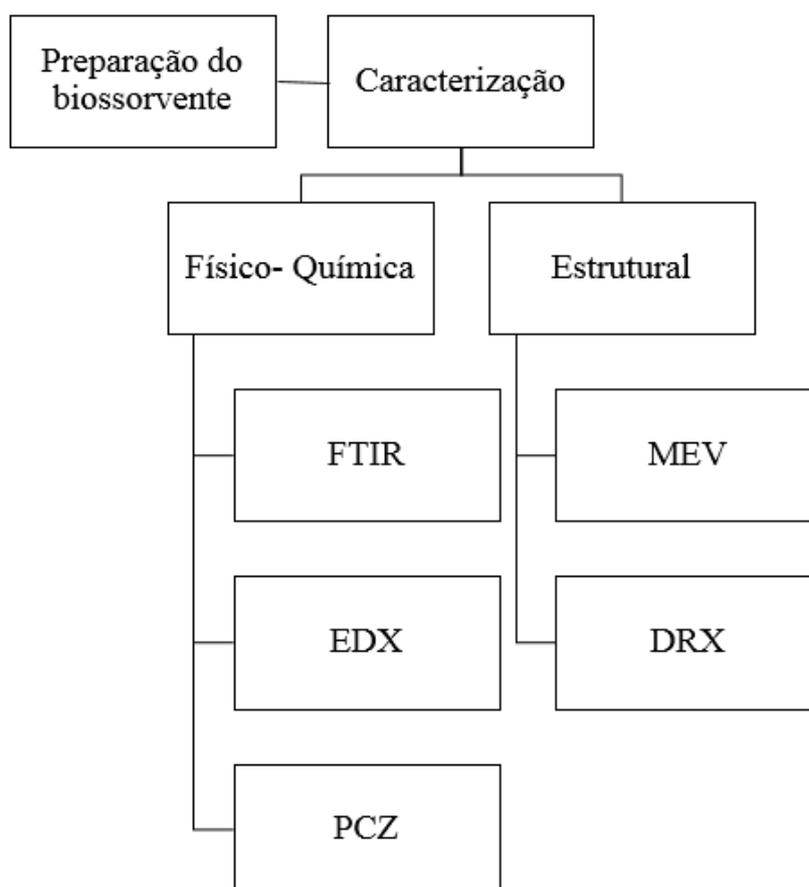
Bioissorvente	Nomenclatura atribuída
Semente sem tratamento químico	SST
Semente com aplicação de tratamento químico básico	STB
Semente com aplicação de tratamento químico ácido	STA
Casca sem tratamento químico	CST
Casca com aplicação de tratamento químico básico	CTB
Casca com aplicação de tratamento químico ácido	CTA
Vagem sem tratamento químico	VST
Vagem com aplicação de tratamento químico básico	VTB
Vagem com aplicação de tratamento químico ácido	VTA

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

Os materiais biossorventes foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) antes do uso na adsorção para verificar possíveis modificações da amostra em sua forma natural e após a aplicação do tratamento químico, e após o processo de adsorção. As análises de Difratometria de raios-X (DRX) e o Ponto de Carga Zero (PCZ) foram realizados apenas antes da adsorção.

As caracterizações realizadas para os biossorventes encontram-se descritas na Figura 5.

Figura 5- Fluxograma para caracterização dos adsorventes



O EDX foi utilizado para analisar a composição elementar das amostras. Para esta análise, utilizando-se o módulo de espectroscopia de raios-X acoplado ao

microscópio eletrônico de varredura Perkin Elmer 2400 Analyzer (PerkinElmer) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Curitiba- PR.

O FTIR foi utilizado para avaliar os grupos funcionais presentes nas amostras. Utilizou-se para tanto um espectrofotômetro Spectrum 100 (PerkinElmer), onde as amostras foram misturadas a KBr (Sigma-Aldrich) numa razão de 1:100 (massa/massa). Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} no modo absorbância.

O PCZ é definido como o pH em que a superfície do adsorvente possui carga neutra. A metodologia empregada para determinação do PCZ é denominada “experimento dos 11 pontos” (Regalbuto e Robles, 2004; Guillarduci et al., 2006). O procedimento consistiu em adicionar 50 mg do adsorvente em 50 mL de solução aquosa, sob 11 diferentes condições de pH inicial (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12), ajustados com soluções de HCl ou NaOH em concentração a 0,1 mol.L^{-1} . Após 24 h de equilíbrio, a 25° C, o pH é medido com auxílio de um pHmetro de bancada. A partir de um gráfico de pH final versus pH inicial o PCZ é determinado. O PCZ corresponde à faixa na qual o pH final se mantém constante, independentemente do pH inicial.

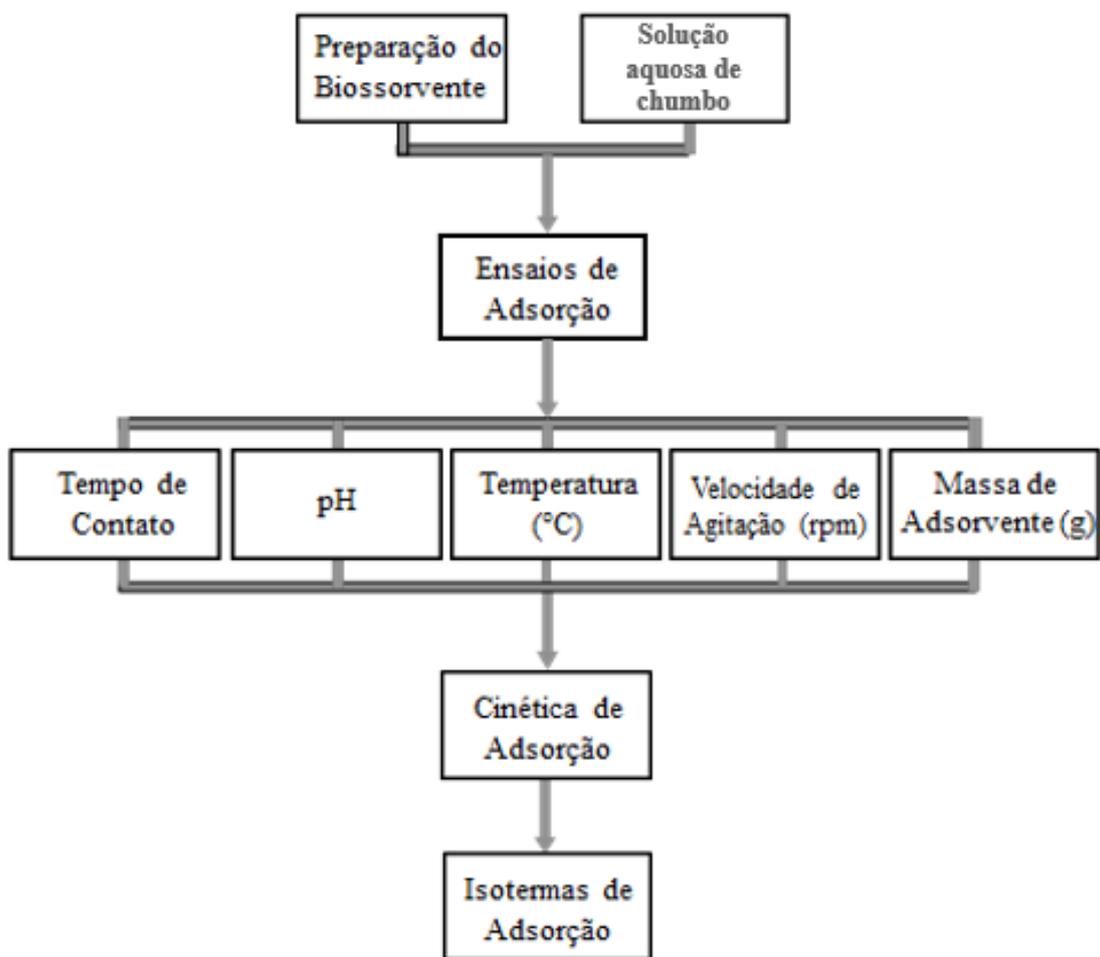
Nas análises de DRX as amostras foram expostas ao raio-X com o ângulo 2θ variando entre 5° e 80°, no passo de 0,2°, com lâmpada de tubo de cobre de $K\alpha$ 1,5406Å, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, tendo como objetivo a avaliação da presença de fases cristalinas e/ou amorfas nos materiais de estudo.

Nas análises de MEV, a morfologia da superfície foi avaliada por um microscópio Superscan SS550, sendo depositadas em uma fita de dupla face de carbono, as quais foram recobertas com ouro a uma espessura de aproximadamente 30 nm.

4.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

A Figura 6 apresenta o fluxograma utilizado durante o estudo para a avaliação dos biossorventes obtidos a partir da moringa para a remoção de chumbo de águas contaminadas.

Figura 6- Fluxograma do estudo de adsorção utilizando biossorventes obtidos da moringa para a remoção de chumbo.



4.3.1 Preparo da Solução Aquosa de Chumbo

As soluções de chumbo (II) foram preparadas a 100 mg.L^{-1} por dissolução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Dinâmica®, 99% de pureza) em água deionizada. Padrões de trabalho foram preparados a partir de solução padrão de chumbo (SpecSol®, 1000 ppm) com certificado de rastreabilidade: standard reference padrões NIST (USA), adicionados de 5% de ácido Nítrico (Anidrol®, concentração de 65%). A concentração residual de chumbo (II) nas amostras foi determinada utilizando espectrofotômetro de absorção atômica (AAS, Varian AA espectros, 55 Australia). A absorvância foi medida ao comprimento de onda de 283,3 nm.

4.3.2 Ensaios de Adsorção

Os estudos de adsorção foram realizados de acordo com metodologia adaptada de Reddy et al. (2011). Os experimentos foram realizados em batelada, em triplicata, fixando-se o volume de solução de chumbo (II) em 50 ml e tamanho de partícula de 32 mesh. Um banho de agitação modelo Dubnoff 304 TPA foi utilizado nos experimentos. Um pHmetro (ThermoScientific®, modelo Orion Versa Star) foi usado para realizar as medições de pH. HCl e NaOH foram utilizados para ajuste de pH da solução.

Nos ensaios de adsorção os seguintes parâmetros foram avaliados: tempo de contato, velocidade de agitação, pH, temperatura e dosagem de adsorvente, utilizando um delineamento experimental univariado.

Para determinação de cada um dos parâmetros ótimos avaliados, os resultados obtidos foram analisados por meio de análise estatística dos dados. Após determinados os valores de cada parâmetro, foram realizados os estudos cinéticos e as isotermas do processo de adsorção.

4.3.2.1 Efeito do tempo de contato

O efeito do tempo de contato foi avaliado variando-se o tempo de 30 a 480 min (inicialmente os tempos avaliados foram de 2 min, 5 min, 8 min e 10 min; de 10 min a 30 min, este intervalo foi de 5 em 5 min; a partir de 30 min, o intervalo estabelecido foi de 30 em 30 min). Para isso, o experimento foi conduzido fixando a concentração de chumbo em 4 mg.L⁻¹, velocidade de agitação de 200 rpm, pH 5,5 (pH natural da solução), temperatura de 25°C, massa de biossorvente de 0,5 g. Após, as amostras foram filtradas em membranas de éster de celulose de 0,45µm e analisadas por espectrometria por absorção atômica.

4.3.2.2 Efeito da velocidade de agitação

A velocidade de agitação foi variada em 100, 150, 200 e 250 rpm. O experimento em batelada foi realizado fixando a concentração de chumbo em 4 mg.L⁻¹, massa de biossorvente de 0,5 g, temperatura de 25 °C, pH 5,5 e tempo de contato de 90 minutos.

Após, as amostras foram filtradas em membranas de éster de celulose de 0,45 μ m e analisadas por espectrometria por absorção atômica.

4.3.2.3 Efeito do pH

O pH das soluções de chumbo a 4 mg.L⁻¹ foi ajustado nos pHs 1, 3, 5, 6, 7, 8, 10 e 12 com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. O experimento em batelada foi realizado fixando-se a velocidade de agitação em 200 rpm, massa de bioissorvente de 0,5 g, temperatura de 25 °C e tempo de contato de 90 minutos. Após as amostras foram filtradas em membranas de éster de celulose de 0,45 μ m e analisadas por espectrometria por absorção atômica.

4.3.2.4 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura foi avaliado ajustando-se a temperatura da bioissorção para 25, 35, e 45°C. Para isso, o experimento foi conduzido fixando a concentração de chumbo em 4 mg.L⁻¹, velocidade de agitação de 200 rpm, massa de bioissorvente de 0,5 g, pH 5,5, tempo de contato de 90 minutos. Após, as amostras foram filtradas em membranas de éster de celulose de 0,45 μ m e analisadas por espectrometria por absorção atômica (AAS).

4.3.2.5 Efeito da massa de bioissorvente

O efeito da massa de bioissorvente foi investigado variando-se a massa em 0,5, 0,7, 1,0 e 1,3 gramas. O experimento foi conduzido fixando a concentração de chumbo em 4 mg.L⁻¹, velocidade de agitação de 200 rpm, pH 5,5, temperatura de 25°C e tempo de contato de 90 minutos. Após, as amostras foram filtradas em membranas de éster de celulose de 0,45 μ m e analisadas por espectrometria por absorção atômica.

4.3.3 Eficiência de remoção do chumbo sob as diferentes condições estudadas

Para avaliação dos parâmetros estudados, foram calculados a eficiência de

remoção de chumbo e da quantidade de chumbo adsorvida por massa de adsorvente (Q_e), conforme demonstradas nas equações (10) e (11), respectivamente.

$$\text{Remoção}(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) * 100 \quad \text{Equação (10)}$$

$$Q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \quad \text{Equação (11)}$$

Onde, C_0 (mg.L^{-1}) representa a concentração inicial, C_e (mg.L^{-1}) a concentração de íons de chumbo em solução no equilíbrio, V e m indicam o volume da solução e a massa de adsorvente, respectivamente.

4.3.4 Estudos Cinéticos

Para avaliar a cinética de adsorção, foi realizado um experimento utilizando-se 50 mL de solução de chumbo a 4 mg.L^{-1} , tamanho de partícula de 32 mesh, pH 5,5, temperatura de 25°C , massa de 0,5 g do adsorvente. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados (2 a 480 min), filtradas e analisadas em AAS. A quantidade de adsorvato adsorvida foi determinada pela Equação (11). A modelagem cinética foi avaliada, quanto ao melhor ajuste, pelos modelos de pseudo-primeira ordem (Lagergren, 1898), pseudo-segunda (Ho et al., 1996) ordem e pelo modelo de difusão intrapartícula (Weber e Morris, 1963).

4.3.5 Isotermas de adsorção

As isotermas de equilíbrio foram obtidas com base nas condições ideais obtidas por meio dos estudos anteriormente citados. O tempo de 30 min foi requerido para o equilíbrio, porém utilizou-se 90 minutos para garantia de que o equilíbrio foi atingido. O pH da solução estabelecido foi de 5,5, temperatura de 25°C , 0,5 g de adsorvente e 100 rpm de frequência de agitação. Para construção das isotermas, variou-se a concentração de solução de chumbo (II) de 10 a 100 mg.L^{-1} . Subsequentemente, as alíquotas foram filtradas em membranas de $0,45 \mu\text{m}$. A concentração de metais em solução foi analisada por meio de espectrometria por absorção atômica.

Vários modelos para determinação de isotermas de adsorção são descritos na literatura. Nesse trabalho foram utilizados os modelos descritos por Langmuir (1918) e Freundlich (1906) para a interpretação dos dados experimentais.

4.3.6 Termodinâmica de adsorção

Para verificar o efeito da temperatura no processo de adsorção, três temperaturas de biossorção (25, 35 e 45 °C) foram testadas, utilizando soluções contendo 4 mg.L⁻¹ de chumbo (II). Com base nos dados obtidos foram avaliados os parâmetros termodinâmicos e investigada a natureza do processo, conforme metodologia proposta por Akhtar et al. (2007). Assim, a influência da temperatura no processo de adsorção pôde ser analisada por meio das propriedades termodinâmicas entalpia (ΔH°), entropia (ΔS°) e energia livre de Gibbs (ΔG°), calculados por meio das equações (12) e (13).

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

No qual, K_d é a relação (% Remoção) / 1 - (% Remoção), R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) e T é a temperatura utilizada nos testes de adsorção (Kelvin), sendo os valores de ΔH e ΔS obtidos a partir da relação de $\ln K_d$ em função de $1/T$.

A energia livre de Gibbs (ΔG°) pode ser determinada por:

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln K_d \quad (13)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS BIOSORVENTES

A composição elementar das biomassas obtidas por EDX antes e após a bioadsorção encontra-se apresentada nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6– Composição elementar da biomassa por EDX antes da bioadsorção

Biomassa	Elementos (%)			
	C	O	Oligoelementos (Mg, Na, K, Ca, Al, P, S)	Pb
CST	49,91	47,21	2,88	0
CTB	55,11	43,55	1,34	0
CTA	63,25	36,75	-	0
SST	71,70	27,06	1,24	0
STB	71,57	26,23	2,10	0
STA	76,54	22,64	0,82	0
VST	54,44	44,96	0,60	0
VTB	48,06	50,05	1,89	0
VTA	52,61	46,83	0,56	0

(Condição do experimento para realização da análise: concentração do adsorvato de 50 mg.L⁻¹, pH 5,5, 25°C, 0,5 g de bioadsorvente e 100 rpm de frequência de agitação. Valores apresentados por meio do símbolo (-) indicam a ausência de oligoelementos).

Conforme apresentado na Tabela 6 as partes de moringa analisadas (casca, semente e vagem), são compostas basicamente de carbono e oxigênio, sendo o restante de sua composição composta por oligoelementos, além de todos os bioadsorventes serem isentos de chumbo em sua composição inicial. Estudos promovidos por Kawo et al. (2009) e Santana et al. (2010) sobre a caracterização da moringa, assim como neste estudo, apontaram a presença de diversos oligoelementos em sua composição, dentre os quais Na⁺, Al³⁺, K⁺, Si³⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, entre outros diversos, que de acordo com Goldberg et al. (1996) podem apresentar sítios superficiais para ocorrência da adsorção química de cátions e ânions por troca iônica. Para Bello et al. (2015) materiais ricos em carbono podem ser considerados bioadsorventes eficientes para a remoção de corantes, metais pesados e outros poluentes orgânicos de solução aquosa.

Neste estudo, as análises de EDX foram realizadas a fim de avaliar a presença do metal após o contato deste com o bioissorvente. Na Tabela 7 encontram-se os valores obtidos.

Tabela 7- Composição elementar da biomassa por EDX após a bioissorção

Biomassa	Elementos (%)			
	C	O	Oligoelementos (Mg, Na, K, Ca, Al, P, S)	Pb
CST	54,99	41,72	1,19	2,10
CTB	59,29	39,67	0,21	0,83
CTA	59,70	40,30	-	-
SST	75,23	23,88	0,89	0,41
STB	76,34	22,63	0,62	-
STA	76,90	22,50	0,60	-
VST	53,09	46,91	-	-
VTB	48,36	49,75	1,42	0,47
VTA	52,67	46,33	0,08	0,92

(Condição do experimento para realização da análise: concentração do adsorbato de 50 mg.L⁻¹, pH 5,5, 25°C, 0,5 g de bioissorvente e 100 rpm de frequência de agitação. Valores apresentados por meio do símbolo (-) indicam a ausência de oligoelementos e ausência de chumbo).

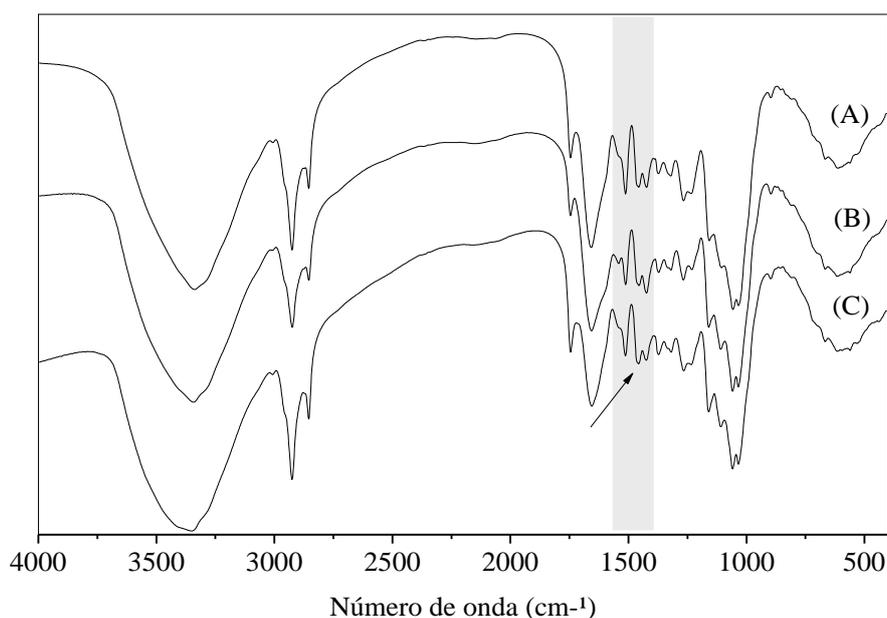
Conforme apresentado na Tabela 7, o chumbo foi detectado para alguns dos bioissorventes estudados, como por exemplo, na CST, CTB, SST, VTB e VTA. De posse dos dados de remoção obtidos nos estudos de bioissorção que serão apresentados adiante, em que alta eficiência foi constatada para as biomassas estudadas, a não identificação do metal para os demais materiais pode ser justificada devido ao material analisado não ser representativo devido ao caráter heterogêneo da biomassa e da pequena quantidade de material utilizada na análise.

A caracterização da superfície e estrutura do bioissorvente é importante para a compreensão do mecanismo de ligação entre adsorbato-adsorvente. Segundo Meneghel et al. (2013), a bioissorção de metais por biomassa pode ser atribuída à presença de grupos funcionais presentes nos compostos de lignina, proteínas, hidratos de carbono, compostos fenólicos, entre outros, que contêm grupos carboxila, hidroxila, fosfatos e aminoácidos.

Os espectros de FTIR foram obtidos visando verificar além da presença dos grupos funcionais capazes de ancorar metais, avaliar as modificações promovidas pela aplicação do tratamento químico antes do processo de bioadsorção.

Na Figura 7 estão apresentados os espectros de FTIR obtidos para a casca de moringa.

Figura 7- Espectro de FTIR da casca de semente de moringa antes da bioadsorção– (A) CST, (B) CTB e (C) CTA



A análise por espectroscopia de FTIR apresentou uma banda intensa alargada em $3032\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento da ligação OH dos grupos hidroxilas (Bello et al., 2015). A aplicação do tratamento químico promoveu deslocamento do máximo dessa banda espectral, ocorrendo em 3348 cm^{-1} para a CTB e em 3373 cm^{-1} para a CTA, quando comparadas a CST (3332 cm^{-1}). Existe uma contribuição da região relacionada com o vibracional de alongamento da ligação N-H de grupos amida (Araújo et al., 2010).

A banda observada a $2925\text{-}2853\text{ cm}^{-1}$ foi atribuída ao grupo C-H alifático presentes nos compostos orgânicos. Bandas em $1742\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$, podem ser atribuídas ao vibracional de alongamento de C = O de grupo carbonila de ácidos carboxílicos e de amida, respectivamente (Pan et al., 2010; Meneghel et al., 2013).

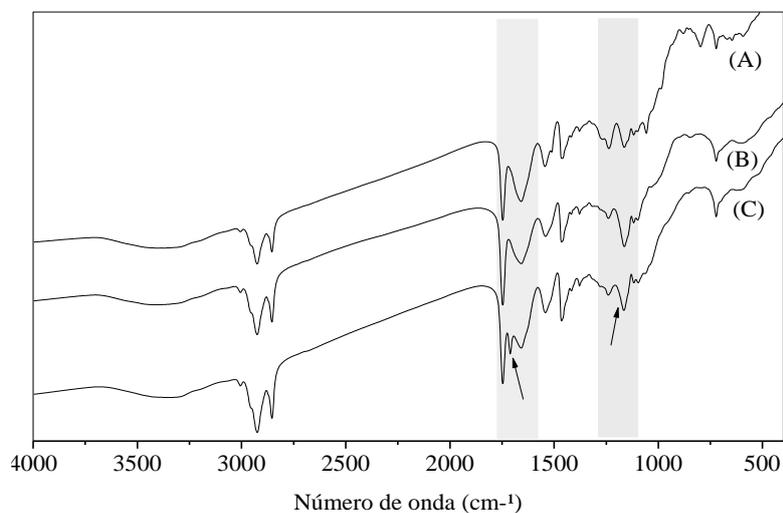
Fracas bandas em 1512 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} , 1425 cm^{-1} e 1267 cm^{-1} são atribuídas a vibração da ligação C=C presente em lignina, celulose e hemicelulose (Meneghel et al., 2013). Conforme apresentado na figura 7, houve uma modificação da biomassa após

aplicação do tratamento químico, em que a amostra básica (CTB) apresentou aumento da intensidade da banda de 1425 cm^{-1} em relação as bandas de 1456 cm^{-1} e 1512 cm^{-1} quando comparadas a biomassa sem tratamento, ao qual apresentava bandas de mesma intensidade para 1456 cm^{-1} e 1425 cm^{-1} e maior intensidade para a banda de 1512 cm^{-1} em relação as duas bandas anteriormente citadas. Já para a amostra tratada com ácido (CTA) foi constatado o aumento da intensidade da banda em 1456 cm^{-1} e diminuição da banda de 1512 cm^{-1} em relação a banda de 1425 cm^{-1} , quando em comparação a CST. Este fato pode ser explicado devido a possível ocorrência da interação eletrostática entre os íons OH^- e H^+ presentes em excesso na solução e o carbono (C) presente na biomassa, ocasionando a deslocalização dos elétrons da dupla ligação, alterando assim o momento dipolo da ligação, refletindo assim na alteração da intensidade de tais picos.

Bandas a $1325\text{-}1375\text{ cm}^{-1}$ são indicativas da presença de ligação $\text{C}=\text{O}$ de ácidos carboxílicos e do vibracional de N-H que se estende das amidas primárias e secundárias (Reddy et al., 2011). A banda em 1237 cm^{-1} pode estar associada com o alongamento de C-O de fenóis e presença de ácidos carboxílicos (Reddy et al. 2011; Meneghel et al., 2013). A banda C-O forte a 1.059 cm^{-1} confirma a estrutura da lignina, que inclui compostos, tais como grupos carboxila que proporcionam sítios disponíveis para ocorrência da biossorção (Reddy et al., 2011). A região espectral compreendida entre $895\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, são atribuídas as ligações C-O , características da presença de estruturas celulósicas como hemicelulose e celulose.

A Figura 8 apresenta os espectros de FTIR obtidos para a semente de moringa.

Figura 8- Espectro de FTIR da semente de moringa antes da biossorção– (A) SST, (B) STB e (C) STA



Os espectros de FTIR das sementes mostrados na figura 8, indicam a presença de diversos grupos funcionais, revelando a natureza complexa das sementes. Os picos presentes na região espectral 2851-2924 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H de cadeias alifáticas presentes em compostos orgânicos. A presença de bandas em 1748 cm^{-1} e 1658 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento da ligação C=O e presença dos grupos carbonila e amida, confirmando a presença de proteínas nas sementes (Reddy et al., 2011; Meneghel et al. 2013). Conforme pode ser observado pelo espectro obtido para as biomassas analisadas, para as amostras tratadas ocorreu uma diminuição da intensidade da banda em 1658 cm^{-1} em relação a banda 1758 cm^{-1} , quando comparados as mesmas duas bandas da amostra SST.

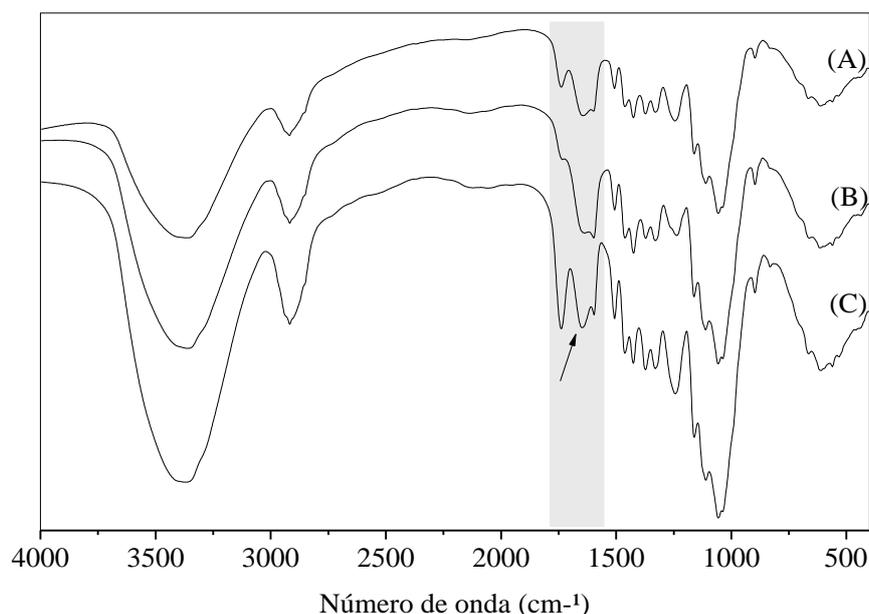
As bandas em 1240 a 1160 cm^{-1} podem ser atribuídas a ligação C-O, onde para a amostra SST, apresentam intensidades semelhantes, e já para STB e STA apresentam intensidades claramente distintas. As bandas observadas também se devem a presença dos grupos carbonila e amida, característicos da presença de celulose e proteínas nas sementes. A banda em 1054 cm^{-1} é atribuída a ligações do tipo C-O de grupos carbonila por exemplo, que podem proporcionar sítios de adsorção para íons metálicos (Meneghel et al., 2013).

Podem ser observadas duas bandas em 800 e 719 cm^{-1} para a amostra SST, atribuídas a ligações C-O, características da presença de estruturas celulósicas como hemicelulose e celulose, já para a amostra STB e STA, não se observa o pico em 800 cm^{-1} . Esta alteração deve-se aos efeitos dos tratamentos químicos nas amostras, com possível modificação dos grupos funcionais.

Uma comparação entre os espectros obtidos em relação a amostra sem tratamento, revelou um aumento na intensidade de vibração para os grupos carboxílicos em 1160 cm^{-1} em relação a banda de 1240 cm^{-1} para as STB e STA. O pré-tratamento favorece a presença de grupos funcionais ativos, tais como grupos hidroxila (OH) e grupos carboxílicos (COOH) propiciando a biossorção de metais (Reddy et al. 2010).

Na Figura 9 estão apresentados os espectros de FTIR obtidos para a vagem de moringa.

Figura 9- Espectros de FTIR da vagem de moringa antes da bioissorção– (A) VST, (B) VTB e (C) VTA



O espectro de FTIR das vagens exibiram uma banda larga a $3363\text{-}3371\text{ cm}^{-1}$, o qual é característico da ligação O-H (Reddy et al., 2011). Segundo Han et al. (2010), esta banda caracteriza a banda vibracional de alongamento de grupos hidroxila presentes em hidratos de carbono, lignina, celulose, hemicelulose e água absorvida por exemplo.

De acordo com estudos realizados por Reddy et al. (2010), a banda $2912\text{-}2917\text{ cm}^{-1}$ se deve ao estiramento simétrico e assimétrico das cadeias alifáticas (C-H) presentes em compostos orgânicos.

A banda de 1738 cm^{-1} é característica da vibração de alongamento C=O de grupos carboxílicos não iônicos e pode ser atribuído a ácidos carboxílicos ou seus ésteres presentes em lignina, celulose e hemicelulose e a banda de $1643\text{-}1646\text{ cm}^{-1}$ está associada a vibração de alongamento de dióxido de carbono de grupos carboxílicos iônicos (-COO-) (Liang et al. 2009). A aplicação do tratamento químico promoveu uma diferença entre os espectros quando comparadas a vagem sem tratamento (VST) em relação as bandas em 1738 e 1643 cm^{-1} , de modo que, a medida em que houve a diminuição da banda de 1738 cm^{-1} a banda de 1643 cm^{-1} aumentou para a VTB e o inverso ocorreu para a VTA. Este fato, provavelmente, está diretamente ligado aos resultados obtidos, onde os íons de chumbo se ligam preferencialmente ao grupamento carboxila iônico. Bandas fracas em 1462 e 1510 cm^{-1} são atribuídas a grupos aromáticos C = C presentes em lignina, celulose e hemicelulose (Reddy et al., 2011). Banda em $1238\text{-}1243\text{ cm}^{-1}$ indicam a presença de

ácidos carboxílicos presentes em celulose (Reddy et al., 2010). A presença de lignina é confirmada pela banda de C-O a 1058 cm^{-1} , a qual contém grupos que proporcionam locais para ocorrência da adsorção.

A Tabela 8 traz um resumo dos grupos funcionais observados na biomassa a partir dos espectros de FTIR obtidos.

Tabela 8- Principais grupos funcionais observados nas biomassas por FTIR

Número de onda	Vibração do tipo	Grupo funcional correspondente
3338-3373	Estiramentos de vibrações OH e do grupo N-H	OH de compostos poliméricos e N-H de grupos amida
2912-2925	Alongamento assimétrico de vibrações C-H	
2851-2853	Alongamento simétrico de vibrações C-H	
1738-1748	Estiramento vibracional de C=O	Ácido carboxílico
1643-1660	Estiramento vibracional de C=O	Ácido carboxílico
	Estiramento vibracional de C=O e C-N (amida I)	Proteínas (ligações peptídicas)
1510-1512	Alongamento vibracional de C=C	Anéis aromáticos presentes em compostos poliméricos
1462-1425	Deformação da vibração C=C	Anéis aromáticos e grupos funcionais presentes em compostos poliméricos
1324-1375	Alongamento de vibração de N-H e C=O	Ácido carboxílico
1237-1267	Alongamento vibracional de C=C, C-O e deformação da vibração de OH	Carboxilatos Álcoois
1240	Deformação vibracional de C=O	Ácido carboxílico
600-1160	Alongamento vibracional de C-O	Grupos funcionais de compostos poliméricos

Os espectros de FTIR após o contato entre a solução contendo chumbo e o adsorvente ao se utilizar uma solução a 50 mg.L^{-1} e $0,5 \text{ g}$ de biossorvente, foram analisados e revelaram modificação nos espectros obtidos quando comparados ao espectro antes da ocorrência da biossorção para a maior parte dos biossorventes estudados, caracterizando assim, um provável processo de quimissorção. As modificações identificadas são referentes a região do espectro em se encontram os grupos funcionais de hidroxila ($3338\text{-}3373 \text{ cm}^{-1}$) e carbonila ($1660\text{-}1738 \text{ cm}^{-1}$). As Figuras 10, 11 e 12, apresentam os espectros de FTIR da biossorção de chumbo por sementes, a fim de ilustrar as modificações obtidas. Para os demais biossorventes, os espectros de FTIR encontram-se apresentados no Apêndice A.

Figura 10- Espectros de FTIR da SST de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção

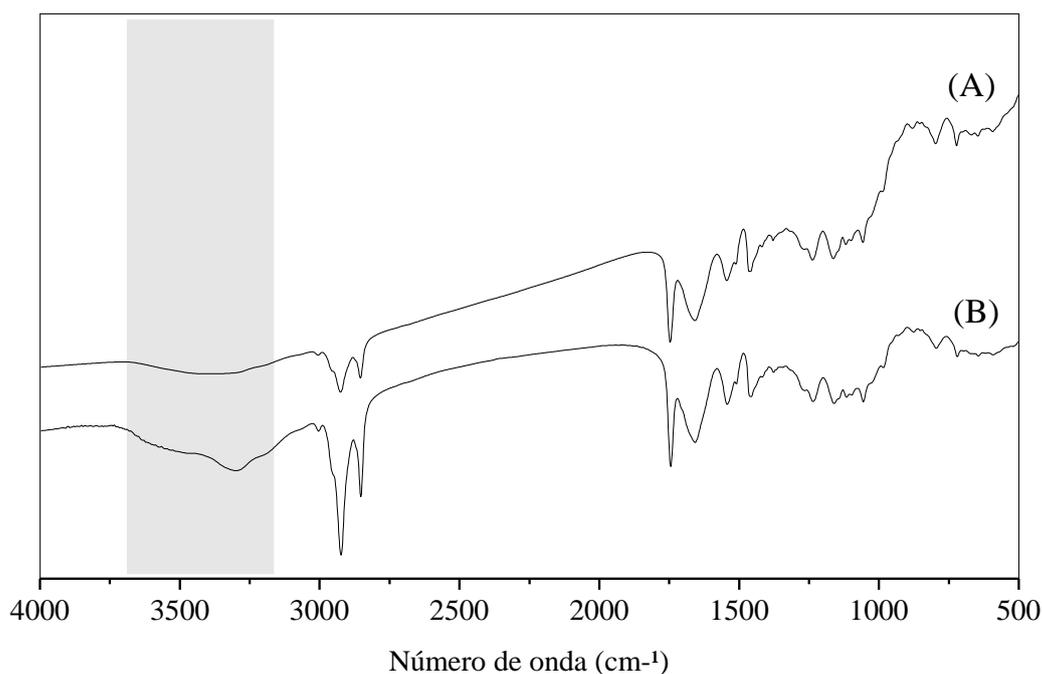


Figura 11- Espectros de FTIR da STB de moringa- (A) antes da bioadsorção e (B) depois da bioadsorção.

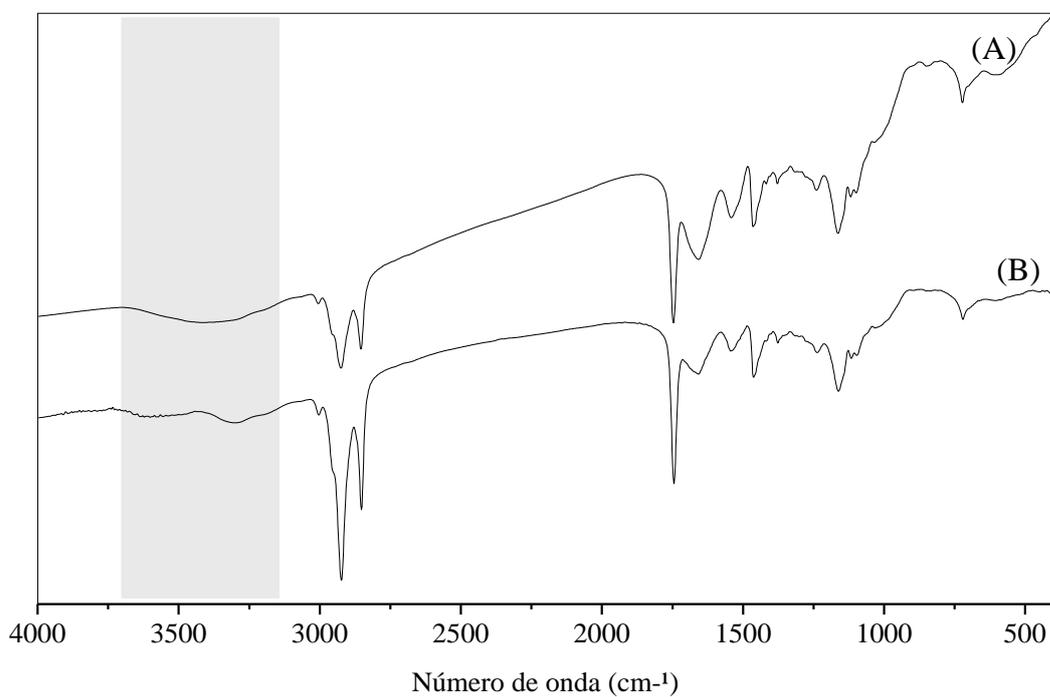
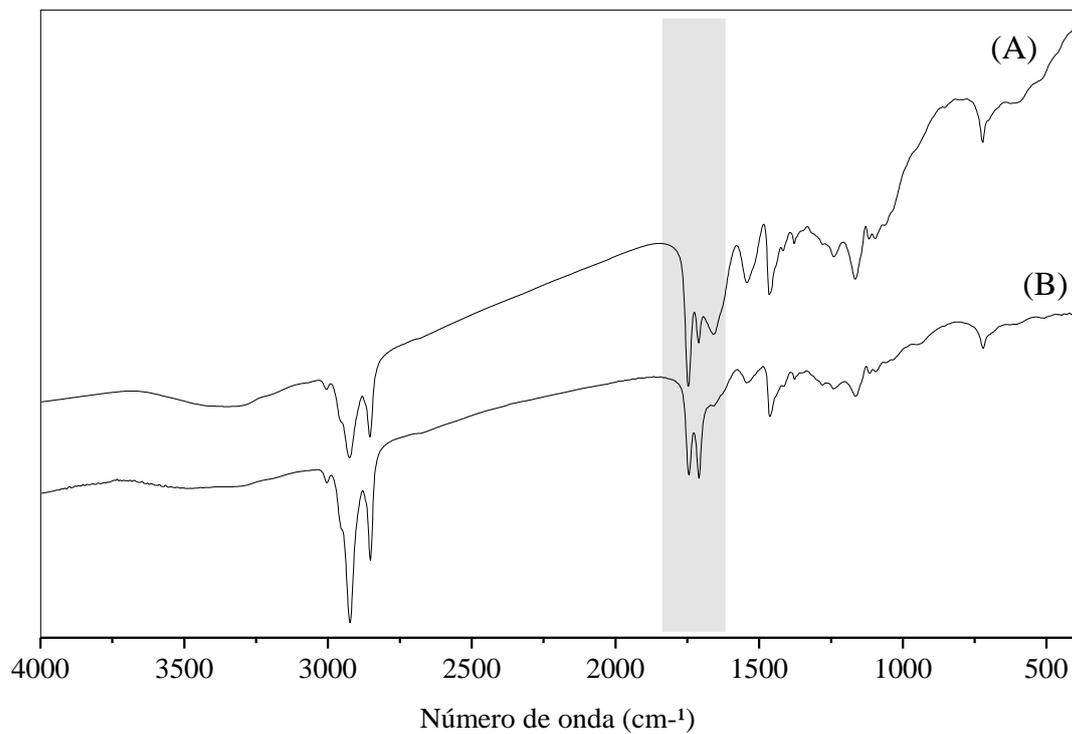


Figura 12- Espectros de FTIR da STA de moringa- (A) antes da bioadsorção e (B) depois da bioadsorção



Segundo Basu et al. (2015) um deslocamento da banda, ou uma modificação de uma região do espectro, está associado a ligação do metal com o grupo funcional envolvido. Neste estudo, as regiões em que foram observadas modificações após a biossorção quando comparadas ao espectro antes da biossorção de chumbo (II), foram os grupos funcionais de hidroxila e carbonila. Os resultados encontrados estão de acordo com os obtidos por Reddy et al. (2012) sobre o estudo da biossorção de Cd (II), Cu(II) e Ni(II) por folhas modificadas de moringa, que em sua pesquisa confirmaram modificações no espectro de FTIR para as mesmas regiões, ou seja, para os mesmos grupos funcionais aqui observados, afirmando ainda que a biossorção ocorreu pela ligação do metal com o grupo hidroxila e/ou com o grupo carbonila.

O DRX obtido para as cascas, sementes e vagens encontram-se apresentados nas Figura 13, 14 e 15, respectivamente.

Figura 13- Difratoograma de raios-X das cascas de sementes de moringa

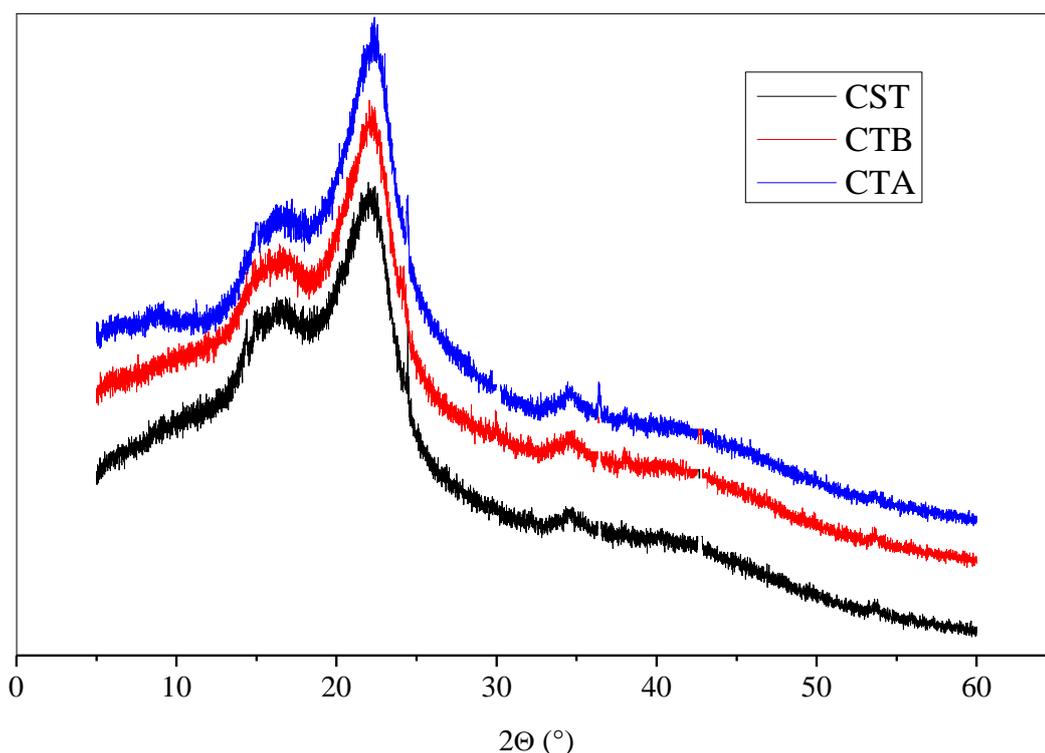


Figura 14- Difratoograma de raios-X das sementes de moringa

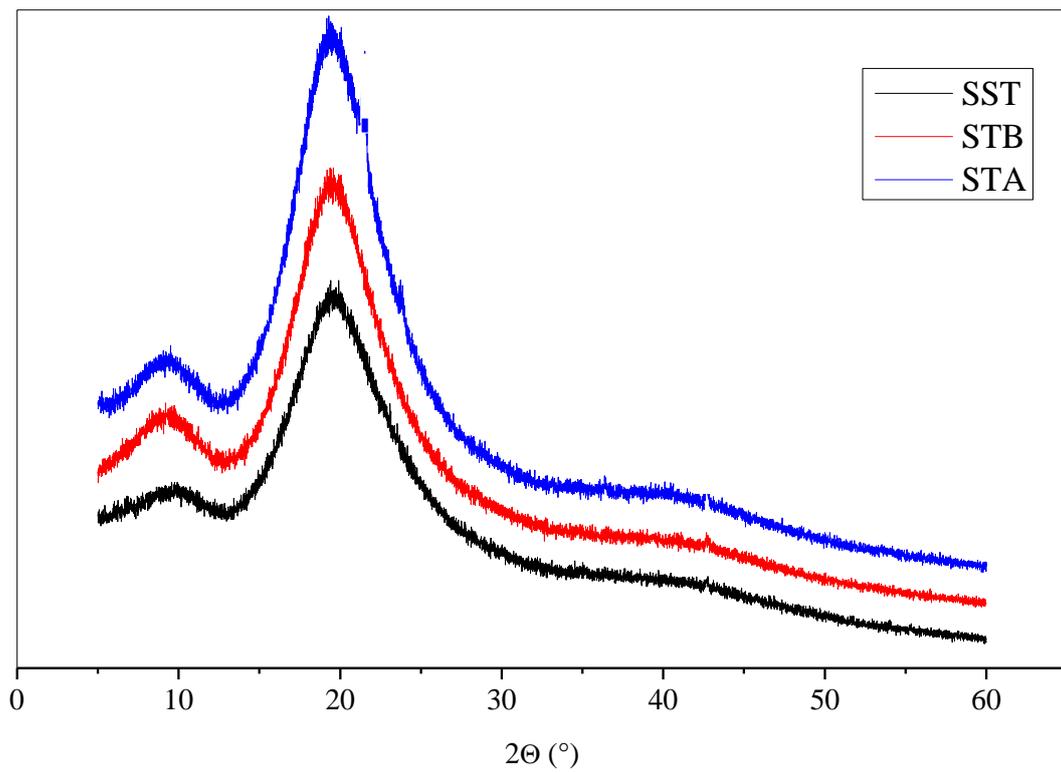
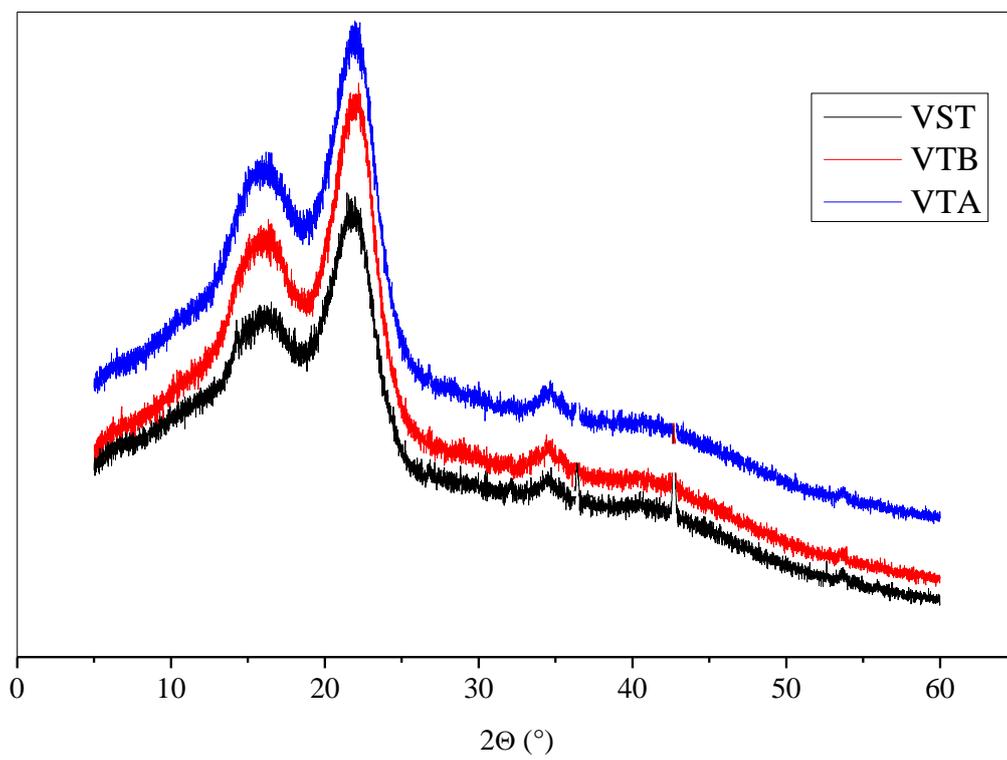


Figura 15- Difratoograma de raios-X das vagens de moringa



Devido ao alto teor de celulose e lignina presente nos materiais analisados de cascas de sementes e vagens de moringa e ao elevado teor de óleos e proteínas presentes na semente, os difratogramas mostraram picos não-resolvidos, o que indicam a predominância de material amorfo. Segundo Araújo et al. (2013) a natureza amorfa do biosorvente sugere que o íon metálico pode penetrar mais facilmente na superfície biosorvente, favorecendo assim o processo de biosorção.

As amostras estudadas foram caracterizadas de modo a se conhecer suas propriedades e relacioná-las aos resultados obtidos no processo de biosorção. A morfologia superficial das biomassas foi avaliada por MEV e são apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18.

Figura 16- Fotomicrografia obtida por MEV da superfície da casca de sementes de moringa: (A) CST, (B) CTB e (C) CTA

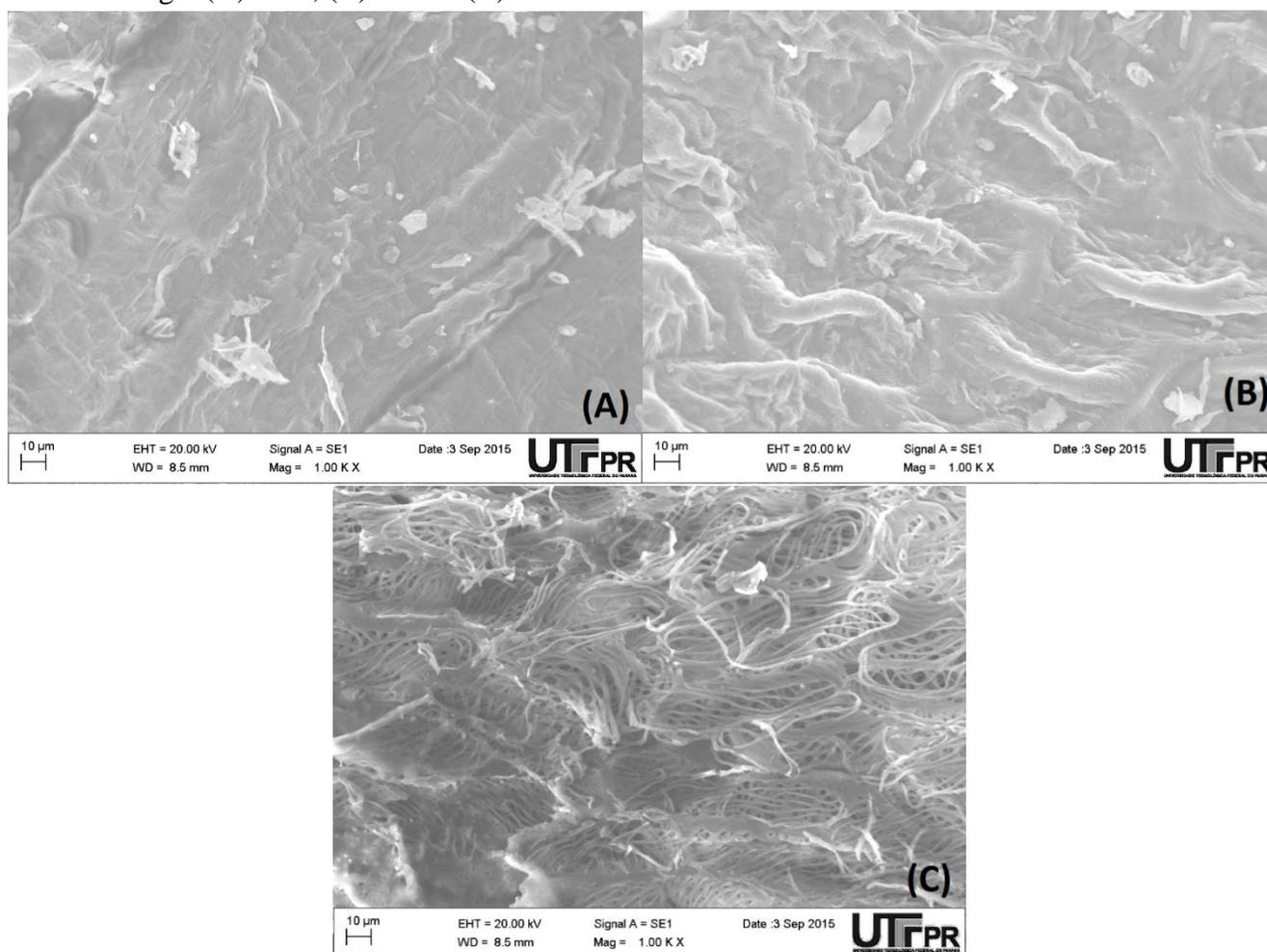


Figura 17-Fotomicrografia obtida por MEV da superfície da semente de moringa: (A) SST, (B) STB e (C) STA

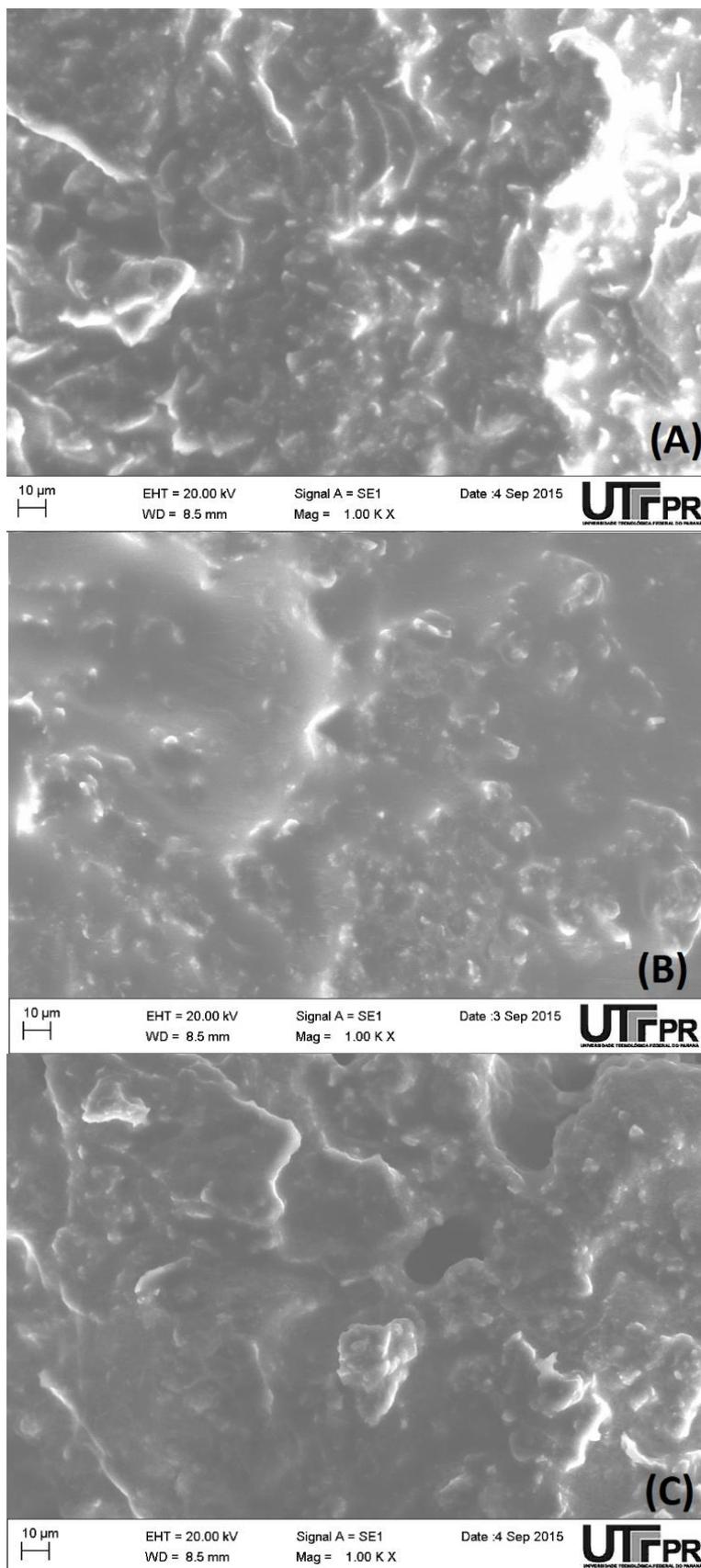
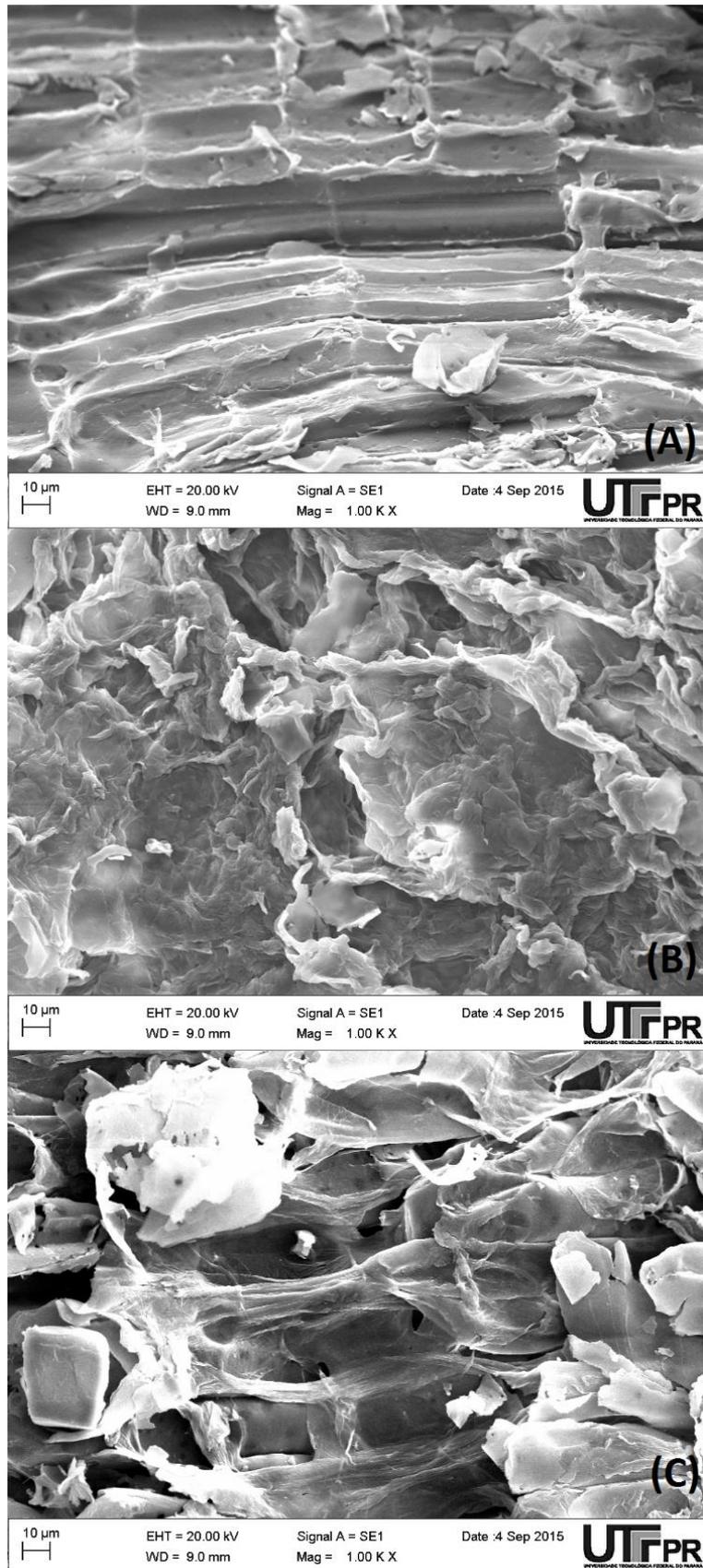


Figura 18- Fotomicrografia obtida por MEV da superfície de vagem da moringa: (A) VST, (B) VTB e (C) VTA

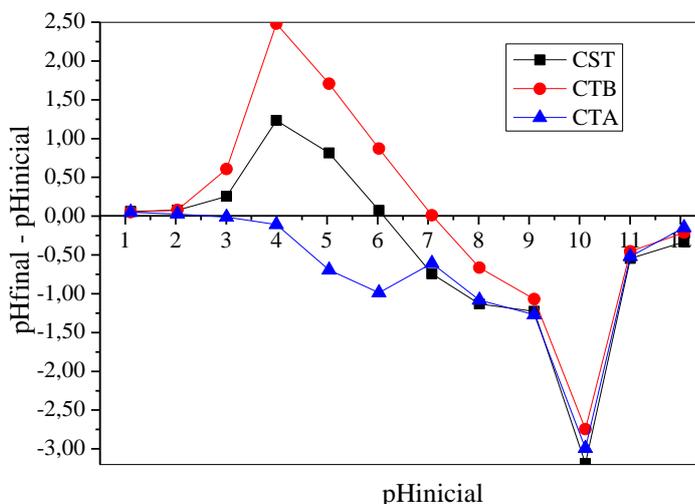


Conforme mostrado nas Figuras 16 e 18, as micrografias de casca e vagem mostraram características de materiais altamente fibrosos. Nas Figuras 16, 17 e 18, é possível observar que as superfícies dos biossorventes apresentam poros assimétricos e estrutura de poros abertos e heterogêneos, que de acordo com Reddy et al. (2011), pode proporcionar uma elevada área de superfície interna. Tais características tornam possível concluir que a biomassa apresenta boas condições para a biossorção de espécies metálicas.

Em relação aos tratamentos químicos aplicados, para as cascas de moringa a CTA além de apresentar maior número de poros, apresentou poros mais abertos em comparação à CST. Por meio das micrografias obtidas para as sementes e para as vagens, não foi possível identificar modificações na estrutura da superfície dos materiais avaliados.

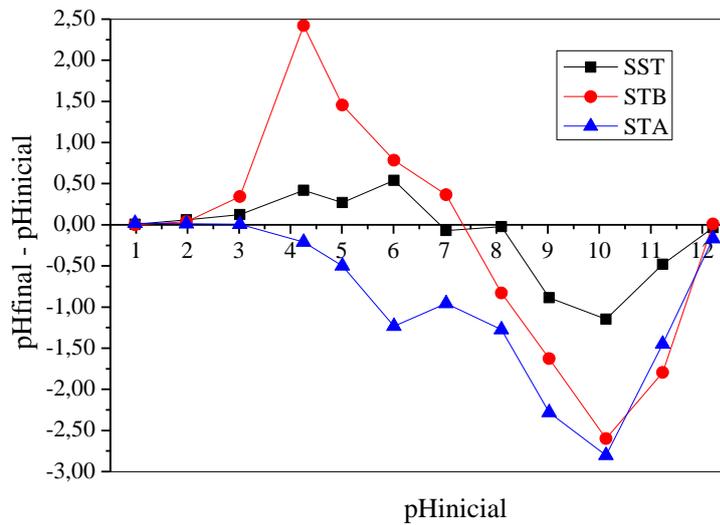
A fim de elucidar o mecanismo de biossorção envolvido no processo de remoção, o ponto de carga zero (PCZ) dos biossorventes avaliados foram determinados. No PCZ, as forças eletrostáticas entre a solução e a superfície do biossorvente estão em equilíbrio, isto é, a carga superficial do biossorvente é neutra. O ponto de carga zero foi determinado por meio da interceptação do eixo horizontal. Os valores de ponto de carga zero obtidos para casca de semente, semente e vagem de moringa encontram-se ilustrados nas Figuras 19, 20 e 21, respectivamente.

Figura 19- Ponto de carga zero das cascas de semente de moringa



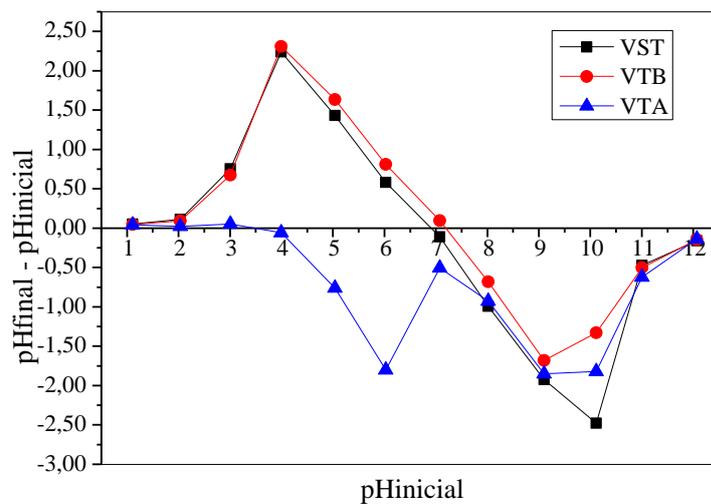
Para a amostra CST, o PCZ apresenta-se em 6,1. Para a CTB, o ponto em que a carga da superfície encontra-se nula é 7,1 e para a CTA, em 2,9, conforme apresentado na Figura 19.

Figura 20- Ponto de carga zero das sementes de moringa



De acordo com os dados obtidos na Figura 20, os valores de PCZ obtidos foram de 6,9, 7,3 e 3,1 para a SST, STB e STA, respectivamente.

Figura 21- Ponto de carga zero das vagens de moringa



Na Figura 21 estão apresentados os valores de PCZ obtidos para as vagens de moringa. Os valores de PCZ foram de 6,9 para VST, 7,2 para a VTB e de 3,5 para VTA.

A sorção de chumbo pode ser influenciada pela interação com a superfície sólida e pelas características eletrostáticas existentes entre adsorvente-adsorvato. As características eletrostáticas são afetadas pela existência de grupos químicos de superfície e o pH da solução (Barbosa et al., 2013).

O processo de biossorção tem sido relacionado com a capacidade de troca iônica, quelação e sorção física. Em geral, estes mecanismos envolvem grupos superficiais que em meio aquoso podem atuar na captura e retenção das espécies metálicas. (Mimura et al., 2010). Em meio aquoso, a variação do pH pode provocar a modificação de tais grupos, afetando assim o processo de adsorção (Guilarduci et al., 2006).

Segundo Tagliaferro et al. (2011) a biossorção de cátions é favorecida a um $\text{pH} > \text{PCZ}$ enquanto que a biossorção de ânions é favorecida a um $\text{pH} < \text{PCZ}$. Em soluções com pH abaixo do PCZ, há a predominância de carga superficial positiva na biomassa e em pH acima do PCZ, a carga superficial na biomassa será negativa (Mimura et al. 2010). Este fato pode ser explicado devido a presença de íons H^+ presentes em solução em pH abaixo do PCZ. Assim a biomassa encontra-se protonada, existindo uma concorrência para ligar-se aos sítios disponíveis entre os íons H^+ e o metal envolvido para ocorrência da biossorção (Farooq et al., 2011). Em contrapartida, em pHs mais altos que o PCZ, há a predominância das cargas negativas na superfície do biossorvente, os quais apresentam maior capacidade de atração pelos cátions metálicos.

De acordo com o PCZ encontrado neste estudo para cada um dos biossorventes estudados, os pHs que promoveriam melhor adsorção de íons chumbo seriam os pHs superiores aos respectivos PCZs determinados, ou seja, para CST superior a 6,1, para CTB superior a 7,1 e para CTA superior a 2,9. Para as sementes, os pHs ideais seriam superiores a 6,9, 7,3 e 3,1 para SST, STB e STA, respectivamente. Já para as vagens de moringa, pHs superiores a 6,9 para a VST, 7,2 para a VTB e de 3,5 para a VTA.

Segundo Mimura et al. (2010) altos pHs poderão propiciar a precipitação de hidróxidos metálicos insolúveis tanto na solução como na superfície do adsorvato. Estudos tem associado a precipitação de chumbo a pHs acima de 6 (Reddy et al., 2010; Ercan e Aydin, 2013; Coelho et al., 2014; Malathi et al., 2015). Visando a garantia de que os íons de chumbo não sofrerão precipitação, nos estudos posteriores serão utilizados pH de 5,5.

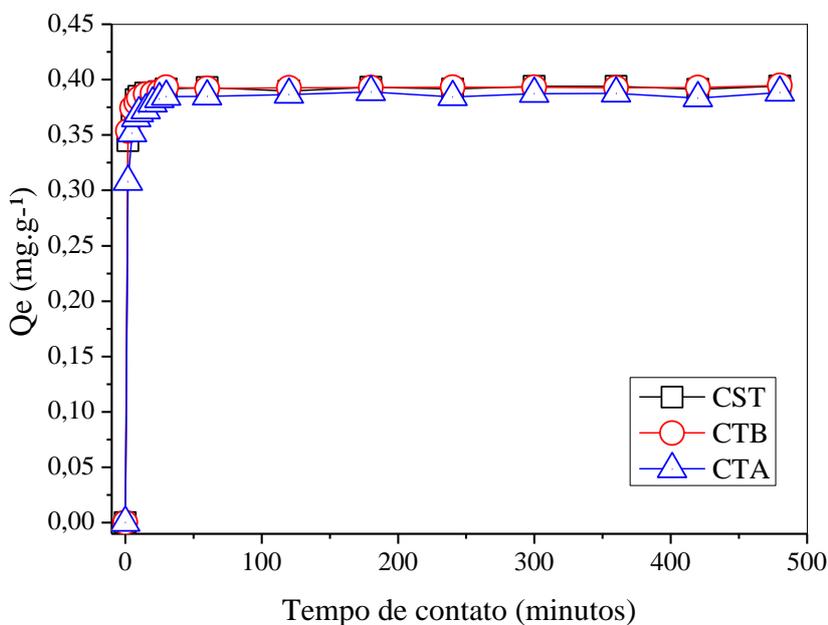
Conforme mostrado nas figuras 19, 20 e 21 e utilizando-se pH 5,5 pela justificativa anteriormente apresentada, trabalhou-se com $pHs > PCZ$ nos ensaios de adsorção apenas em relação aos biossorvente tratados quimicamente com ácido (CTA, STA e VTA). Para os demais biossorvente avaliados, na faixa de pH estudada ($pH < PCZ$), apesar da superfície dos biossorventes possuírem a maior parte de seus grupos superficiais protonados, ainda não há excesso de carga positiva, o que favorece tanto os processos de troca iônica como a interação de natureza eletrostática (Mimura et al., 2010).

5.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

5.2.1 Avaliação do tempo de equilíbrio e da capacidade de remoção de chumbo (II) por moringa

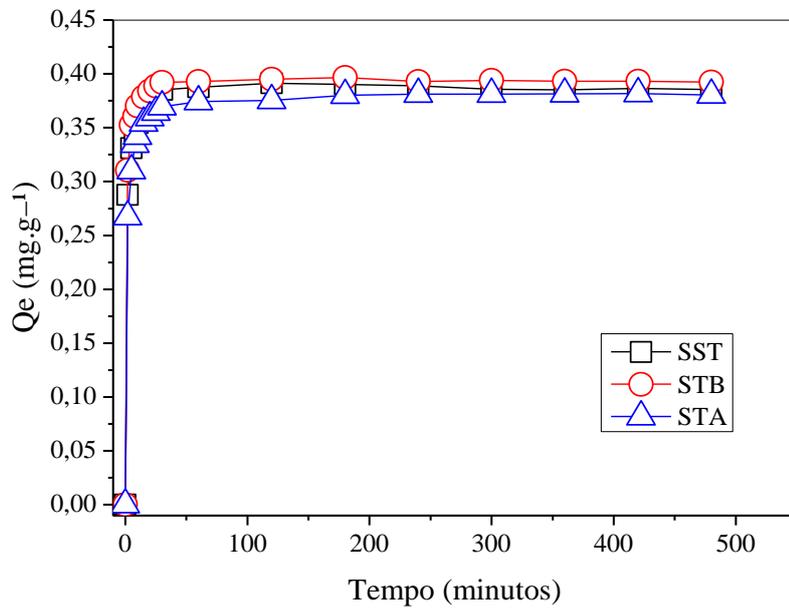
Nas Figuras 22, 23 e 24 é apresentada a concentração de chumbo em solução em função do tempo para a casca de semente, semente e vagem, respectivamente.

Figura 22- Capacidade adsorptiva do chumbo pelas cascas de semente de moringa em função do tempo



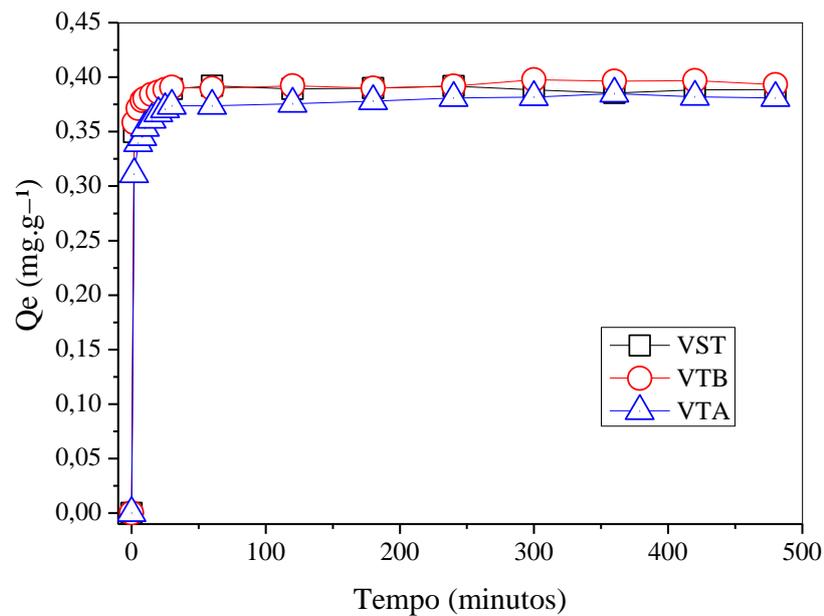
(Condições do Experimento: C_0 4 mg. L⁻¹, 0,5 g de biossorvente, 25°C, 200 rpm e pH natural da solução).

Figura 23- Capacidade adsortiva do chumbo pela semente de moringa em função do tempo



(Condições do Experimento: C_0 4 mg. L⁻¹, 0,5 g de biossorbente, 25°C, 200 rpm e pH natural da solução).

Figura 24- Capacidade adsortiva do chumbo pela vagem de moringa em função do tempo



(Condições do Experimento: C_0 4 mg. L⁻¹, 0,5 g de biossorbente, 25°C, 200 rpm e pH natural da solução).

Os experimentos revelaram que para a gama de bioissorventes de moringa testados, a bioissorção de chumbo aumentou rapidamente durante os primeiros 30 min e depois manteve-se praticamente constante. O tempo de contato necessário para que o sistema atinja o equilíbrio depende da natureza do bioissorvente e quantidade de locais de adsorção disponíveis (Meneghel, 2013). O comportamento obtido pode ser atribuído a saturação dos sítios disponíveis presentes para ocorrência da adsorção.

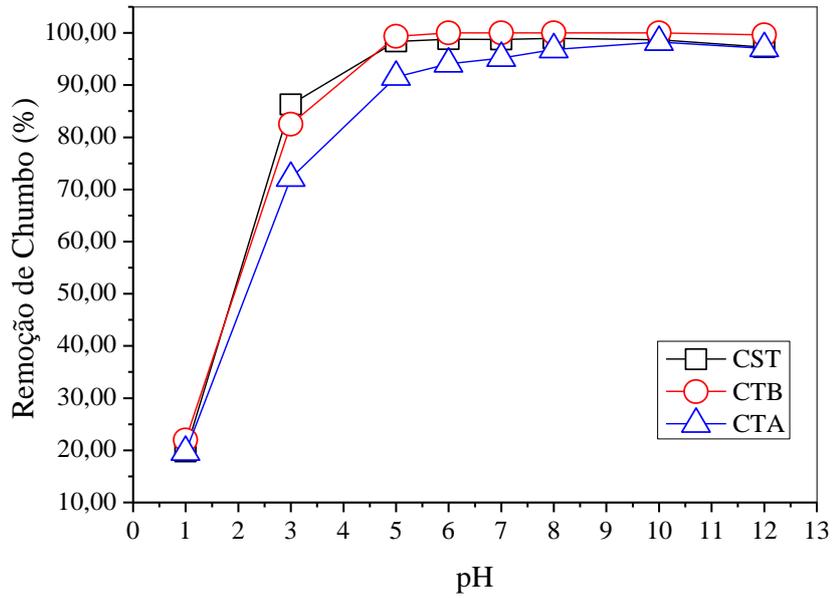
O percentual de remoção de chumbo ao se atingir o equilíbrio, em 30 minutos, para a gama de bioissorventes analisados foi de 97,9% para CST (residual de 0,084 mg.L⁻¹), 98,2% para CTB (residual de 0,072 mg.L⁻¹) e 96,1% para CTA (residual de 0,156 mg.L⁻¹). Para as sementes, os valores encontrados foram de 96,3% para SST (residual de 0,148 mg.L⁻¹), 98% STB (residual de 0,08 mg.L⁻¹ mg.L⁻¹) e de 92,3% para STA (residual de 0,308 mg.L⁻¹). Os percentuais de remoção obtidos para as vagens foram de 97,8% para VST (residual de 0,088 mg.L⁻¹), 98,9% para a VTB (residual de 0,044 mg.L⁻¹) e 93,4% para a VTA (residual de 0,264 mg.L⁻¹).

Assim como encontrado neste estudo, resultado similar para o tempo de equilíbrio foi encontrado por Reddy et al. (2010) em seu trabalho utilizando a moringa como bioissorvente na remoção de chumbo e por Lasheen e colaboradores (2012) utilizando casca de laranja modificada na bioissorção de chumbo.

5.2.2 Influência do pH na bioissorção de chumbo

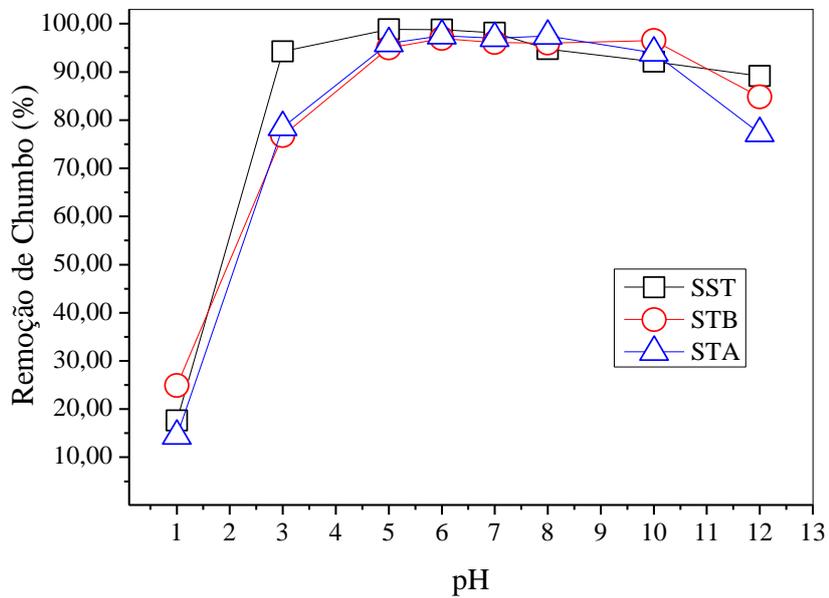
O pH pode afetar a carga na superfície do bioissorvente, bem como a hidrólise do metal em solução. Portanto, os experimentos de pH, foram realizados visando se obter o pH ideal para maximizar a remoção de chumbo, variando-o de 1,0-12,0, mantendo-se a concentração de chumbo (II) em 4 mg.g⁻¹. Os índices de percentual de remoção em função do pH, encontram-se nas Figuras 25, 26 e 27, para os adsorventes casca de semente, semente e vagem, respectivamente.

Figura 25- Remoção de chumbo por cascas de moringa em função do pH



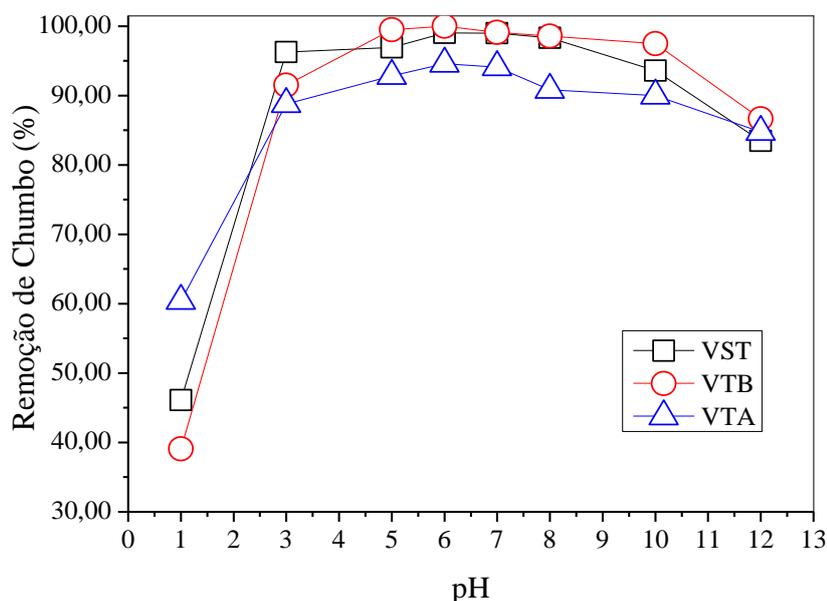
(Condições do Experimento: C_0 4 mg.L-1, 0,5 g de biossorvente, 90 min, 25°C e 200 rpm)

Figura 26- Remoção de chumbo por semente de moringa em função do pH



(Condições do Experimento: C_0 4 mg.L-1, 0,5 g de biossorvente, 90 min, 25°C e 200 rpm).

Figura 27- Remoção de chumbo por vagem de moringa em função do pH



(Condições do Experimento: C_0 4 mg.L⁻¹, 0,5 g de biossorvente, 90 min, 25°C e 200 rpm).

Analisando as Figuras 25, 26 e 27 verifica-se que o pH 1 afetou significativamente a remoção de chumbo, conforme pode ser observado pelos baixos índices de remoção obtidos. O aumento do pH, propiciou um aumento considerável nos índices de remoção, sendo a remoção máxima obtida para os 9 biossorventes analisados em pH 6. Ao elevar-se o pH entre 8-12, um decréscimo de remoção de chumbo é constatado conforme apresentado.

A remoção máxima obtida para a biossorção de chumbo por cascas de moringa foi de 98,7% para CST (residual de 0,052 mg.L⁻¹), 100% para CTB e de 94,1% para CTA (residual de 0,236 mg.L⁻¹), no pH 6. Para as sementes, a máxima remoção foi de 98,8% para SST (residual de 0,048 mg.L⁻¹), 96,9% para STB (residual de 0,124 mg.L⁻¹) e de 97,5% para STA (residual de 0,1 mg.L⁻¹), no pH 6. Ao utilizar a vagem, o percentual de remoção obtido foi de 98,2% para VST (residual de 0,072 mg.L⁻¹), 100% para a VTB e de 93,2% para a VTA (residual de 0,272 mg.L⁻¹), no pH 6.

O pH natural medido para a solução de chumbo foi de 5,5. Por esta razão não há necessidade de ajuste do pH para promoção da máxima remoção na biossorção de chumbo por moringa.

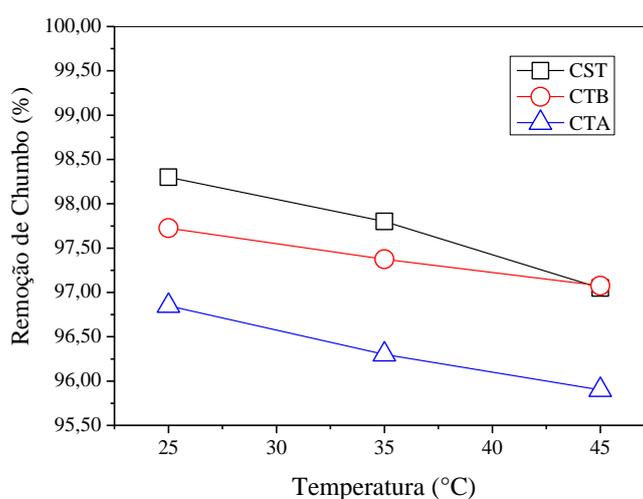
A baixa biossorção a pH 1,0 pode ser explicado devido ao fato de existirem mais prótons disponíveis a pH mais baixo para protonar os grupos ativos de superfície da biomassa (Feng et al., 2009). As elevadas remoções obtidas na faixa de pH entre 3-10 podem ser justificadas, pois à medida que aumenta o pH, menor será o número de íons de H⁺ e maior número de sítios de ligação na superfície do adsorvente. A disponibilidade da superfície carregada negativamente é atraente para a ocorrência da adsorção de metal (Chand e Pakade, 2013).

Assim como mostrado nesse estudo, Reddy et al. (2012) e Kong et al. (2014) verificaram que a remoção é altamente dependente do pH, e que condições altamente ácidas desempenham baixos níveis de remoção. Feng et al. (2011); Feng et al. (2012) e Taha et al. (2011) ao avaliar a biossorção de Pb (II) por cascas de batata obtiveram remoção ótima na mesma faixa em que foi encontrado nessa pesquisa.

5.2.3 Influência da temperatura na biossorção

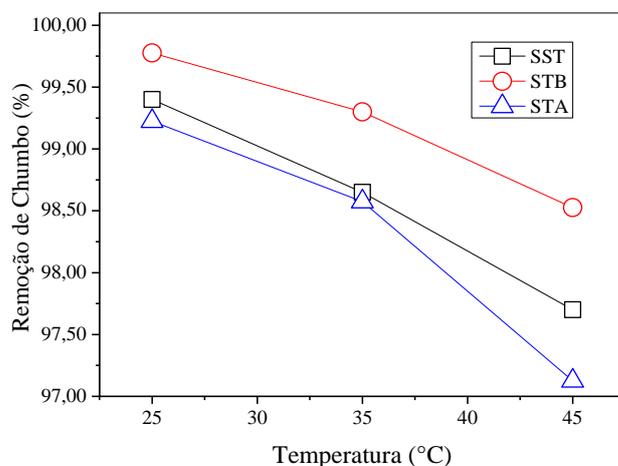
Nas Figuras 28, 29 e 30 as quais apresentam a biossorção de chumbo por casca, semente e vagem, respectivamente, estão contidas as informações para a influência da temperatura no processo.

Figura 28- Remoção de chumbo em função da temperatura de biossorção por cascas de sementes de moringa



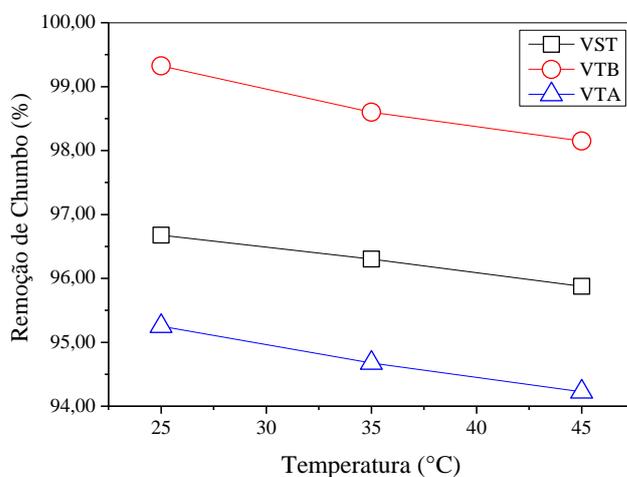
(Condições do Experimento: C₀ 4 mg.L⁻¹, 0,5 g de biossorvente, 90 min, pH 5,5 e 200 rpm).

Figura 29- Remoção de chumbo em função da temperatura de bioissorção por sementes de moringa



(Condições do Experimento; C_0 4 mg.L⁻¹, 0,5 g de bioissorvente, 90 min, pH 5,5 e 200 rpm).

Figura 30- Remoção de chumbo em função da temperatura de bioissorção por vagens de moringa



(Condições do Experimento: C_0 4 mg.L⁻¹, 0,5 g de bioissorvente, 90 min, pH 5,5 e 200 rpm).

A análise das figuras apresentadas revela que a remoção dos íons chumbo ocorre de forma exotérmica para todos os bioissorventes testados, uma vez que, com aumento da temperatura tende a ocorrer a redução dos índices de remoção de chumbo. Assim, a temperatura ótima para a remoção se dá em 25°C. A máxima remoção do chumbo para os bioissorventes testados foi de 98,3% para CST (residual de 0,068 mg.L⁻¹), 97,7% para

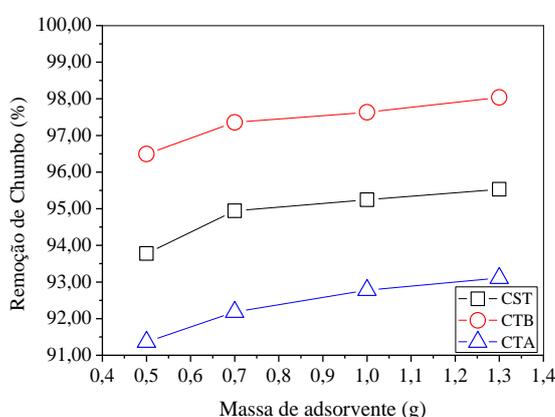
CTB (residual de 0,092 mg.L⁻¹), 96,8% para CTA (residual de 0,128 mg.L⁻¹), 99,4% para SST (residual de 0,024 mg.L⁻¹), 99,7% para STB (residual de 0,012 mg.L⁻¹), 99,2% para STA (residual de 0,028 mg.L⁻¹), 96,6% para VST (residual de 0,136 mg.L⁻¹), 99,3% para VTB (residual de 0,032 mg.L⁻¹) e de 95,2% para VTA (residual de 0,192 mg.L⁻¹), ao utilizar concentração inicial de chumbo de 4 mg.L⁻¹, 500 mg de biossorvente, 90 min, pH 5,5 e velocidade de agitação de 200 rpm.

Os resultados encontrados neste estudo, em relação ao comportamento exotérmico da biossorção de chumbo, estão de acordo com a pesquisa de Liao et al. (2011). Em relação à característica exotérmica da biossorção, em que o processo é favorecido a baixas temperaturas, Nordine et al. (2014) em seu trabalho sobre a biossorção de chumbo por pinho e serragem concluíram que o aumento da temperatura poderá estar provocando a destruição ou solubilização dos sítios de adsorção, justificando assim os menores índices de remoção obtidos ao elevar-se a temperatura.

5.2.4 Influência da quantidade de massa de biossorvente

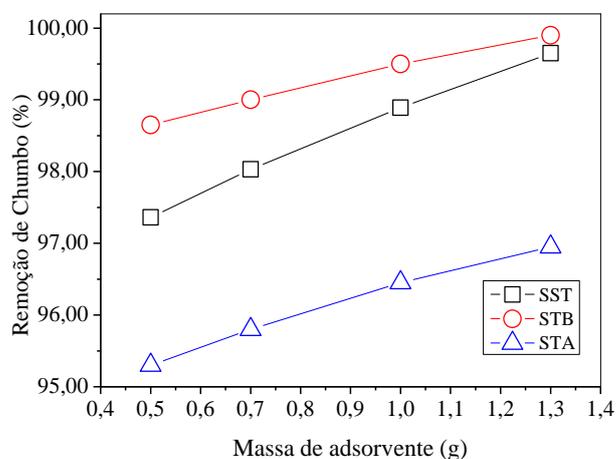
Nas Figuras 31, 32 e 33 estão apresentados a relação obtida entre a quantidade de massa e a remoção obtida para os diversos biossorventes testados, cascas de sementes, sementes e vagens de moringa, respectivamente. Pela análise dos dados, conclui-se que a medida em que há o aumento da quantidade de massa de biossorvente, ocorre o aumento da remoção de chumbo.

Figura 31- Remoção de chumbo em função da quantidade de massa de casca de semente de moringa



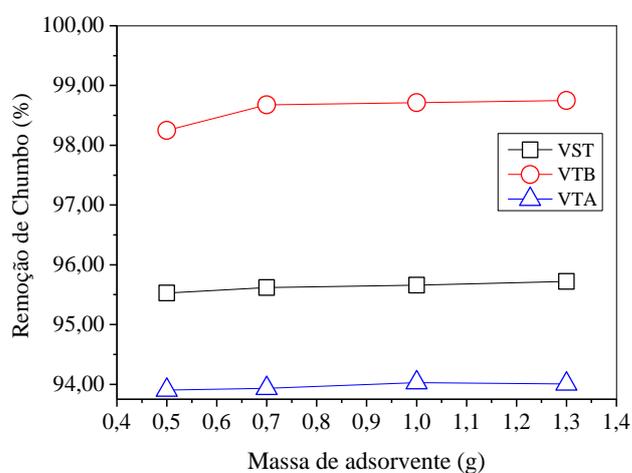
(Condições do Experimento: C₀ 4 mg.L⁻¹, 90 min, pH 5,5, 25°C e 200 rpm)

Figura 32- Remoção de chumbo em função da quantidade de massa de semente de moringa



(Condições do Experimento: C_0 4 mg.L^{-1} , 90 min, pH 5,5, 25°C e 200 rpm).

Figura 33- Remoção de chumbo em função da quantidade de massa de vagem de moringa



(Condições do Experimento: C_0 4 mg.L^{-1} , 90 min, pH 5,5, 25°C e 200 rpm).

Neste estudo, o percentual de remoção variou de 93,7- 95,5% para CST (residual de 0,252- 0,18 mg.L^{-1}), 96,4- 98,0% para CTB (residual de 0,144- 0,08 mg.L^{-1}) e 91,3- 93,1% para CTA (residual de 0,348- 0,276 mg.L^{-1}) ao utilizar quantidades de massa variando de 0,5 a 1,3g, conforme apresentado pela Figura 31. De acordo com a Figura 32, o percentual de remoção alcançado para SST variou de 97,3- 99,6% (residual de 0,108- 0,016 mg.L^{-1}), 98,6-99,9% para STB (residual de 0,056-0,004 mg.L^{-1}) e 95,3-96,9% para STA (residual de 0,188- 0,124 mg.L^{-1}). Ao avaliar a vagem, o percentual de remoção

obtido variou de 95,5-95,7% (residual de 0,18- 0,172 mg.L⁻¹), 98,2-98,7% (residual de 0,072-0,052 mg.L⁻¹) e 93,9-94,0% (residual de 0,244-0,24 mg.L⁻¹) para VST, VTB e VTA, respectivamente, conforme apresentado na Figura 33.

Levando-se em consideração os resultados obtidos, nota-se que o percentual de remoção advindo do aumento da quantidade de massa é muito pequeno, justificando assim o uso da menor massa de biossorvente testada.

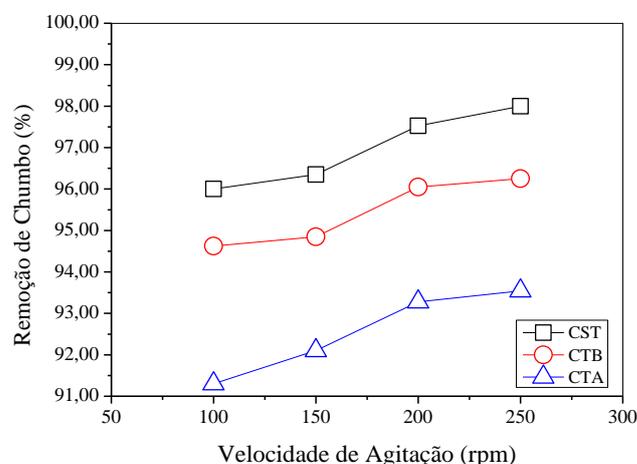
Segundo Sumathi e Alagumuthu (2014), o aumento da dose de biossorvente promoverá máxima remoção devido a existência de uma grande área de superfície, gerando assim o maior número de ligações com o metal.

Os resultados encontrados neste estudo apresentam similaridades aos estudos desenvolvidos por Sharma et al.(2006) e Reddy et al. (2011), em que o aumento do percentual de remoção ocorre com o aumento da dosagem de biossorvente, até atingir uma quantidade ótima de biossorvente em que a remoção permanece praticamente constante.

5.2.5 Influência da velocidade de agitação na remoção de chumbo

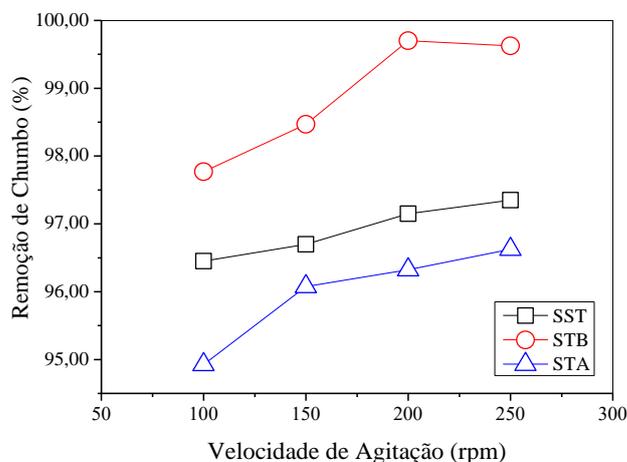
Nas Figuras 34, 35 e 36 estão contidas as informações sobre a remoção em função da velocidade de agitação para a casca, semente e vagem, respectivamente.

Figura 34- Remoção de chumbo em função da velocidade de agitação para cascas de sementes de moringa



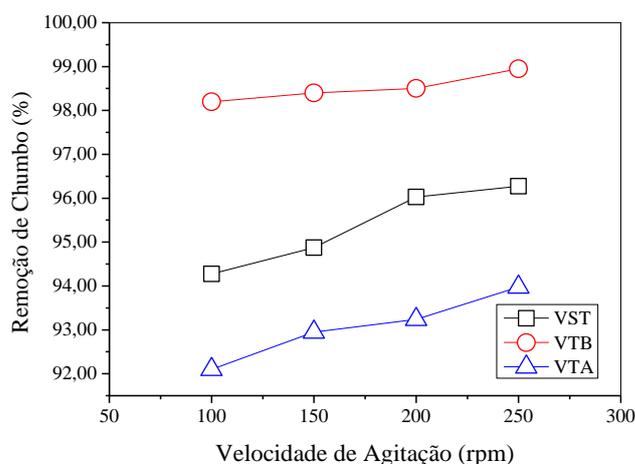
(Condições do Experimento: C₀ 4 mg.L⁻¹, 90 min, pH 5,5, 25°C e 0,5 g de biossorvente)

Figura 35- Remoção de chumbo em função da velocidade de agitação para sementes de moringa



(Condições do Experimento: C_0 4 mg.L⁻¹, 90 min, pH 5,5, 25°C e 0,5 g de bioissorvente)

Figura 36- Remoção de chumbo em função da velocidade de agitação para vagem de moringa



(Condições do Experimento: C_0 4 mg.L⁻¹, 90 min, pH 5,5, 25°C e 0,5 g de bioissorvente).

Os resultados encontrados para os 9 bioissorventes testados revelam um aumento do percentual de remoção em função do aumento da velocidade de agitação. Os valores de remoção variaram de 96-98% para CST (residual de 0,16-0,08 mg.L⁻¹), 94,6-96,2% para CTB (residual de 0,216-0,152 mg.L⁻¹), 91,3-93,5% para CTA (residual de 0,348-0,260 mg.L⁻¹), 96,4-97,3% para SST (residual de 0,144-0,108 mg.L⁻¹), 97,7-99,6% para STB (residual de 0,092-0,016 mg.L⁻¹), 94,9-96,6% STA (residual de 0,204-0,136 mg.L⁻¹), 94,2-96,2% para VST (residual de 0,232-0,152 mg.L⁻¹), 98,2-98,9 para

VTB (residual de 0,072-0,044 mg.L⁻¹) e de 92,1-93,9% para VTA (residual de 0,316-0,244 mg.L⁻¹), quando variou-se a velocidade de 100- 250 rpm.

O maior ganho de remoção obtido pelo aumento da agitação foi em torno de 2%. Este aumento não é significativo no processo de biossorção. Assim, optou-se por utilizar velocidade de agitação de 100 rpm nos experimentos seguintes. Similarmente a este estudo, Liao et al. (2011) concluíram que a velocidade de agitação não afeta significativamente a eficiência de remoção.

5.3 MODELAGEM CINÉTICA

A modelagem cinética dos dados experimentais encontra-se nas figuras contidas no Apêndice B e os parâmetros determinados estão apresentados na Tabela 9, onde K_1 e K_2 estão associados a velocidade de adsorção referentes aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, respectivamente, $q_{e \text{ cal.}}$ as quantidades de chumbo adsorvidas calculadas de acordo com o modelo aplicado, $q_{e \text{ exp.}}$ a quantidade de chumbo adsorvida de acordo com os dados obtidos por meio dos experimentos realizados, h representa a velocidade de adsorção inicial, C é uma constante relacionada com a resistência à difusão e k_{dif} a constante de difusão intrapartícula. A avaliação quantitativa dos modelos foi realizada pela comparação dos coeficientes de correlação (R^2).

Tabela 9- Parâmetros obtidos pela modelagem cinética de biossorção de chumbo por moringa

	Pseudo-primeira ordem			
	K_1 (min ⁻¹)	$q_{e \text{ cal.}}$ (mg.g ⁻¹)	$q_{e \text{ exp.}}$ (mg.g ⁻¹)	R^2
CST	1,08± 0,07	0,3872	0,3930	0,9971
CTB	1,21±0,09	0,3871	0,3916	0,9970
CTA	0,81±0,06	0,3776	0,3846	0,9920
SST	0,67± 0,09	0,3720	0,3852	0,9727
STB	0,79±0,08	0,3823	0,3920	0,9850
STA	0,59±0,07	0,3599	0,3695	0,9720
VST	1,21± 0,12	0,3825	0,3891	0,9947
VTB	1,31±0,11	0,3853	0,3908	0,9960
VTA	0,92±0,11	0,3644	0,3736	0,9860

Pseudo-segunda ordem					
	K₂ (mg.g⁻¹.min⁻¹)	q_e cal. (mg.g⁻¹)	q_e exp. (mg.g⁻¹)	H	R²
CST	8,92±0,36	0,3939	0,3930	1,38	0,9997
CTB	11,04±0,51	0,3928	0,3916	1,70	0,9998
CTA	4,85±0,11	0,3890	0,3846	0,73	0,9998
SST	3,25±0,27	0,3886	0,3852	0,49	0,9966
STB	4,32±0,24	0,3954	0,3920	0,67	0,9989
STA	2,91±0,17	0,3773	0,3695	0,41	0,9980
VST	10,25±0,98	0,3888	0,3891	1,55	0,9990
VTB	13,04±1,07	0,3903	0,3908	1,99	0,9995
VTA	5,82±0,52	0,3748	0,3736	0,81	0,9980
Difusão Intrapartícula					
	C (mg.g⁻¹)	k_{dif.} (mg.g⁻¹.min^{-0,5})	R²		
CST	0,2840±0,11	0,0133	0,2194		
CTB	0,2853±0,11	0,0131	0,2158		
CTA	0,2663±0,10	0,0144	0,2703		
SST	0,2507±0,10	0,0160	0,3300		
STB	0,2665±0,10	0,0152	0,2800		
STA	0,2390±0,09	0,0159	0,3400		
VST	0,2801±0,04	0,0133	0,1494		
VTB	0,2851±0,04	0,0130	0,1327		
VTA	0,2580±0,04	0,0140	0,2005		

Para a gama de bio sorventes avaliados, o maior coeficiente de correlação foi obtido para o modelo cinético de pseudo- segunda ordem, sendo assim, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, conforme apresentado na Tabela 9. O modelo de pseudo-segunda ordem proposto por Ho et al. (1996) assume que o processo é de sorção química envolvendo a participação de forças de valência ou de troca iônica de elétrons entre o metal e o bio sorvente. Uma prévia comparação entre o q_e calculado e o q_e experimental pode ser realizada para mostrar que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresenta valores calculados mais próximos aos obtidos experimentalmente, comprovando o melhor ajuste obtido. Resultados similares a este estudo foram encontrados por Reddy et al. (2010) em seu estudo sobre a bio sorção de chumbo por moringa e por Kong et al. (2014) na bio sorção de chumbo por bagaço de cana.

As constantes de velocidade de bio sorção obtidas pelo modelo de pseudo segunda ordem, apresentam como similaridade para os materiais tratados alcalinamente

(CTB, STB e VTB) maiores velocidades de sorção, enquanto que as tratadas com ácido (CTA, STA e VTA) apresentam menores velocidades. Os valores obtidos para as constantes de velocidade variaram de 4,85- 11,04 mg.g⁻¹.min⁻¹ para as cascas, de 2,91- 4,32 mg.g⁻¹.min⁻¹ para as sementes e de 5,82- 13,04 mg.g⁻¹.min⁻¹ para as vagens.

O modelo de difusão intrapartícula apresentou baixo coeficiente de correlação para os bioissorvente avaliados. Para este estudo, os valores de *C* encontrados foram diferentes de zero, indicando que a reta do gráfico $q_t \times t^{1/2}$ não passou pela origem para o sistema em estudo. Segundo Reddy et al. (2010), este desvio pode ser justificado devido a uma diferença na taxa de transferência de massa nas fases inicial e final da adsorção, sendo indicativo de um certo grau de controle da camada limite. Assim, o mecanismo de difusão intrapartícula não é a etapa determinante da velocidade no processo de bioissorção.

5.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Os valores de ΔH° e ΔS° puderam ser calculados a partir da inclinação de $\ln K_d$ versus $\frac{1}{T}$. Os gráficos obtidos com suas respectivas equações encontram-se no Apêndice C.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos no processo de bioissorção de chumbo encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10- Parâmetros termodinâmicos

	$\Delta G^\circ \left(\frac{KJ}{mol} \right)$			R^2	$\Delta H^\circ \left(\frac{KJ}{mol} \right)$	$\Delta S^\circ \left(\frac{J}{mol.K} \right)$
	298K	308 K	318 K			
CST	-10,05	-9,71	-9,23	0,9967	-22,18	-40,58
CTB	-9,31	-9,25	-9,25	0,9964	-10,17	-2,91
CTA	-8,48	-8,34	-8,33	0,9886	-10,79	-7,8
SST	-12,66	-10,8	-9,91	0,9905	-53,71	-138
STB	-15,09	-12,68	-11,10	0,9903	-74,70	-200,45
STA	-12,02	-10,84	-9,30	0,9961	-52,42	-135,38
VST	-8,34	-8,34	-8,31	0,9994	-8,81	-1,55
VTB	-12,36	-10,89	-10,49	0,9469	-40,36	-94,52
VTA	-7,42	-7,36	-7,35	0,9994	-8,13	-2,4

De acordo com a tabela apresentada, para os 9 diferentes tipos de partículas bioissorventes testadas, os valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° apresentaram valores negativos.

Segundo Abdeena et al. (2015), valores negativos de ΔG° obtidos em relação a três temperaturas revelam a natureza espontânea e de viabilidade do processo de biossorção para o chumbo sobre os biossorventes. De acordo com Mahmood et al. (2012), valores positivos e negativos de ΔH_0 indicam que o processo é endotérmico e exotérmico, respectivamente. Os valores negativos de ΔH° confirmam a natureza exotérmica do processo. Kelleher e colaboradores (2002) afirmam que valores positivos de ΔS° estão associados ao aumento da aleatoriedade na interface sólido - solução durante o processo de biossorção. Neste estudo, a entropia calculada foi negativa, assim como determinado em estudos desenvolvidos por Akhtar et al. (2007) e Acharya et al. (2009). Segundo Acharya e colaboradores (2009), valores negativos de ΔS° sugerem a probabilidade de uma sorção favorável.

5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O estudo preliminar desenvolvido para todos os biossorventes analisados, apontaram como condições otimizadas para que se tenha remoção máxima, o uso de pH 5,5, tempo de contato de 90 min, dosagem de biossorvente de 500 mg/50 ml e temperatura de 25 °C. Nas figuras 37, 38 e 39 são apresentadas as isotermas de sorção para casca de semente, semente e vagem, respectivamente, de acordo com os modelos de Langmuir e de Freundlich. As constantes obtidas, encontram-se apresentadas nas Tabela 11, 12 e 13 para as cascas, sementes e vagens, respectivamente.

Isotermas de biossorção de chumbo por cascas de sementes de moringa

Figura 37- Isotermas de biossorção de chumbo por cascas de semente de moringa (A) CST, (B) CTB e (C) CTA

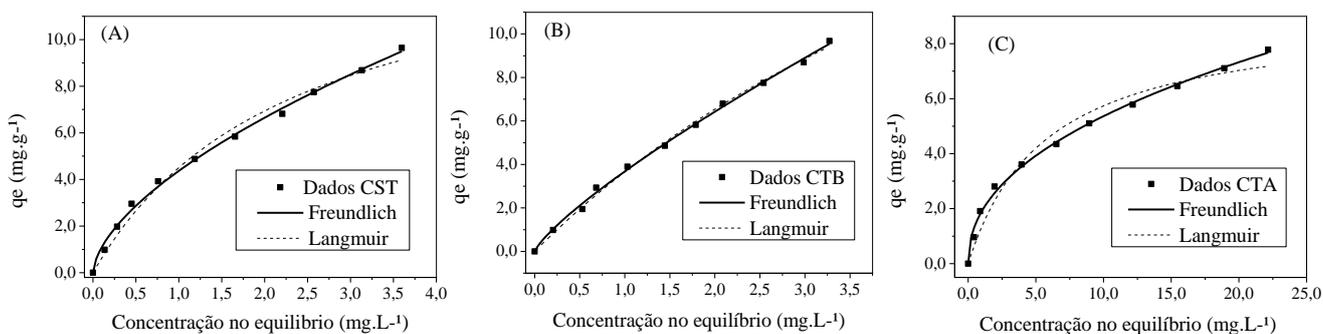


Tabela 11-Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich para cascas de sementes de moringa como bioissorvente

Modelo	CST	CTB	CTA
Langmuir			
Q_m (mg.g⁻¹)	15,05±1,33	30,69±3,74	9,05±0,67
b (L.mg⁻¹)	0,42±0,07	0,13±0,02	0,17±0,03
R²	0,9868	0,9966	0,9696
Freundlich			
K_f (mg.g⁻¹)	4,36±0,07	3,67±0,06	1,90±0,07
N	1,65±0,04	1,24±0,03	2,22±0,07
R²	0,9965	0,9977	0,9962

De acordo com a Tabela 11 a capacidade máxima de bioissorção (Q_m) para os íons Pb (II) obtidas pela modelo de Langmuir, foi de 15,0 mg.g⁻¹ para CST, de 30,6 mg.g⁻¹ para CTB e de 9,0 mg.g⁻¹ para CTA, sendo perceptível o aumento da capacidade máxima de remoção para a amostra tratada alcalinamente diante dos resultados apresentados. O segundo modelo avaliado, de Freundlich, apresentou valores de n variando de 1,24 a 2,22 conforme apresentado na Tabela 11. Segundo Reddy et al. (2011), valores de 1/n compreendidos entre 0 e 1, indicam processo de bioissorção favorável. A partir dos coeficientes de correlação (R²) apresentados na tabela 11, o modelo que mostrou melhor ajuste para os dados experimentais foi o de Freundlich, caracterizando assim um processo de bioissorção que poderá ocorrer em mono e multicamada. Com base nos cálculos termodinâmicos, provavelmente a adsorção obtida foi típica de quimioissorção, uma vez que segundo Atkins e Paula (2008) e Schmal (2010), energias entre -10 a -100 kcal.mol⁻¹ caracterizam o processo, envolvendo assim interações químicas entre o adsorvente e o adsorvato em monocamada. Os espectros de FTIR obtidos confirmam o processo de quimioissorção.

Este estudo está de acordo com resultados obtidos por Gonçalves Júnior et al. (2013) envolvendo a moringa como bioissorvente na remoção de chumbo e por Liang et al. (2009) utilizando a casca de laranja para remoção de íons Pb²⁺.

Isotermas de bioissorção de chumbo por sementes de moringa.

Figura 38- Isoterma de bioissorção de chumbo por semente de moringa- (A) SST, (B) STB e (C) STA

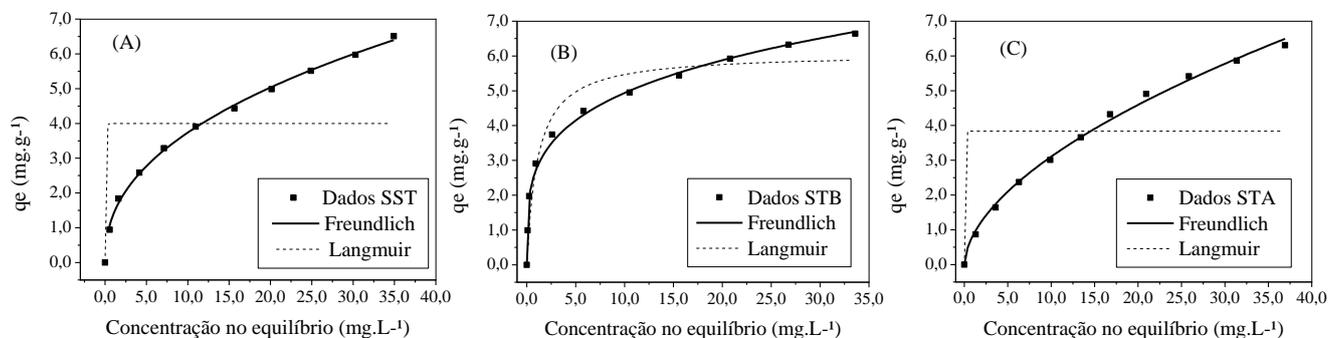


TABELA 12-Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich para sementes de moringa como bioissorvente

Modelo	SST	STB	STA
Langmuir			
Q_m (mg.g ⁻¹)	3,99±1,35	6,07±0,31	3,83±0079
b (l.mg ⁻¹)	-4,67±0,00	0,89±0,28	-2,63±0,00
R^2	0,2501	0,9317	0,2271
Freundlich			
K_f (mg.g ⁻¹)	1,38±0,04	2,76±0,09	0,84±0,04
N	0,42±0,00	3,97±0,19	1,77±0,05
R^2	0,9973	0,9914	0,9964

A partir dos coeficientes de correlação (R^2) apresentados na Tabela 12, é possível concluir que o modelo de Langmuir não se ajusta bem aos dados experimentais de SST e STA. O modelo de Freundlich ajustou-se bem aos dados experimentais de SST, STB e STA, apresentando valores de n variando de 0,42-3,97 para os materiais avaliados, indicando a favorabilidade ao processo de bioissorção.

Os espectros de FTIR mostraram que a bioissorção de chumbo por sementes de moringa ocorreram, provavelmente, a partir da quimissorção, em que a interação química entre o metal presente na fase fluida e o bioissorvente fez parte do processo, onde há a transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido. Confirmando este fato, o cálculo termodinâmico

apresentou valores de ΔH variando entre $-52,42$ a $-53,71$ kcal.mol⁻¹, que segundo Atkins e Paula (2008) e Schmal (2010), encontram-se na faixa de energias relativa a quimiossorção.

Isotermas de bioissorção de chumbo por vagens de moringa.

Figura 39- Isoterma de bioissorção de chumbo por vagens de moringa- (A) VST, (B) VTB e (C) VTA

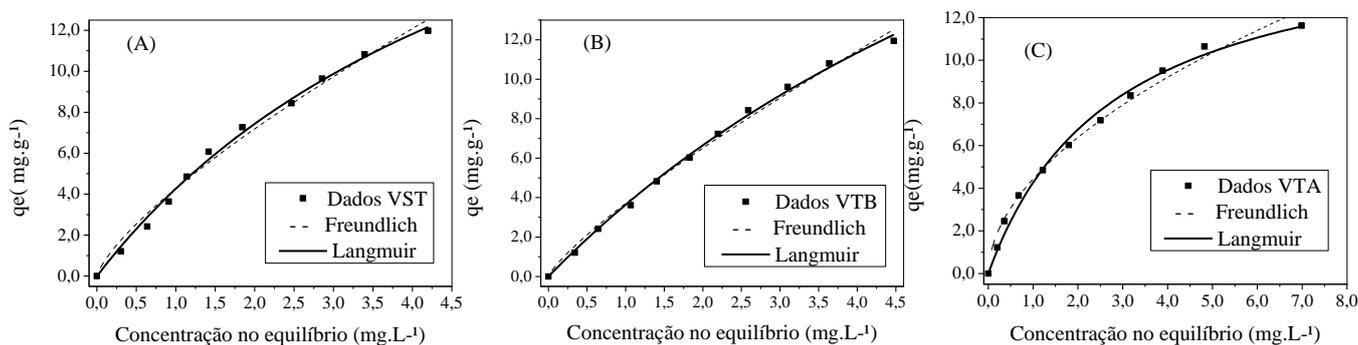


TABELA 13- Constantes dos modelos de Langmuir e Freundlich para vagens de moringa como bioissorvente

Modelo	VST	VTB	VTA
Langmuir			
Q_m (mg.g ⁻¹)	28,85±2,61	38,52±3,69	16,24±0,87
b (1.mg ⁻¹)	0,17±0,02	0,10±0,01	0,35±0,04
R^2	0,9952	0,9976	0,9912
Freundlich			
K_f (mg.g ⁻¹)	4,27±0,18	3,70±0,13	4,42±0,17
N	1,33±0,07	1,23±0,04	1,89±0,09
R^2	0,9876	0,9935	0,9890

A análise do coeficiente de correlação (R^2) para ambos os modelos avaliados mostraram que o modelo de Langmuir melhor se ajusta aos dados experimentais. A isoterma de Langmuir, assume bioissorção em monocamada sobre uma superfície contendo um número limitante de locais disponíveis para ocorrência da bioissorção (Karagoz et al., 2008; Barbosa et al., 2013). A capacidade máxima de bioissorção (Q_m)

das vagens de moringa para íons Pb (II) obtida pelo modelo, apresentou maior valor para a VTB, passando de 28,85 a 38,52 mg.g⁻¹ quando em comparação com a VST. Dessa forma é possível concluir que o tratamento básico promoveu modificações na biomassa que foram capazes de reter maiores quantidades de chumbo. Este fato pode ser confirmado a partir das análises de FTIR estudadas. Em relação ao tratamento químico ácido, este se mostrou ineficiente para melhoramento da biossorção de chumbo, confirmando-se pelos valores apresentados na Tabela 13.

Com base nas informações obtidas na Tabela 13, pode-se calcular o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio denominado R_L . Segundo Depci et al. (2012), o valor de R_L indica o tipo da isotérmica e a natureza do processo de adsorção. Valores de $R_L > 1$ denotam processos de adsorção desfavorável, $R_L = 1$, processo linear, $0 < R_L < 1$, favorável e $R_L = 0$, irreversível. Neste estudo, os valores obtidos foram de 0,59 para VST, 0,71 para VTB e 0,41 para VTA, confirmando assim o caráter favorável para biossorção de chumbo por vagens de moringa.

Estudos promovidos por Reddy et al. (2011) envolvendo a casca de moringa como biossorvente na remoção de níquel e por Reddy et al. (2010) utilizando as folhas de moringa para remoção de íons Pb(II), assim como neste estudo, também obtiveram como melhor ajuste o modelo de Langmuir para os dados experimentais obtidos.

O estudo termodinâmico revelou que a biossorção de chumbo por VTB ocorre por quimiossorção, apresentando elevadas energias envolvidas no processo. Já para as VST e VTA, baixa energia é envolvida no processo, ocorrendo assim adsorção característica de fisiossorção. Os resultados obtidos se confirmam pelos espectros de FTIR, em que modificações no espectro ocorreram para a VTB e para as VST e VTA nenhuma alteração foi promovida

6. CONCLUSÃO

A caracterização estrutural dos bioissorventes indicou que as cascas e vagens de moringa apresentam altos teores de fibras, além de apresentarem quantidades significativas de poros. A caracterização química dos materiais estudados revela a presença de grupos funcionais capazes de se ligar aos metais, caracterizando-os assim como potenciais bioissorventes na remoção de contaminantes.

A aplicação dos tratamentos químicos promoveu modificações na biomassa capazes de melhorar a eficiência de remoção de íons chumbo (II) quando aplicado o agente de tratamento básico, enquanto que a aplicação do tratamento químico ácido promoveu redução da eficácia de remoção de chumbo na bioissorção.

Ao avaliar os parâmetros operacionais afim de que se alcancem índices máximos de remoção, foram obtidos os seguintes resultados: 30 minutos requerido para que o equilíbrio fosse atingido, pH ideal entre 5-6, temperatura de 25°, dosagem de bioissorvente de 0,5 gramas e velocidade de agitação de 100 rpm. O tratamento químico aplicado nas biomassas não interferiu nos parâmetros ótimos encontrados, uma vez que as amostras tratadas obtiveram condições ideais iguais às amostras sem tratamento.

A modelagem cinética dos dados foi melhor representada pelo modelo de pseudo- segunda ordem para todos os bioissorventes avaliados. Em relação às isotermas, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou as cascas e sementes, enquanto que o de Langmuir se ajustou melhor aos dados obtidos para as vagens. Conforme apresentado neste estudo, as vagens apresentam maiores capacidades de remoção quando comparadas a casca e a semente, além das maiores capacidades de remoção estarem associadas ao tratamento básico da biomassa.

Ao final deste estudo, verificou-se que a moringa apresenta potencialidade de bioissorção de íons chumbo (II) de águas contaminadas.

7. REFERÊNCIAS

ABDEL-GHANI, N. T.; HEFNY, M.; EL- CHAGHABY, G. A. F. removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. **Int. J. Environ. Sci. Tech.**, v. 4, p. 67-73, 2007.

ABDEENA, Z.; MOHAMMADB, S. G.; MAHMOUDC, M. S. Adsorption of Mn (II) ion on polyvinyl alcohol/chitosan dry blending from aqueous solution. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v.3, p. 1–9, 2015.

ACHARYA, J.; SAHU, J. N.; MOHANTY, C. R.; MEIKAP, B. C. Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* by zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, P. 249-262, 2009.

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. Physical chemistry of Surfaces. 6 ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.

ALFARRA, R. S.; ALI, N. E.; YUSOFF, M. M. Removal of heavy metals by natural adsorbent: review. *International Journal of Biosciences*, v. 4, n.7, p. 130-139, 2014.

AGWARAMGBO, L.; LATHAN, N.; EDWARDS, S.; NUNEZ, S. Assessing Lead Removal from Contaminated Water Using Solid Biomaterials: Charcoal, Coffee, Tea, Fishbone, and Caffeine. **Journal of Environmental Protection**, v. 4, p . 741-745, 2013.

ANDERSON, J. R; PRATT, K. C. Introduction to Characterization and Testing of Catalysts. Academic Press, Australia, 1985.

ANWAR, F.; LATIF, S.; ASHRAF, M.; GILANI, A. H. Moringa oleifera: a food plant with multiple medicinal uses. **Phytotherapy Research**, v. 21, n. 1, p. 17-25, 2007.

AKHTAR, M.; HASANY, S. M.; BHANGER, M. I.; IQBAL, S. Sorption potential of Moringa oleifera pods for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. **Journal Hazardous Materials**, v.141, p. 546-556, 2007.

ARAÚJO, C, S. T.; MELO, E. I.; ALVES, V. N.; COELHO, N. M. M. *Moringa oleifera* Lam. Seeds as a Natural solid Adsorbent for removal of Ag¹ in aqueous solutions. **J. Braz. Soc.**, v. 21, n. 9, p. 1727- 1732, 2010.

ARAÚJO, C. S. T.; CARVALHO, D. C.; REZENDE, H. C.; ALMEIDA, I. L. S.; COELHO, L. M.; COELHO, N. M. M.; MARQUES, T. L.; ALVES, V. N. Bioremediation of Waters Contaminated with Heavy Metals Using *Moringa oleifera* Seeds as Biosorbent. **Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches**, p. 227-255, 2013.

ATKINS, P. W. Physical Chemistry. 5th ed., Oxford University Press: Oxford, 1994.

ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. Físico-química. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 427 p., 2008.

BARBOSA, J. J. M.; VELANDIA, C. L.; MALDONADO, A. D. P.; GIRALDO, L.; PIRAJÁN, J. C. M. Removal of lead(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon synthesized from watermelon shell and walnut shell. **Adsorption**, v. 19, p. 675–685, 2013.

BASRA, S. M. A.; IQBAL, Z.; UR- REHMAN, K.; UR REHMAN, H.; EJAZ, M.F. Time course changes in pH, electrical conductivity and heavy metals (Pb, Cr) of wastewater using *Moringa oleifera* Lam. Seed and Alum, a comparative evaluation. **Journal of Applied Research and Technology**, v. 12, p. 560-567, 2014.

BASU, M.; GUHA, A. K.; RAY, L. Biosorptive removal of lead by lentil husk. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p. 1088–1095, 2015.

BELLO, O. S.; ADEGOKE, K. A.; AKINYUNNI, O. O. Preparation and characterization of a novel adsorbent from *Moringa oleifera* leaf. **Appl Water Sci**, p. 1-11, 2015.

BENNETT, R. N.; MELLON, F. A.; FOIDL, N.; PRATT, J. H; DUPONT, M. S.; PERKINS, I.; KROOM, P. A. Profiling Glucosinolates and phenolics in vegetative and reproductive tissues of the multi-purpose trees *Moringa oleifera* L. (Horseradish Tree) and *Moringa stenopetala* L. **I. J. Agric. Food Chem.**, v.51, p.3546-3553, 2003.

BHATTI, H. N.; MUMTAZ, B.; HANIF, M. A.; NADEEM, R. Removal of Zn(II) ions from aqueous solution using *Moringa oleifera* Lam. (horseradish tree) biomass. **Process Biochemistry**, v. 42, p. 547–553, 2007.

BHATTI, H. N.; NASIR, A. W.; HANIF, M. A. Efficacy of *Daucus carota* L. waste biomass for the removal of chromium from aqueous solutions. **Desalination**, v. 253, p. 78-87, 2010.

BHATNAGARA, A.; SILLANPÄÄ, M. A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p.493–504, 2011.

BRASIL (2011). "Ministério da Saúde. Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade." Diário Oficial da União.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E.; On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 62, n. 1723, 1940.

COELHO, G.F.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; TARLEY, C. R. T.; CASARIN, J.; NACKE, H.; FRANZISKOWSKI, M. A. Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell *Anacardium occidentale* L. **Ecological Engineering**, v.73, p.514–525, 2014.

CHAKRAVARTY, P.; SARMA, N. S.; SARMA, H. P. Removal of lead (II) from aqueous solution using heartwood of *Areca catechu* powder. **Desalination**, v. 256, p. 16-21, 2010.

CHAND, P.; PAKADE, Y.B. Removal of Pb from Water by Adsorption on Apple Pomace: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics Studies. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-8, 2013.

CHEN, P.; JINSONG, J.H. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: Materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools, **Bioresource Technology**, v.160 p.67–78. 2014.

CHIGONDO, F.; NYAMUNDA, B. C.; SITHOLE, S. C.; GWATIDZO, L. Removal of lead (II) and copper (II) ions from aqueous solution by baobab (*Adonsonia digitata*) fruit shells biomass. **IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)**, v. 5, n. 1, p. 43-50, 2013.

CHUANG, P. H.; LEE, C. W.; CHOU, J. Y.; MARUGAN, M.; SHIEH, B. J.; CHEN, H.M. Antigungal activity of crude extracts and essential oil of *Moringa oleifera* Lam. **Biores. Technol.**, v. 98, p. 232-236, 2007.

CROW, D. R., Principles and applications of electrochemistry. London: Blackie Academic & Professional, 1994, 282p.

DAS, N.; DAS, D. Recovery of rare Earth metals through biosorption: An overview. **Journal of rare Earths**, v. 31, n. 10, p. 933, 2013.

DEPCI, T.; KUL, A.R.; ONAL, Y. Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: study in single- and multi-solute systems. **Chem. Eng. J.**, p. 224–236, 2012.

DENG, L.; ZHANG, Y.; QIN, J.; WANG, X.; ZHU, X. Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora albidia*. *Minerals Engineering*, v. 22, p. 372-377, 2009.

EPA: Environmental Protection Agency. National Primary Drinking Water Regulations. Washington, 2002.

ERCAN, Ö.; AYDIN, A. Removal of mercury, antimony, cadmium and lead from aqueous solution using 1,3,5-trithiane as an adsorbent. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 24, n. 5, p. 865–872, 2013.

ERDEM, M.; UCAR, S.; KARAGÖZ, S.; TAY, T. Removal of Lead (II) Ions from aqueous solutions onto activated carbon derived from waste biomass. **The Scientific World Journal**, v. 2013, p. 1-7, 2013.

EZHILARASI, M.; VEERASEKAR, N. Water treatment using *Moringa Oleifera* seeds and kernels in stream water. **International Journal of Research in Engineering and Technology**, v. 3, 495-505, 2014.

FARAG, S.; KARREM, S. S. A. A. Different natural biomasses for lead cation removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, p. 263-267, 2009.

FAROOQ, U.; KHAN, M. A.; ATHAR, M.; KOZINSKI, J. A. Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (*Triticum aestivum*) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 2, p. 400–410, 2011.

FENG, N.; GUO, X.; FENG, N.; GUO, X., LIANG, S. Adsorption study of cooper (II) chemically modified orange peel. **J. Hazard Mater**, v.164, p.1286-1292, 2009.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified Orange peel. **J. Hazard Mater**, v.185, p.49-54, 2011.

FENG, N., GUO, X. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper, lead and zinc by modified orange peel. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, v. 22, p. 1224-1231, 2012.

FOLKARD, G.K., SUTHERLAND, J.P. Development of a naturally derived coagulant for water and wastewater treatment. *Water Supp.* v. 2, n. 5–6, p. 89–94, 2002.

FU, F.; WANG, Q.; Removal of heavy metal ions from wastewaters: **A review. Journal of Environmental Management**; v. 92; p. 407- 418; 2011.

FREUNDLICH, H. Adsorption in solution. **Phys. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361–1368, 1906.

GAUTAM, R. K.; MUDHOO, A.; LOFRANO, G.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2 p.239–259, 2014.

GOLDBERG, S.; DAVIS, J. A.; HEM, J. D. The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides. In *Environmental chemistry of aluminum*, p. 271-331, 1996.

GONÇALVES JR. A. C.; SELZLEIN, C.; NACKE, H. Uso de biomassa seca de aguapé (*Eichornia crassipes*) visando à remoção de metais pesados de soluções contaminadas. *Acta Scientiarum. Technology*, v.31, p.103-108, 2009.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J.P.; MARTELLI, P.B.; GORGULHO, H.F.; “Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino”. **Química Nova**, v.29, p. 1226-1232, 2006.

GUNDOGDU, A.; OZDES, D.; DURAN, C.; BULUT, V. N.; SOYLAK, M.; SENTURK, H. B. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia Ten.*). **Chemical Engineering Journal**, v. 153, p. 62-69, 2009.

HAN, R.; ZHANG, L.; SONG, C.; ZHANG, M.; ZHU, H.; ZHANG, L. Characterization of modified wheat straw, kinetic and equilibrium study about copper ion and methylene blue adsorption in batch mode. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, p. 1140–1149, 2010.

HINES, A. L.; MADDOX, R. N. Mass transfer: Fundamentals and applications. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1985, 542 p.

HO, Y. S.; WASE, D. A. J.; FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. **Environmental Technology**, v. 17, p. 71-77, 1996.

HUAN, P. C.; CHUNG, C. C. Adsorption of copper(II), cadmium(II), nickel(II) and lead(II) from aqueous solution using biosorbents. **Adsorption**, v. 18, p. 395–401, 2012.

HUANG, W.; LIU, Z. M. Biosorption of Cd(II)/Pb(II) from aqueous solution by biosurfactant-producing bacteria: Isotherm kinetic characteristic and mechanism studies. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, p.113– 119, 2013.

ISABEL, V.; NURIA, F.; MARIA, M.; NURIA, M.; JORDI, P.; JOAN, S. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalk wastes. **Water Res.**, v. 38, 992–1002, 2004.

ISSABAYEVA, G.; AROUA, M. K.; SULAIMAN, N. M. N. Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 2350-2355, 2006.

JALALI, M.; ABOULGHAZI, F. Sunflower stalk, an agricultural waste, as an adsorbent for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions. **J Mater Cycles Waste Manag**, v. 15, p. 548–555, 2013.

JAVADIAN, H.; AHMADI, M.; GHIASVAND, M.; KAHRIZI, S.; KATAL, R. Removal of Cr(VI) by modified brown algae *Sargassum bevanom* from aqueous solution and industrial wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 44, p. 977-989, 2013.

JÚNIOR GONÇALVES, A. C.; MENEGHEL, A. P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D. C.; COELHO, G. F. Applicability of *Moringa Oleifera* Lam. pie as na adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.17, p. 94-99, 2013.

KANAWADE, S. M.; GAIKWAD, R. W. Lead Ion removal from Industrial effluent by using Biomaterials as an Adsorbent. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 2, n. 3, p. 196-198, 2011.

KARAGOZ, S.; TRAY, T.; UCAR, S.; ERDEM, M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. **Bioresour. Technol.**, v. 99, p. 6214–6222, 2008.

KAWO, A.H.; ABDULLAHI, B.A.; GAIYA, Z.A.; HALILU, A.; DABAI, M.; DAKARE, M.A. Preliminary phytochemical screening, proximate and elemental composition of moringa oleifera lam seed powder. *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, v. 2, n. 1, p. 96 – 100, 2009.

KELLEHER, B. P.; CALLAGHAN, M. N.; LEAHY, M. J.; DWYER, T. F.; LEAHY, J. J. The use of fly ash from the combustion of poultry litter for the adsorption of chromium(III) from aqueous solution. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 1212–1218, 2002.

KEER WE, SILVA AR. “Moringa: uma nova hortaliça para o Brasil”. Uberlândia: UFU/DIRIU, 1999.

KONG, W.; REN, J.; WANG, S.; CHEN, Q. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Acrylic - modified Sugarcane Bagasse-based Adsorbents: Equilibrium and Kinetic Studies. *BioResources*, v.9, n. 2, p. 3184-3196, 2014.

KULKARNI, S. J.; KAWARE, DR. J. P. Adsorption for Cadmium Removal from Effluent- A Review. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR)* v. 2, p.1840-1844, 2013.

KUMAR, D.; GAUR, J. P. Metal biosorption by two cyanobacterial mats in relation to pH, biomass, concentration, pretreatment and reuse. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2529- 2535, 2011.

KUMARI, P.; SHARMA, P.; SRIVASTAVA, S.; SRIVASTAVA, M. M. Biosorption studies on shelled Moringa oleifera Lamarck seed powder: Removal and recovery of arsenic from aqueous system. *International Journal of Mineral Processing*, v. 78, p. 131-139, 2006.

LAGERGREN, S. On the theory of so-called adsorption dissolved substances. *Handlingar Band.* v. 24, p. 1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LASHEEN, M. R.; AMMAR, N. S.; IBRAHIM, H. S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, v. 14, p. 202-210, 2012.

LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. Application of orange peel xanthate for the adsorption of Pb²⁺ from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 425–429, 2009.

LIAO, S. W.; LIN, C. I.; WANG, L. H. Kinetic study on lead (II) ion removal by adsorption onto peanut hull ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, p. 166–172, 2011.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. McGraw- Hill Chemical Engineering Series, 1985, 960 p.

MAHMOODI N, M.; HAYATI, B.; ARAMI, M.; LAN, C.; “Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”. **Desalination**, v. 268, p.117–125, 2012.

MALATHI, S.; KRISHNAVENI, N.; SUDHA, R. Adsorptive removal of lead(II) from an aqueous solution by chemically modified cottonseed cake. **Res Chem Intermed**, p. 1-18, 2015.

MANNHEIMER, W. A. Microscopia de materiais: uma introdução. Edição da Sociedade Brasileira de Microscopia. Editora e-papers, 2002.

MARTÍN, J. S.; GHEBREMICHAEL, K.; HEREDIA, J. B. Comparison of single-step and two-step purified coagulants from *Moringa oleifera* seed for turbidity and DOC removal. **Bioresource Technology**, v.101, p. 6259- 6261, 2010.

MEGAT, J. Moringa oleifera seeds as a flocculant in waste sludge treatment. **Int. J. Environ. Stud.** v. 58, p. 185–195, 2001.

MENEGHEL, A. P.; JR GONÇALVES, A. C.; STREY, L.; RUBIO, F.; SCHWANTES, D.; CASARIN, J. Biosorption and removal of chromium from water by using moringa seed cake (*Moringa oleifera* Lam.). **Química Nova**, v. 36, n. 8, 1104-1110, 2013.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . **Quim. Nova**, Vol. 33, No. 6, 1279-1284, 2010.

MOMČILOVIĆ, M.; PURENOVIĆ, M.; BOJIĆ, A.; ZARUBICA, A.; RANĐELOVIĆ, M. Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. **Desalination**, v. 276, p. 53–59, 2011.

MONTANHER, S. F.; OLIVEIRA, E. A.; ROLLEMBERG, M. C. Utilization of Agro-residues in the metal ions removal from aqueous solutions. In: Lewinsky, A. A. (Ed.)

Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis. Nova York: Nova Science Publishers, 2007, p. 51-78.

MUYIBI, S. A.; OKUOFU, C. A. "Coagulation of low turbidity surface water with *Moringa oleifera* seeds". **International Journal of Environmental Studies**. v. 48, p. 263-273, 1995.

NADEEM, M.; MAHMOODA, A.; SHAHID, S. A.; SHAH, S. S.; KHALID, A. M.; MCKAYE, G. Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, n. 3, p. 604-13, 2006.

NASSAR, M. M.; MAGDY, Y. H.; Removal of Different Basic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption on Palm-Fruit Bunch Particles. **Chem. Eng. Journal**, v. 66, p. 223- 226, 1997.

NORDINE, N.; EL BAHRI, E.; SEHIL, H.; FERTOOUT, R. I.; RAIS, Z.; BENGHAREZ, Z. Lead removal kinetics from synthetic effluents using Algerian pine, beech and fir sawdust's: optimization and adsorption mechanism. **Appl Water Sci**. p. 1-10, 2014.

OBUSENG, V.; NAREETSILE, F.; KWAAMBWA, H. M. A study of the removal of heavy metals from aqueous solutions by *Moringa oleifera* seeds and amine-based ligand 1,4 bis [N,N-bis(2-picoyl)amino]butane. **Analytica Chimica Acta**, v. 730, p. 87-92, 2012.

OLIVEIRA, J. A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de aguapé e salvínia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v.13, p.329-341, 2001.

OLIVEIRA, E. A.; MONTANHER, S. F.; ANDRADE, A. D.; NÓBREGA, J. A.; ROLLEMBERG, M. C.; **Process Biochem.**, v. 40, 3485 p., 2005.

OLIVEIRA, F. D.; PAULA, J. H.; FREITAS, O. M.; FIGUEIREDO, S. A. Copper and lead removal by peanut hulls: Equilibrium and Kinetic studies. **Desalination**, v. 248, p. 931-940, 2009.

PAN, J.; GUAN, B. Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution on activated sludge modified by cetyltrimethylammonium bromide. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 341-346, 2010.

PRITCHARD, M.; CRAVEN, T.; MKANDAWIRE, T.; EDMONDSON, A. S.; NEILL, J. G. A comparison between *Moringa oleifera* and chemical coagulants in the purification of drinking water – An alternative sustainable solution for developing countries, **Physics and Chemistry of the Earth**, v.35 p.798–805, 2010.

RAJ, K. R.; KARDAM, A.; ARORA, J. K.; SRIVASTAVA, M. M.; SRIVASTAVA, S. Neural Network modeling for Ni(II) removal from aqueous system using shelled *Moringa* seed powder as an agricultural waste. **J. Water Resource and Protection**, v.2, p.331-338, 2010.

RAMALHO, R. S. Introduction to wastewater treatment processes. New York: 1977, 705p.

RASHED, M. N. Fruit stones from industrial waste for the removal of lead ions from polluted water. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 119, p. 31-41, 2006.

RAO, R.A.K., REHMAN, F. Adsorption studies on fruits of Gular (*Ficus glomerata*): removal of Cr(VI) from synthetic wastewater. **J. Hazard. Mater.**, v. 181, p. 405–412, 2010.

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. “The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation”.University of Illinois; Chicago, 2004.

REDDY, D. H. K.; HARINATH, Y.; SESHIAIAH, K.; REDDY, A. V. R. Biosorption of Pb (II) from aqueous solutions using chemically modified *moringa oleifera* tree leaves. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 626-634, 2010.

REDDY, D. H. K.; SESHIAIAH, K.; REDDY, A.V. R.; RAO, M.M.; WANG, M.C. Biosorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p. 831–838, 2010.

REDDY, D. H. K.; RAMANA, D. K. V.; SESHIAIAH, K.; REDDY, A. V. R. Biosorption of Ni (II) from aqueous phase by *Moringa oleifera* bark, a low cost biosorbent. **Desalination**, v. 268, p. 150-157, 2011.

REDDY, D. H. K.; SESHIAIAH, K.; REDDY, A. V. R.; LEE, S. M. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 1077-1086, 2012.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York: 1984, 433p.

RUTHVEN, D. M.; Encyclopedia of Separation Technology, 1, Kirk-Othmer Encyclopedia, 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, 1997.

SANTANA, C. R.; PEREIRA, F. P.; ARAÚJO, N. A.; CAVALCANTI, E. B.; SILVA, G. F. Caracterização físico-química da moringa (*Moringa oleifera* Lam). Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais, Campina Grande, v.12, n.1, p.55-60, 2010.

SINGH, K. K.; TALAT, M.; HASAN, S. H. Removal of lead from aqueous solutions by agricultural waste maize bran. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 2124-2130, 2006.

SINGHA, B.; DAS, S. K. Removal of Pb (II) ions from aqueous solution and industrial effluent using natural biosorbents. **Environ Sci Pollut Res.**, v. 19, p. 2212–2226, 2012.

SMITH, B. C. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Copyrighted Material, United States of America, Second edition, 2011.

SONG, C.; WU, S.; CHENG, M.; TAO, P.; SHAO, M. AND GAO, G. Adsorption Studies of Coconut Shell Carbons Prepared by KOH Activation for Removal of Lead(II) From Aqueous Solutions. **Sustainability**, v. 6, p. 86-98, 2014.

SUMATHI, T.; ALAGUMUTHU, G. Adsorption studies for arsenic removal using activated *Moringa Oleifera*. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2014, 2014.

SUMITHRA, C.; KARTHIKEYAN, S. Removal of dyes from aqueous solution using low cost activated carbons derived from *Moringa Oleifera* Fruit shell waste. **J. Environ. Nanotechnol.**, v. 3, n. 2, p. 30-42, 2014.

SCHMAL, M. Cinética e reatores: aplicação na engenharia química. Engenho de Dentro: Synergia, 2010, 572 p.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro, Synergia editor, 2011.

SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M.M.; SRIVASTAVA, S. Removal of cadmium from aqueous system by shelled *Moringa oleifera* Lam. Seed powder. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 299-305, 2006.

SHARMA, P.; KUMARI, P.; SRIVASTAVA, M. M.; SRIVASTAVA, S. Ternary biosorption studies of Cd(II), Cr(III) and Ni(II) on shelled *Moringa oleifera* seeds. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 474-477, 2007.

SHARMA, P. Removal of Cd(II) and (Pb) from aqueous environment using *Moringa Oleifera* seeds as biosorbent: A low cost and ecofriendly technique for water purification. **Trans. Indian Inns. Met.**, v. 61, n. 2-3, p. 107-110, 2008.

TAGLIAFERRO, T. V.; PEREIRA, P. H. F.; RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. **Quim. Nova**, v. 34, n. 1, p. 101-105, 2011.

TAHA, G. M.; ARIFIEN, A.E.; EL-NAHAS, S. Removal efficiency of potato peels as a new biosorbent material for uptake of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) from the aqueous solutions. **J. Solid Waste Technol. Manage**, v.37, p. 128-140, 2011.

TAN, G.; YUAN, H.; LIU, Y.; XIAO, D. Removal of lead from aqueous solution with native and chemically modified corncobs. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 740-745, 2010.

TASAR, S.; KAYA, F.; OZER, A. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1018–1026, 2014.

VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals, Boca Raton, Flórida: CRC Press, 1990. 396 p.

VOLESKY B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2, p. 203-16, 2001.

VOLESKY, B. Biosorption and me, **Water res.**, v. 41, p. 4017-4029, 2007.

WEBER, W. J., MORRIS, J. C. J. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering**, v.89, p.31–60, 1963.

World Health Organization. WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva. Switzerland, v. 1 and 2, 1984.

YAHAYA, L. E.; AKINLABI, A. K. Adsorptive removal of lead and zinc ions from aqueous solution using thiolated tea (*camellia sinensis*) seed shell. **Iranica Journal of Energy & Environment**, v. 6, n. 3, p. 181-187, 2015.

ZAFAR, M. N.; ASLAM, I.; NADEEM, R.; MUNIR, S.; RANA, U. A.; KHAN, S. U. Characterization of chemically modified biosorbents from rice bran for biosorption of Ni(II). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 46, p. 82-88, 2014.

ZEVENHOVEN R, KILPINEN P. Control of pollutants in flue gases and fuel gases. Finland: Espoo; 2001.

Apêndices

APÊNDICE A- ANÁLISE DE FTIR APÓS A BIODSORÇÃO

Figura 40- Espectros de FTIR da CST de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção

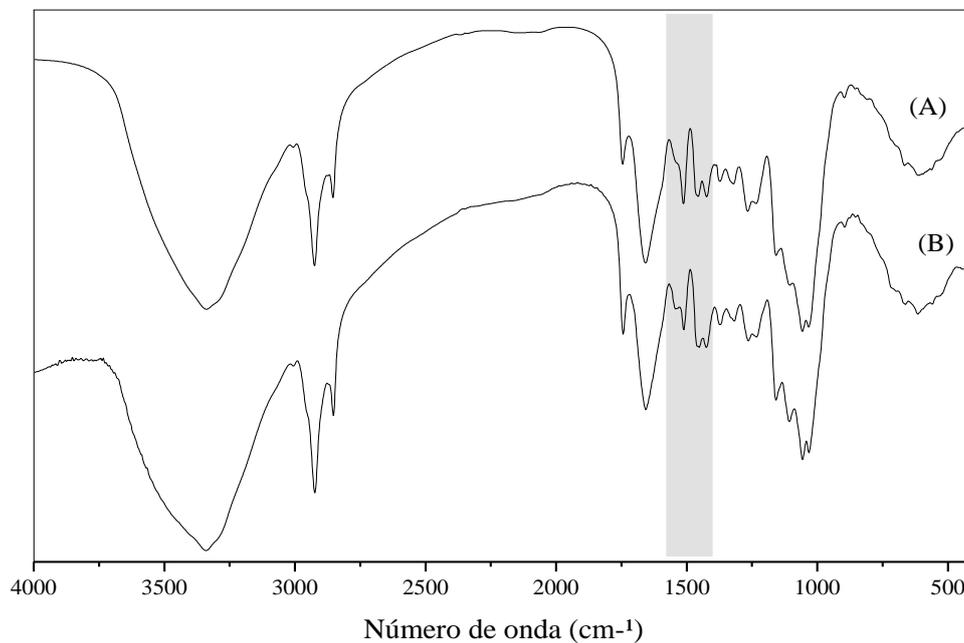


Figura 41- Espectros de FTIR da CTB de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção

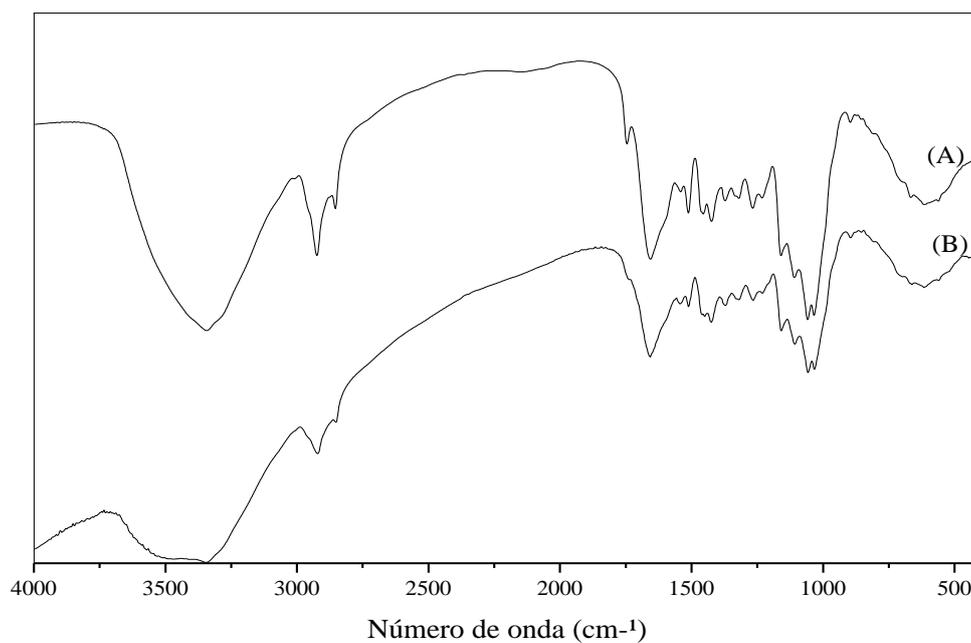


Figura 42- Espectros de FTIR da CTA de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção

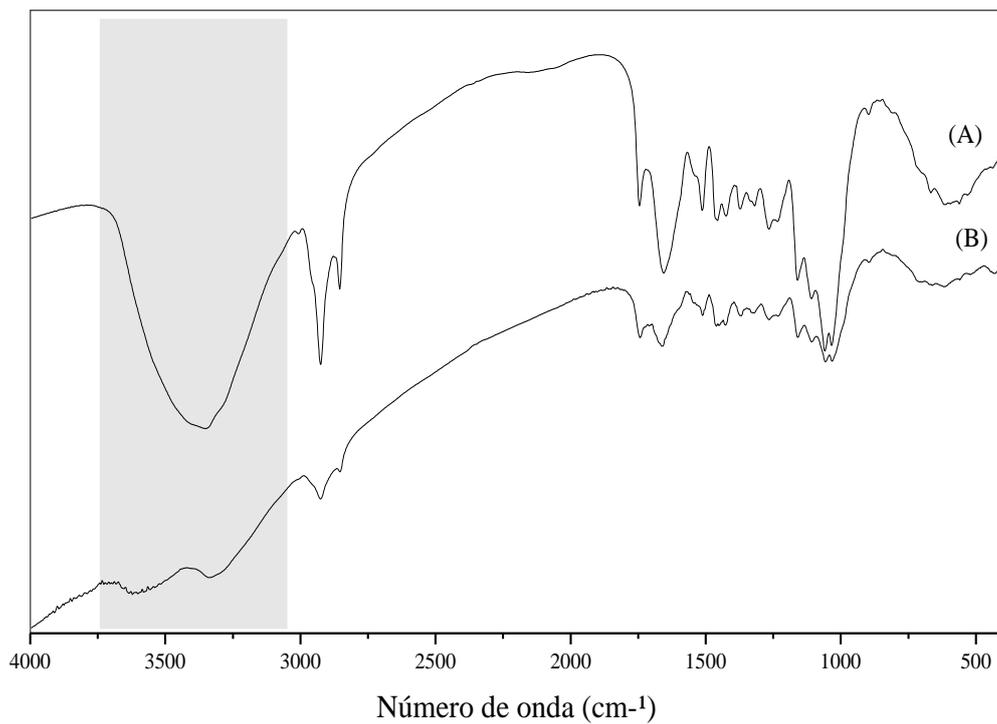


Figura 43- Espectros de FTIR da SST de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção

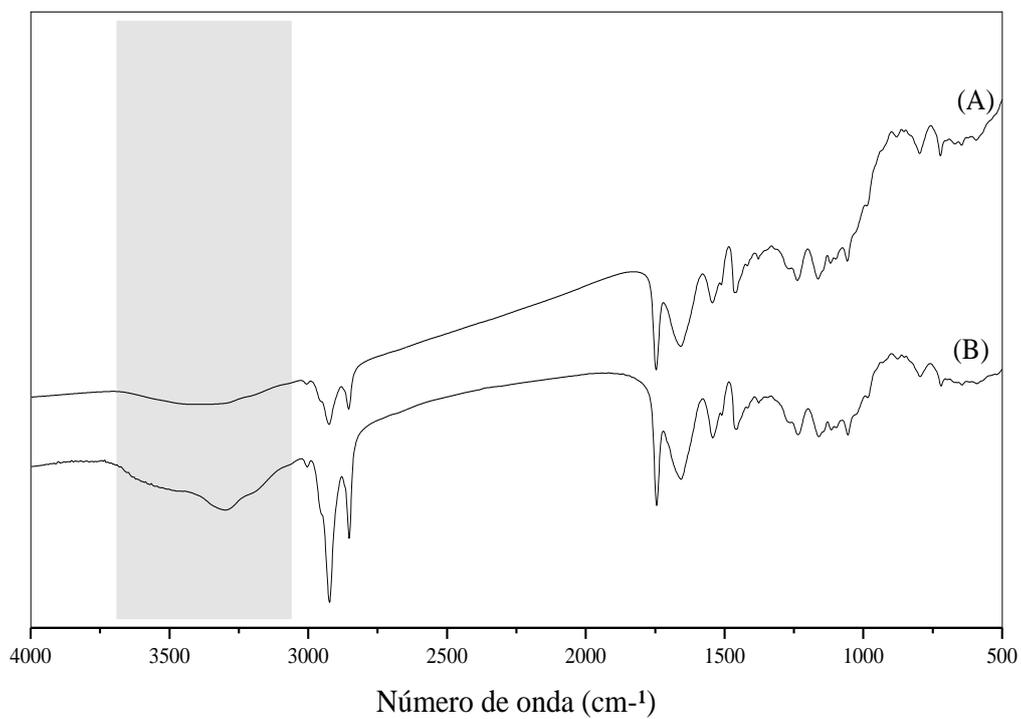


Figura 44- Espectros de FTIR da STB de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção

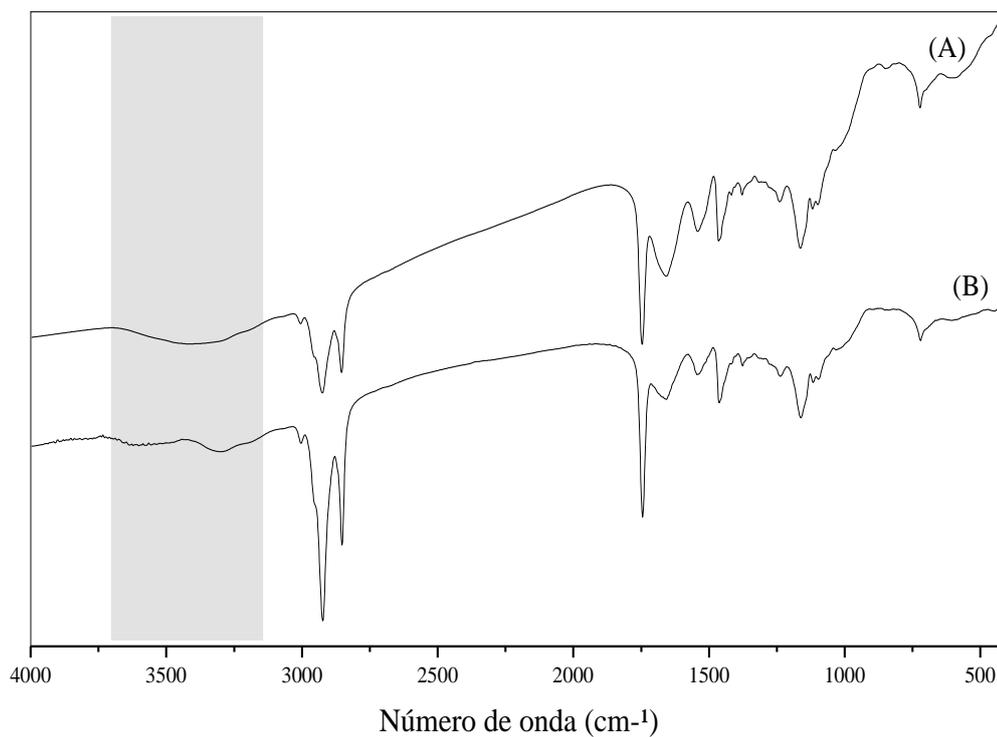


Figura 45- Espectros de FTIR da STA de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção

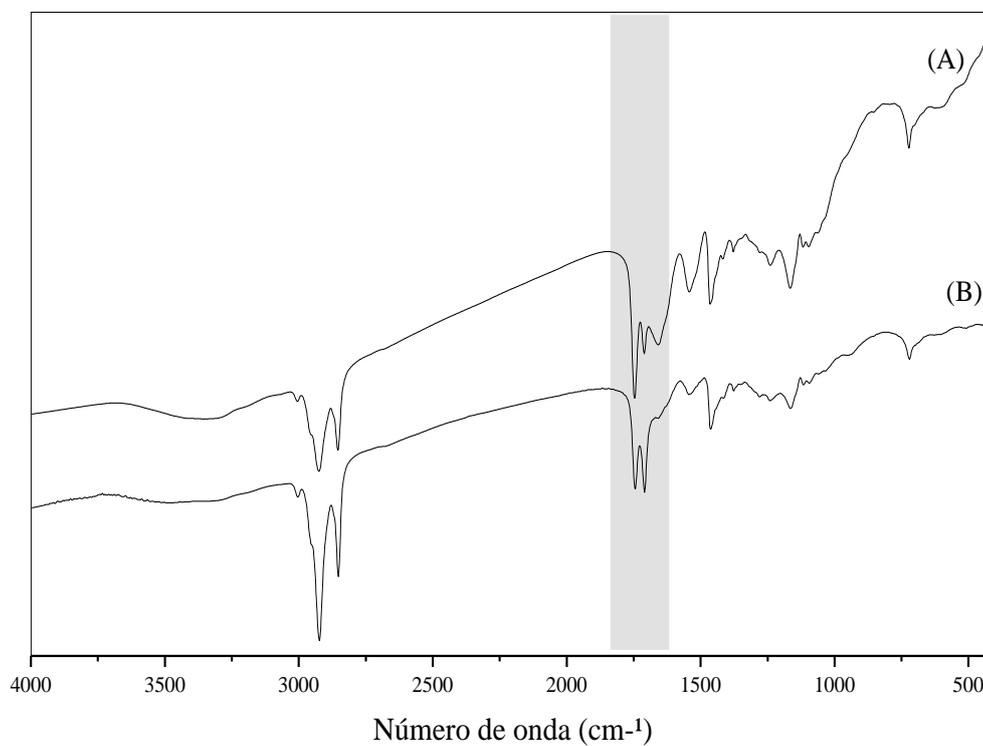


Figura 46- Espectros de FTIR da VST de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção

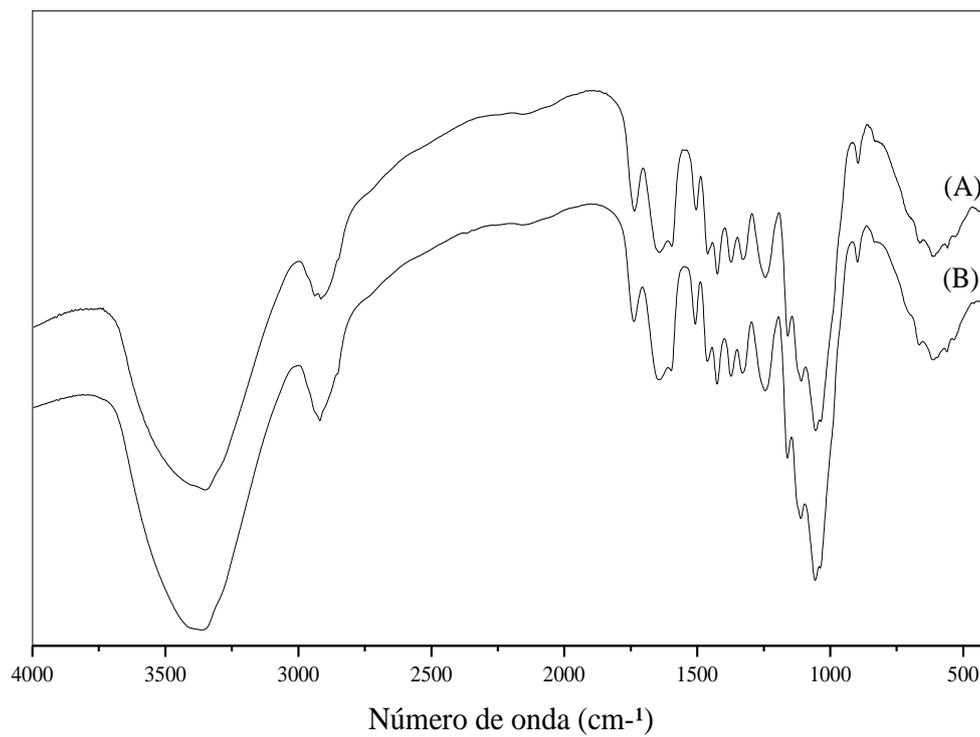


Figura 47- Espectros de FTIR da VTB de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção

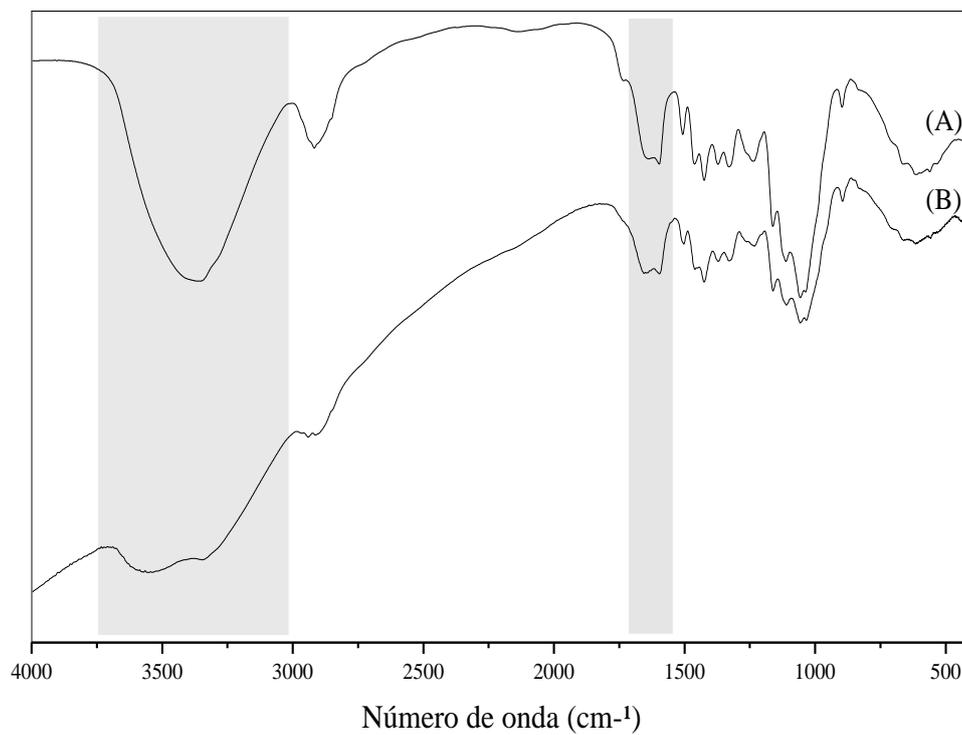
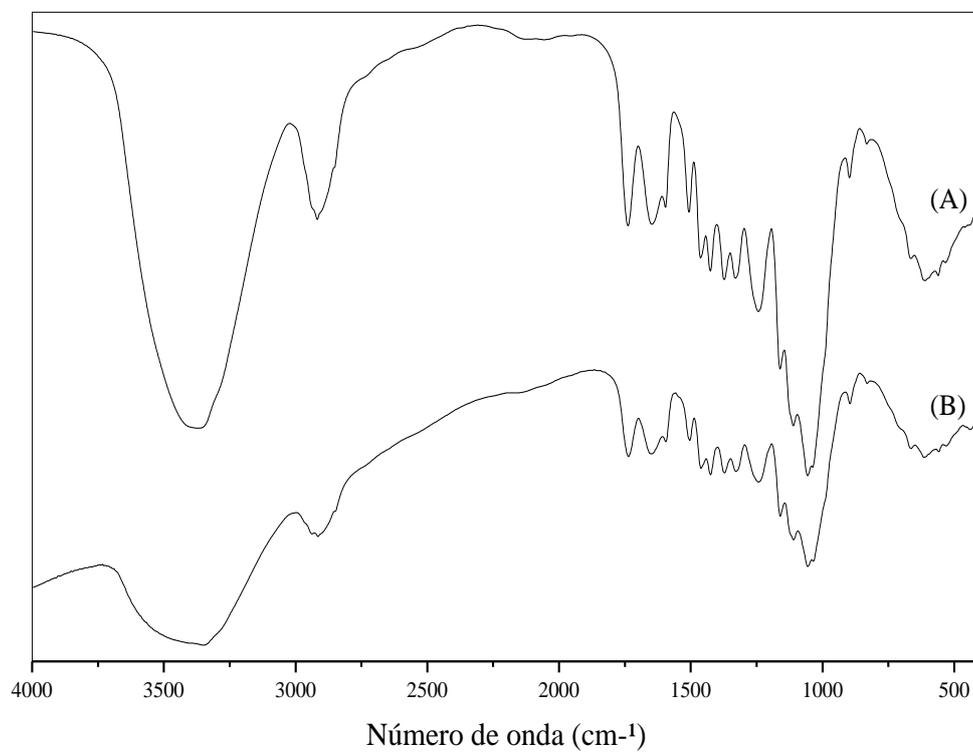


Figura 48- Espectros de FTIR da VTA de moringa- (A) antes da biossorção e (B) depois da biossorção



APÊNDICE B- MODELAGEM CINÉTICA DOS DADOS

Figura 49- Modelagem cinética de biossorção de chumbo por CST de moringa

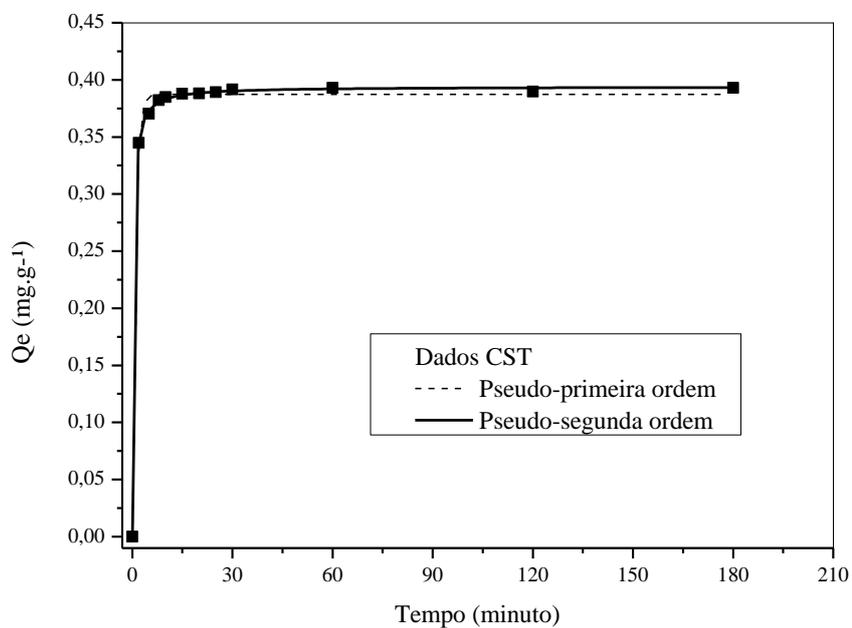


Figura 50- Modelagem cinética de biossorção de chumbo por CTB de moringa

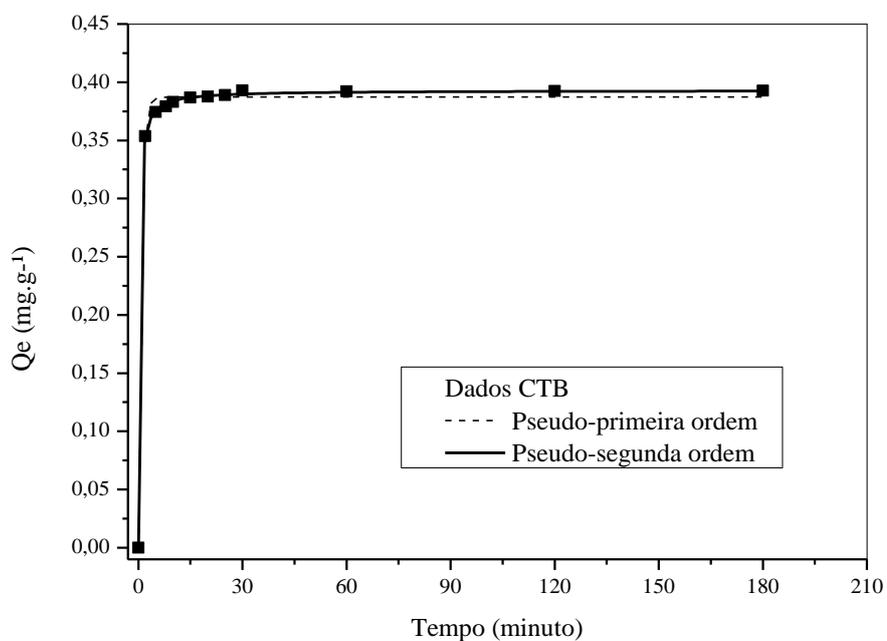


Figura 51- Modelagem cinética de biossorção de chumbo por CTA de moringa

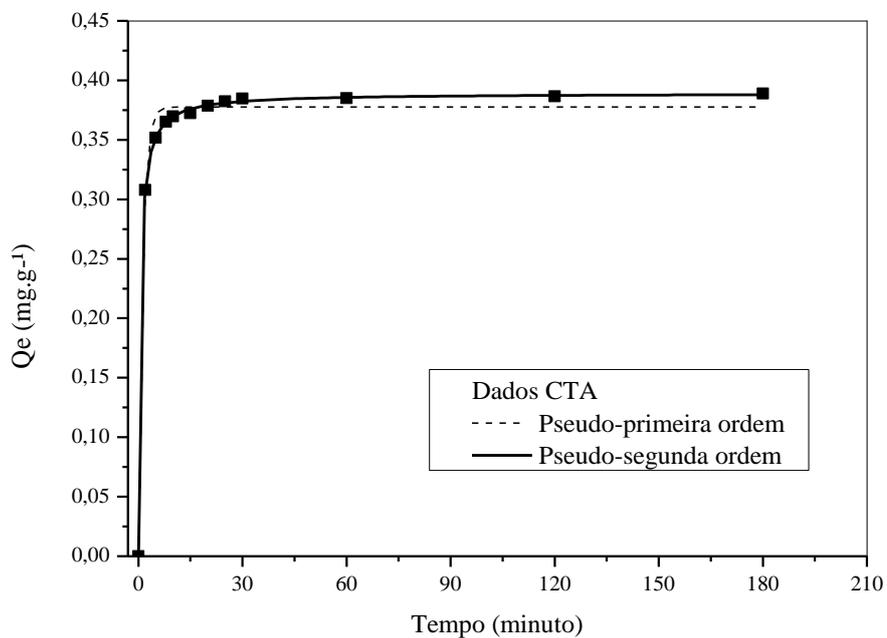


Figura 52- Modelagem cinética de biossorção de chumbo por SST de moringa

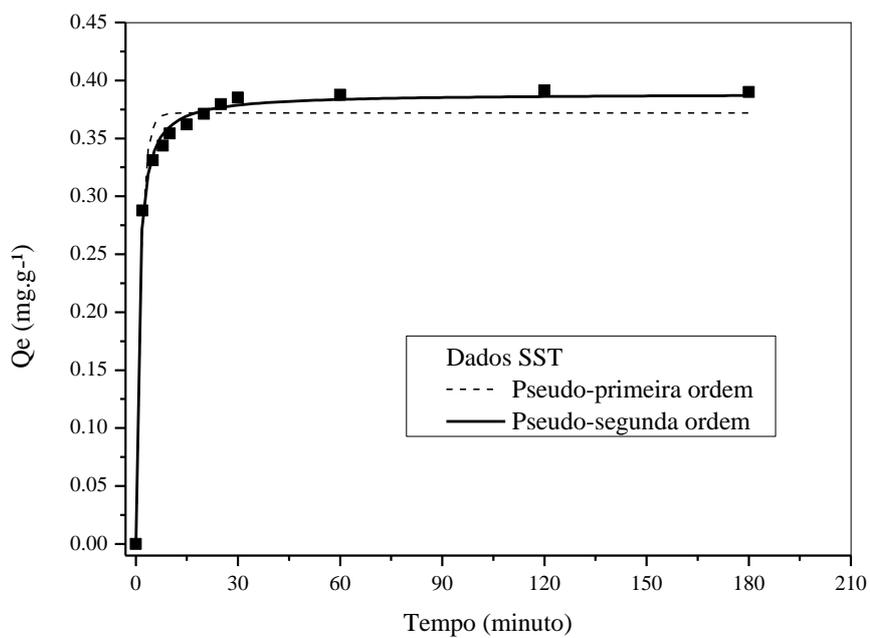


Figura 53- Modelagem cinética de biossorção de chumbo por STB de moringa

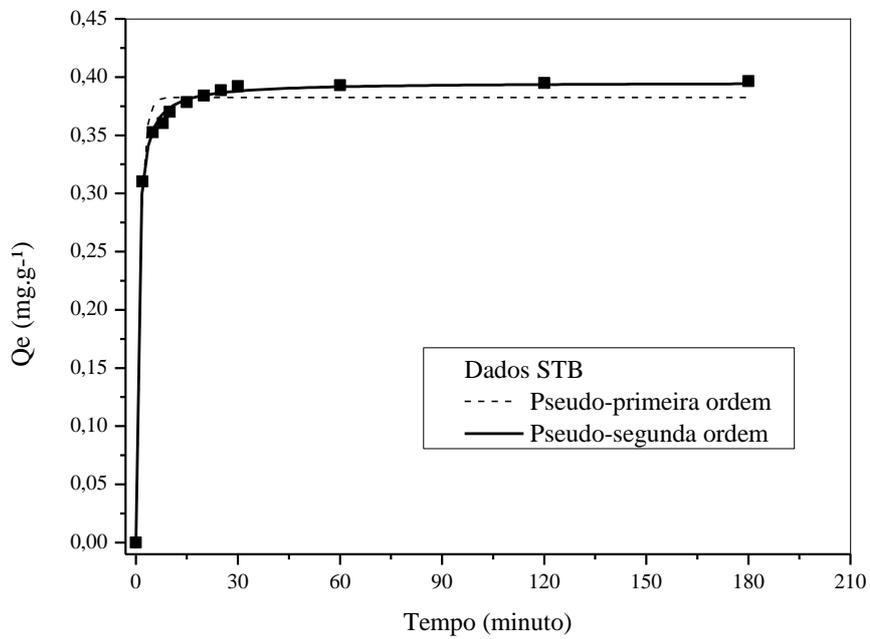


Figura 54- Modelagem cinética de biossorção de chumbo por STA de moringa

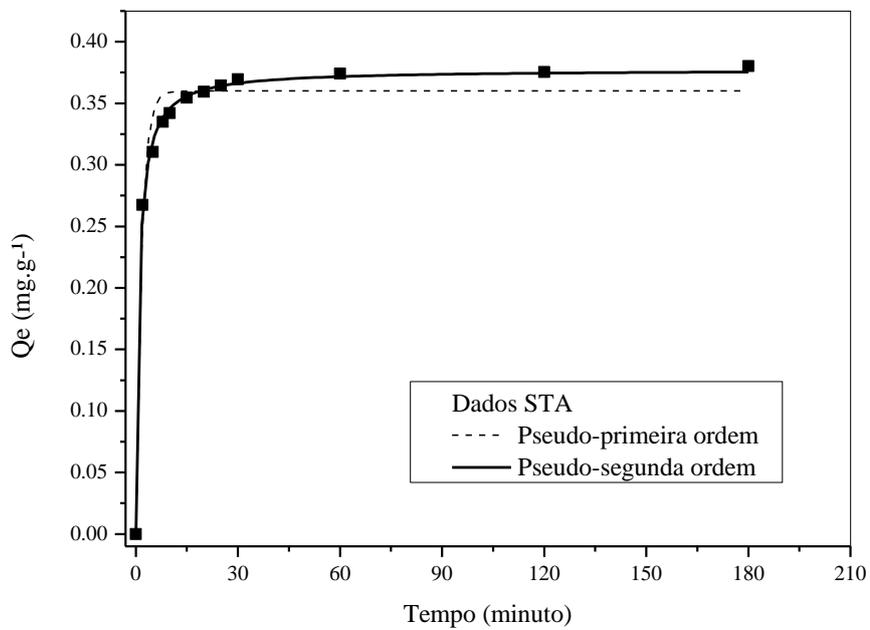


Figura 55- Modelagem cinética de biossorção de chumbo por VST de moringa

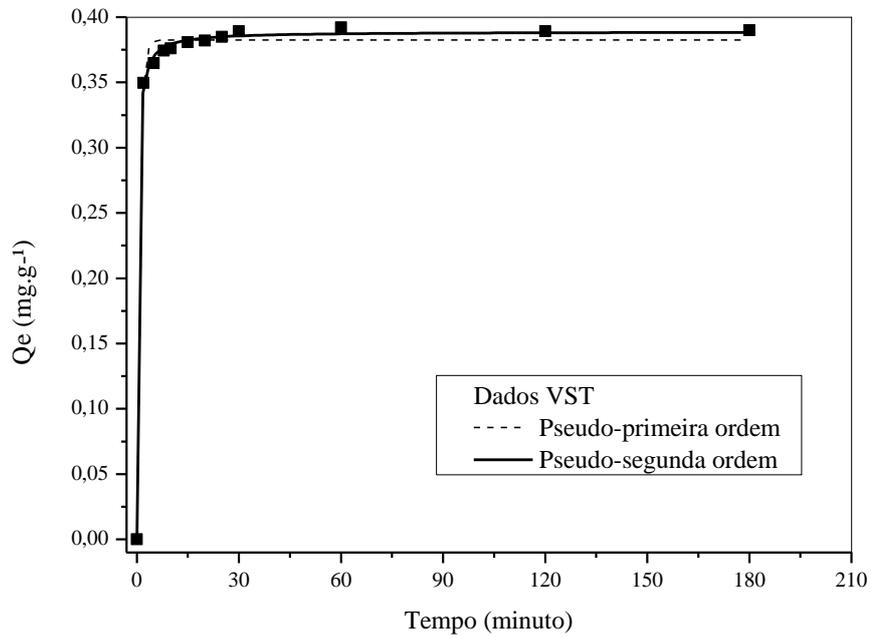


Figura 56- Modelagem cinética de biossorção de chumbo por VTB de moringa

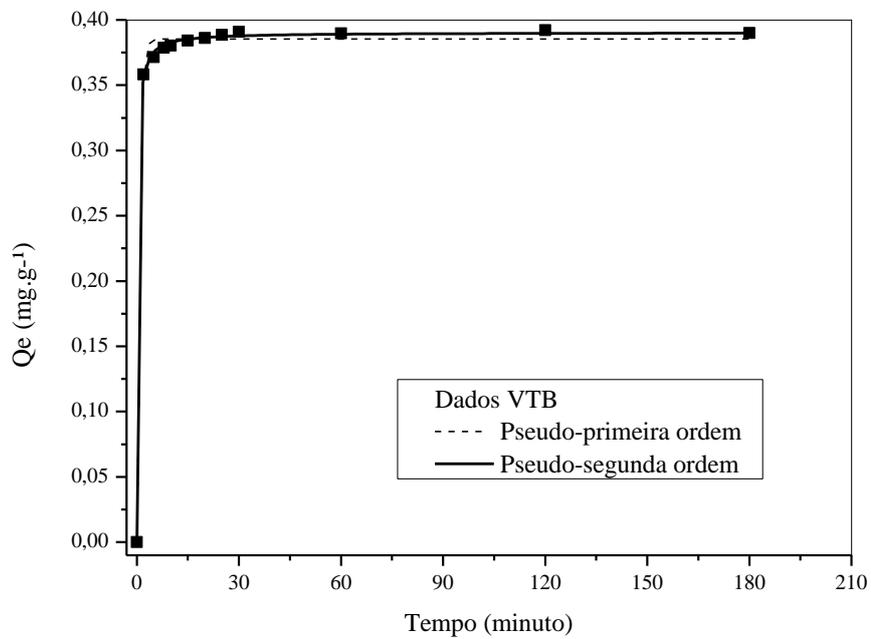
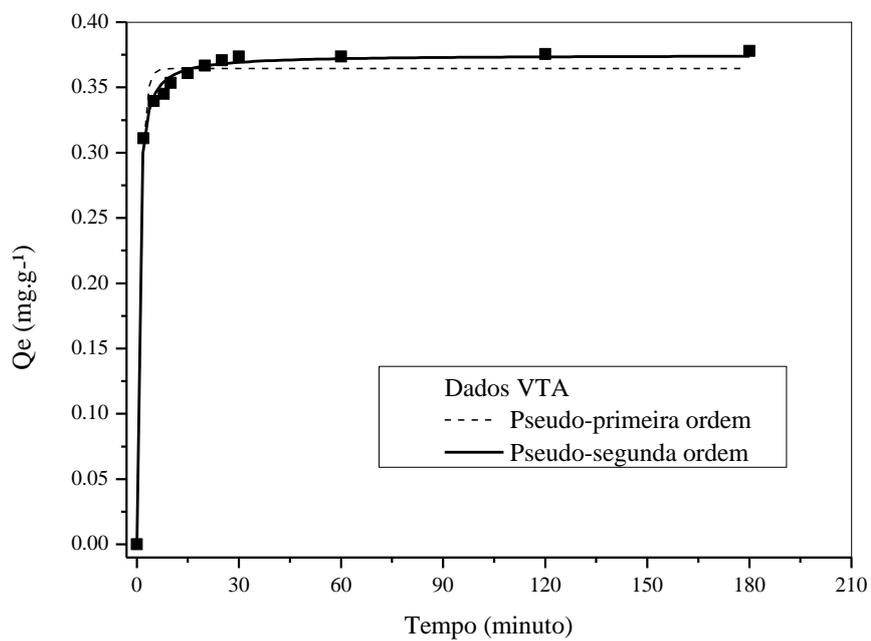


Figura 57- Modelagem cinética de biossorção de chumbo por VTA de moringa



APÊNDICE C- GRÁFICOS UTILIZADOS NA TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Figura 58- CST como biossorvente na remoção de chumbo

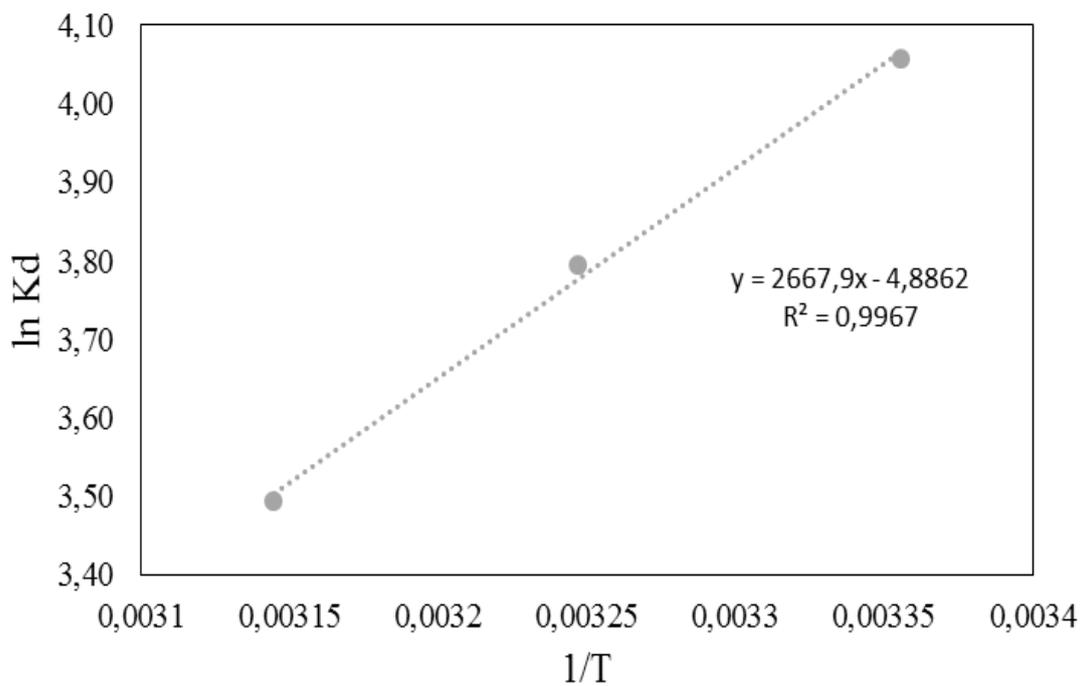


Figura 59- CTB como biossorvente na remoção de chumbo

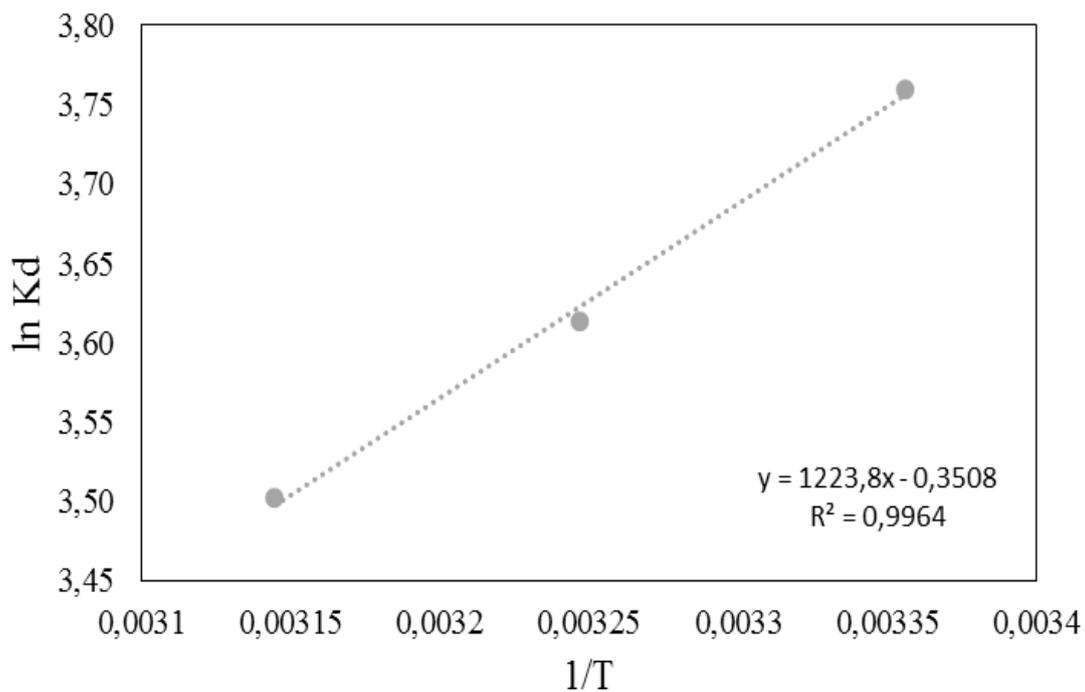


Figura 60- CTA como biossorvente na remoção de chumbo

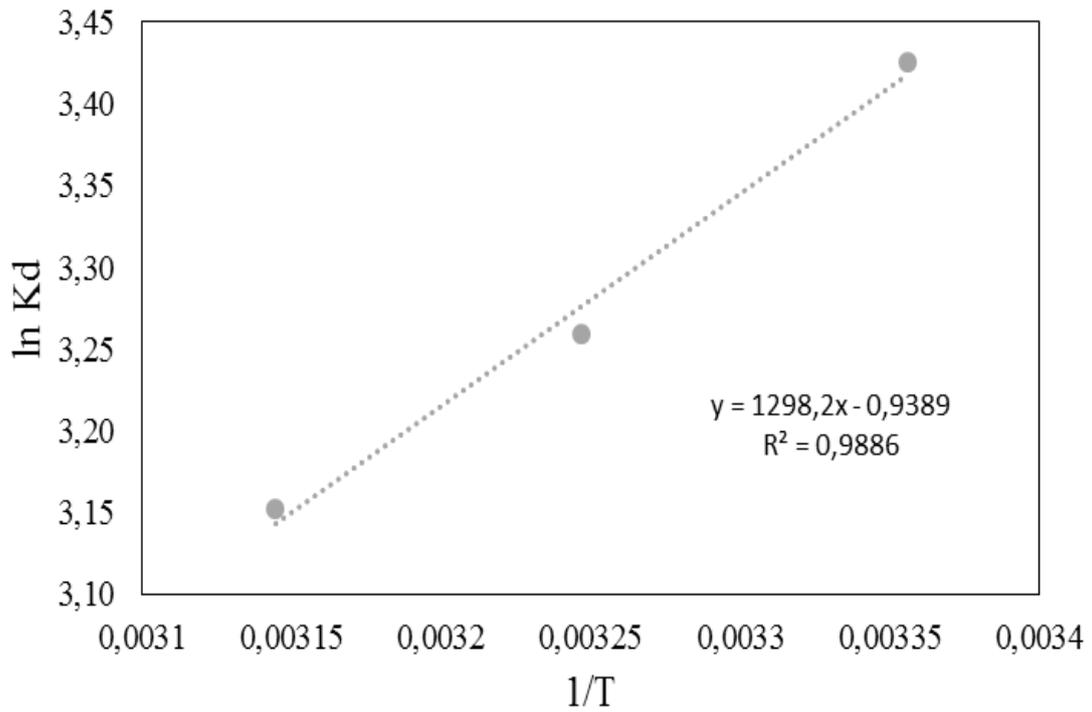


Figura 61- SST como biossorvente na remoção de chumbo

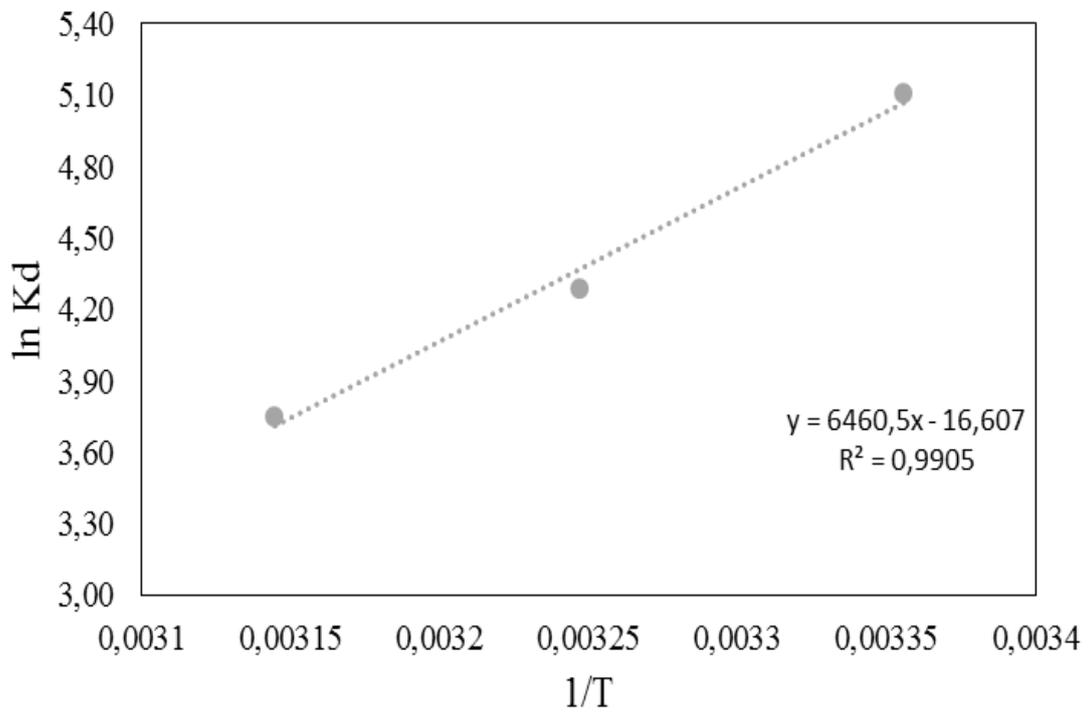


Figura 62- STB como biossorvente na remoção de chumbo

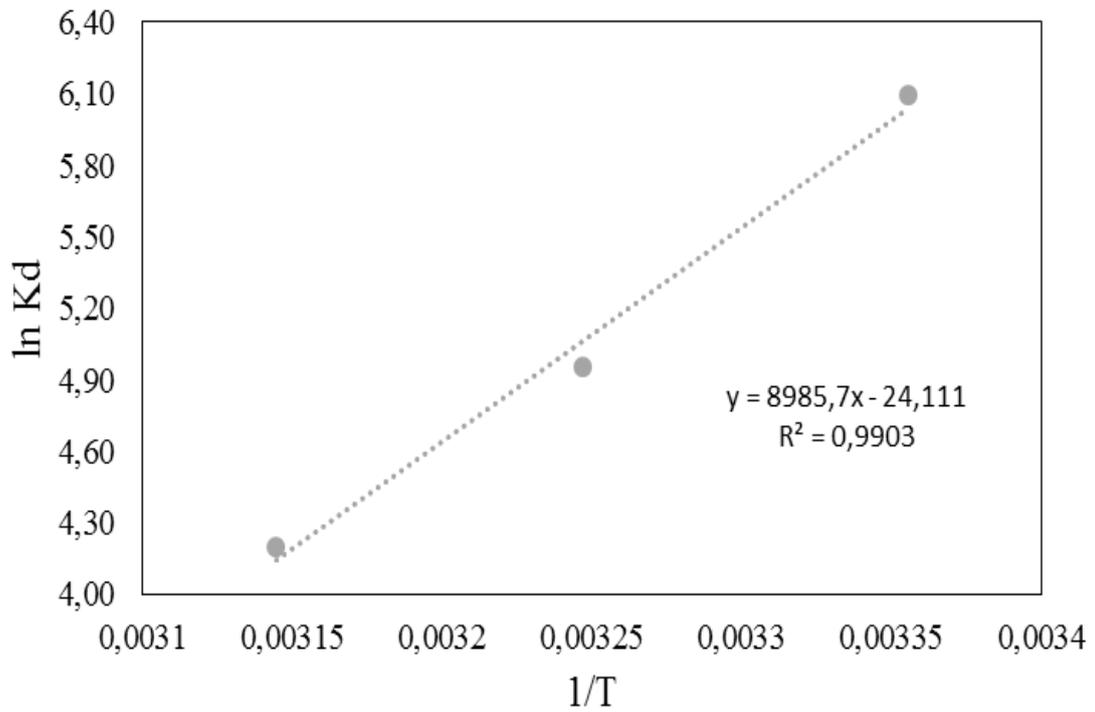


Figura 63- STA como biossorvente na remoção de chumbo

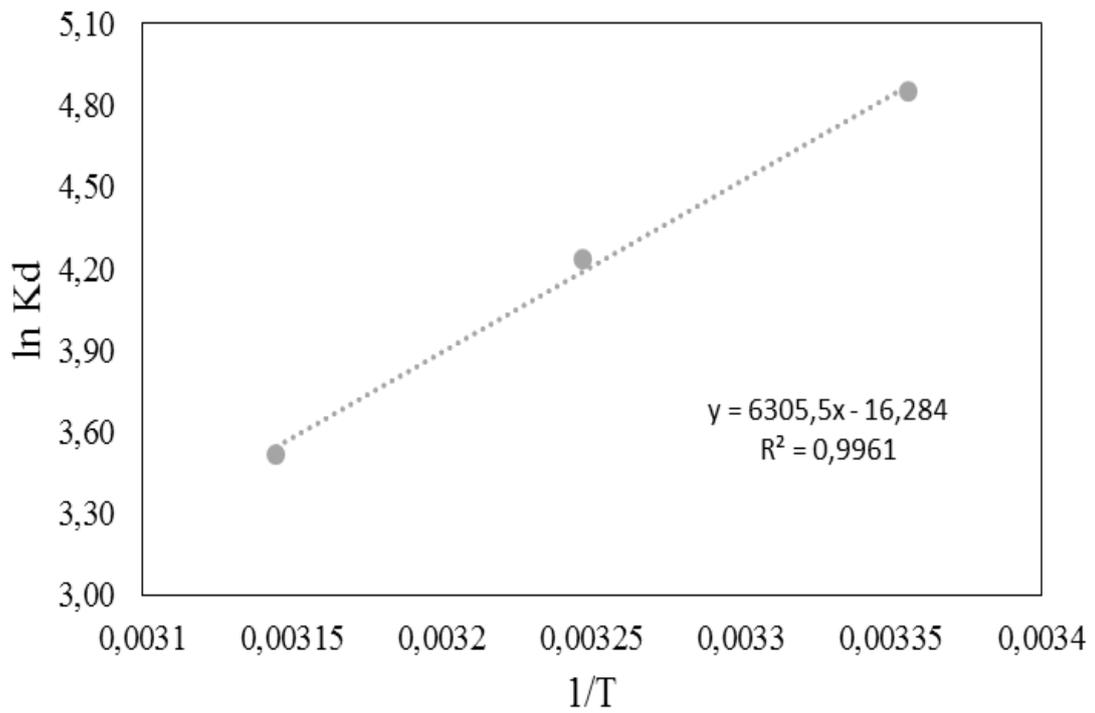


Figura 64- VST como biossorvente na remoção de chumbo

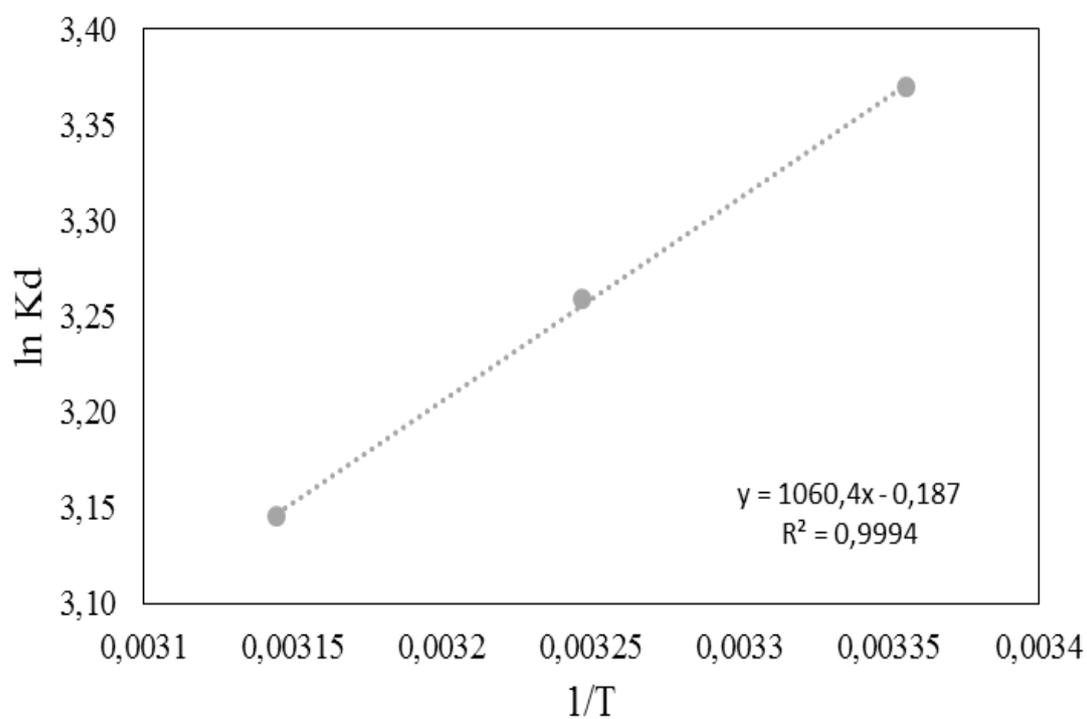


Figura 65- VTB como biossorvente na remoção de chumbo

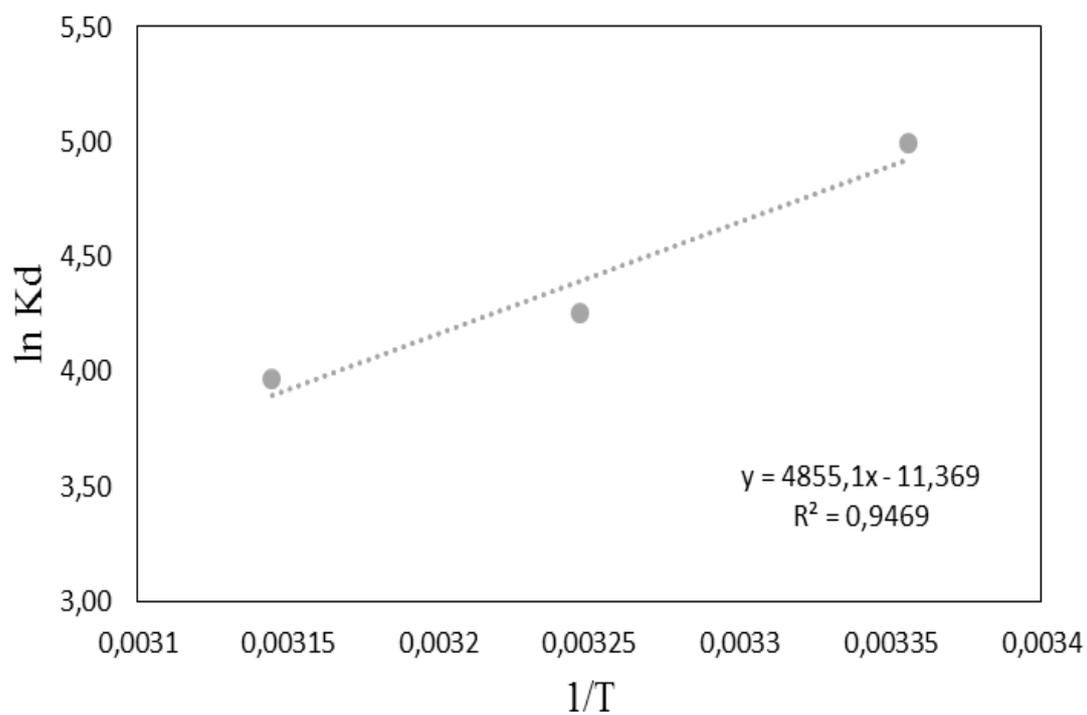


Figura 66- VTA como bioissorvente na remoção de chumbo

